

식물성계면활성제를 사용한 토코페릴아세테이트의 가용화와 유화력에 관한 연구

김인영^{1†} · 배보현²

^{1†}(주)바이오뷰텍 기업부설연구소, 연구총괄대표이사

²(주)바이오뷰텍 기업부설연구소, 연구원

(2020년 8월 6일 접수: 2020년 8월 25일 수정: 2020년 8월 26일 채택)

A Study on the Solubilizing and Emulsifying Action of Tocopheryl Acetate using Plant Surfactant

In-Young Kim^{1†} · Bo-Hyeon Bae²

^{1,2†}*Biobeautech Co., Ltd., Research and Development Center*

^{1,2†}710, Mega-dong, SKn-TechnoPark, 124 Sagimakgol-ro, Jungwon-gu, Seongnam-City,
Gyeonggi-do, 13207, Republic of Korea

(Received August 6, 2020; Revised August 25, 2020; Accepted August 26, 2020)

요 약 : 이 연구는 식물성 계면활성제를 사용하여 토코페릴아세테이트의 가용화와 유화력에 관한 연구이다. 고순도의 폴리글리세릴-10이소스테아레이트와 폴리글리세릴-10올리이트를 혼합하여 우수한 가용화력과 유화력을 가진 식물성계면활성제를 합성하였다. 이 혼합원료의 이름을 Solubil EWG-1100으로 칭하였다. 이 원료의 외관은 옅은 노란색의 페이스트, 고유의 냄새를 가지고 있었고, 비중은 1.12, 산가는 0.085이었다. 이 계면활성제의 HLB값은 평균값=15.18로 Griffin식을 통하여 계산하였다. 이 계면활성제가 토코페릴아세테이트를 가용화하는 거동을 메커니즘적으로 검증하였다. 가용화의 성능은 유관으로 평가하는 방법과 UV분광광도계로 650 nm에서 투과도 측정을 통하여 투명도를 평가하였다. 이 결과 3%의 에탄올을 보조용매로 사용한 처방에서 토코페릴아세테이트를 가용화하는데 필요한 계면활성제의 농도는 가용물의 약 5 배가 필요하였다. 에탄올을 보조용매로 사용하지 않은 처방에서 토코페릴아세테이트를 가용화하는데 필요한 계면활성제의 농도는 가용물의 약 7 배가 필요하였다. 또한 10%의 토코페릴아세테이트를 유화하는데 필요한 계면활성제의 농도는 1 wt%, 유화입경은 3.5 μm이었다. 안정하고 미세한 유화입자를 얻기 위하여, 토코페릴아세테이트의 농도가 증가할수록, Solubil EWG-1100의 농도도 함께 증가해야 하는 것을 알 수 있었다. pH변화에 따른 계면활성제의 가용화력을 실험한 결과 pH=3.2의 산성영역, pH=7.0의 중성영역, pH=11.8의 알칼리성영역에서도 안정화된 가용화력을 보였다. 이러한 결과를 바탕으로 스킨케어처방, 민감성피부용제품, 약건성피부용 제품을 개발하는 화장품 분야에 폭넓게 응용이 가능할 것으로 기대한다.

주제어 : 식물성계면활성제, 가용화, 유화, 입자크기, 화장품

[†]Corresponding author

(E-mail: iykim200@naver.com)

Abstract : This study is a study on solubilization and emulsifying power of tocopheryl acetate using vegetable surfactants. High purity polyglyceryl-10 isostearate and polyglyceryl-10 oleate were mixed to synthesize a vegetable surfactant with excellent solubilizing power and emulsifying power. The mixed raw material was named Solubil EWG-1100. The appearance of this raw material was a pale yellowish paste with a specific smell, specific gravity of 1.12, and acid value of 0.085. The HLB value of this surfactant was calculated by the Griffin's equation with an average value of 15.17. The behavior of this surfactant to solubilize tocopheryl acetate was mechanically verified. The performance of solubilization was evaluated by a method of visual evaluation and was measured by a transmittance rate at 650 nm using a UV spectrophotometer. As a result, in the formulation using 3% ethanol as a co-solvent, the concentration of surfactant was required to solubilize tocopheryl acetate was required about 5 times of natural surfactant. In the formulation without ethanol as a co-solvent, the concentration of surfactant was required to solubilize tocopheryl acetate required about 7 times of natural surfactant. In addition, the concentration of surfactant required to make an emulsification 10 % of tocopheryl acetate was 1 wt% of Solubil EWG-1100, and the emulsified particle size was 3.5 μ m in cream formula. In order to obtain stable and fine emulsified particles, it was found that as the concentration of tocopheryl acetate increased, the concentration of Solubil EWG-1100 also was to increase. As a result of testing the solubilizing power of the surfactant according to the pH various change, it showed stable solubilizing power in the acidic region of pH=3.2, the neutral region of pH=7.0, and the alkaline region of pH=11.8. As application, based on these results, it is expected that it can be widely applied to the cosmetics field that develops skin care prescriptions, sensitive skin products, and heavy dry skin products.

Keywords : natural surfactant, solubilizer, emulsification, particle size, cosmetic

1. 서론

현대에 들어와서의 화장품 뷰티 산업은 단순한 제형과 기술을 넘어서 그 속에 숨어있는 구성성분들의 오리진(origin), 석유계성분 여부, 유전자 프리, 비동물실험 등 안전성에 대한 보증을 요구하고 있다[1~3]. 근래의 계면활성제는 천연유래 지방산에 에틸렌옥사이드(ethyleneoxide)가 추가된 계면활성제가 식물성이라는 물질로써 반합성된 원료들이 개발되고 있다[4]. 특히, 가용화력을 가진 확실한 식물성 계면활성제는 찾아보기 어렵다. 화장품에 사용되고 있는 계면활성제는 석유계로부터 유래한 에틸렌옥사이드계열인 합성계면활성제, 비이온성계면활성제, 식물성계면활성제가 사용되고 있다[5~7]. 최근에는 유기농화장품, 천연화장품 등이 소비자들로부터 좋은 호응이 있어서 식물성 원료를 주로 사용한 화장품들이 나오고 있고, 이에 편승하여 식물성계면활성제 개발도 절실한 상황이다. 특히, 투명제형인 스킨로션, 보

습에센스, 보습크림, 마스크시트 등의 처방에서는 우수한 가용화력을 가진 계면활성제를 사용하는 데 지금까지 많이 알려진 원료는 피이지-40 하이드로제네이티드캐스터오일, 폴리솔베이트-20가 대표적인 원료로 사용되고 있다[8,9]. 이러한 계면활성제는 석유계로부터 유래한 에틸렌옥사이드가 추가되어 강력한 계면활성력을 가지고 있고, 피부에 사용할 경우 피부에 보호막을 형성하고 있는 지방층을 필요이상으로 과도하게 제거하여 피부에 자극이나 피부 건조증을 유발시킬 가능성이 있다고 주장하는 연구들이 나오고 있다[10]. 미국의 환경보호단체에서는 화장품에 사용되고 있는 성분들에 대하여 피부안전등급을 매겨서 피부자극 및 유해성을 공개하여 소비자들이 알 수 있게 하는 제도를 실행하고 있기도 하다[11]. 일본의 Kenji Aramaki는 폴리글리세릴 지방산 에스터의 계면활성제를 이용하여 투명한 에멀전이 생성되는 것을 밝혔다. 이 계면활성제는 향이나 오일을 가용화하는데 적용할 수 있다고 보고하였

다[12]. 독일의 Ljiljana Djekic은 비이온계면활성제를 베이스로하여 마이크로에멀전 (micro-emulsion)을 형성하는데 보조계면활성제와 오일의 영향에 대하여 연구하였다[13]. 한국의 I. Y. Kim은 식물성계면활성제를 사용하여 3상성분계에서 투명한 microemulsion zone이 형성과 피부 모사체를 형성하는 계면활성제를 합성하여 다양한 화장품에 응용한 보고가 있다[1].

본 연구에서는 식물성 폴리글리세릴-10몰에 식물성올레인산과 이소스테아린산이 혼합된 지방산을 에스터 결합시켜 혼합계면활성제를 합성하였고, 이에 대한 물성 및 성능 평가, 가용화와 유화의 원리와 메커니즘에 대하여 연구한 결과를 보고한다. 식물성 소재로 합성된 계면활성제의 HLB 평가, 토크페릴아세테이트에 대한 가용화력을 유관측정 및 투과도 측정을 통하여 판정하였다. 그리고 토크페릴아세테이트의 유화 성능에 대하여 유화력 평가, 유화입자를 측정하여 평가한 연구 결과를 보고한다. 또한 식물성 가용화제를 이용한 스킨, 로션, 크림, 에멀전을 개발하여 화장품 산업에 유효한 가치와 기술을 제공하는데 목적을 두었다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 실험재료

본 연구에 사용된 시약은 다음과 같다. 계면활성제의 합성을 식물성 소재로써 폴리글리세릴-10 (polyglyceryl-10; 바이오부텍, 한국)을 사용하였고, 올레인산과 이소스테아린산(바이오부텍, 한국)이 4:6으로 자연적으로 혼합된 식물성 원료를 사용하여 별도의 처리 없이 그대로 합성하는데 사용하였다. 합성된 원료는 Solubil EWG-1100 (바이오부텍, 한국)로 칭하였다. 토크페릴아세테이트는 시그마사 원료를 구입하여 그대로 사용하였다. 또한 글리세린 (LG, 한국), 1,3-부틸렌글라이콜 (Oxea사, USA), 1,2-헥산다이올 (바이오부텍, 한국), 에틸헥실글리세린 (바이오부텍, 한국), 구연산 (citric acid), 소듐 시트레이트 (sodium citrate), 정제수 (바이오부텍, 한국)를 그대로 사용하였다. 그밖에 본 실험에 사용된 모든 원료는 화장품용 등급의 원료를 별도의 처리 없이 그대로 사용하였다.

2.2. 기기 및 장치

본 연구에 사용된 기기는 계면활성제 합성을 위한 장치로써 진공교반장치, 온도조절장치가 장착된 반응조를 별도로 제작하여 사용하였다. 가용화 실험을 위하여 호모믹서(HY-0001A, 한양기계, 한국), 디스퍼믹서 (한성기계, 한국), 아지테이터(AG1, 우원기계, 한국), 울트라소니케이터(KSU-80, 한국코프로텍, 한국)를 사용하였다. 가용화된 물질의 투명도를 측정하기 위하여 UV분광광도계 (LAMBDA-365, (주)신코, 한국), 유화입자 분석을 위하여 광학현미경 (Olympus, 일본)를 사용하였다.

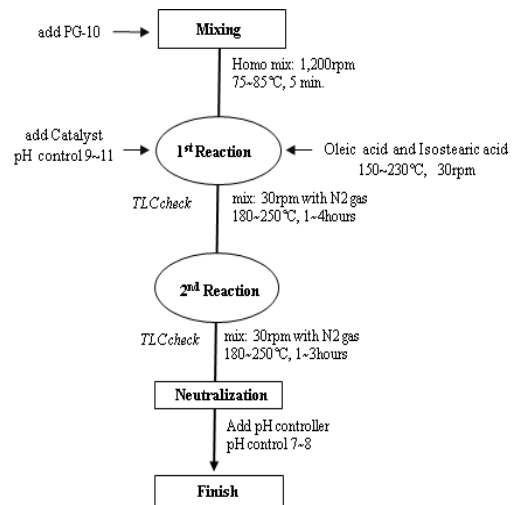


Fig. 1. Preparing method of Solubil EWG-1100 natural surfactant.

2.3. 실험방법

2.3.1. 식물성 계면활성제의 합성

식물성 계면활성제인 Solubil EWG-1100을 합성하기 위한 방법을 Fig. 1에 도시하였다. 식물성 계면활성제임을 고려하여 촉매제를 선택하는데 초점을 맞추어 실험하였다. 우선 폴리글리세릴-10몰을 180~250°C로 진공상태에서 가온하여 식물성 지방산은 이소스테아린산과 올레인산이 자연적으로 6:4로 혼합된 성분을 폴리글리세릴-10과의 몰비가 1:1이 되도록 하여 합성하였다. 합성반응은 알칼리성 pH 9.8~11 범위가 되도록 맞춘 다음 180~250°C범위에서 4시간동안 반응하여 합성하였다. 반응확인에는 TLC(thin layer chromatography)를 이용하여 확인하였으며, 완전

반응을 시키기 위하여 2시간동안 추가로 반응시켜 합성을 완료하였다. 합성이 완료되었는가를 확인하는 방법은 가용화실험을 통하여 평가하였다.

2.3.2. HLB 측정실험법

HLB (Hydrphilic lipophilic balance)값은 계면활성력을 평가하는 단위로 사용되고 있다. 가용화 용도로 개발된 계면활성제는 Griffin 식에 의하여 HLB값을 측정하는데 이해하기 쉽도록 아래와 같이 나타내었다[14,15]. 우선 (1)식에 나타낸 바와 같이 친수기의 분자량 (molecular weight)을 친수기와 친유기를 모두 더한 총분자량 (total molecular weight)으로 나누어 HLB백분율로 계산한다. HLB값은 (2)식에 나타낸 바와 같이 HLB백분율에 대하여 5로 나누면 HLB값을 구할 수 있다.

$$\text{HLB 백분율 \%} = \frac{\text{친수기의 분자량}}{(\text{친수기의 분자량} + \text{친유기의 분자량})} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{HLB 값} = \frac{\text{HLB 백분율 \%}}{5} \quad (2)$$

또한, HLB 표준시료를 사용하여 가용화력을 실험하여 얻어진 결과를 가지고, 본 연구에서 합성한 계면활성제를 동일한 방법으로 실험하여 표준시료와 비교하여 가용화력을 가지고 있는가를 가늠할 수가 있다. 본 연구에서는 Griffin식에서 알려진 이론 값을 계산하였고, 실제 오일을 선택하여 이에 대한 가용화 실험을 수행하였다.

2.3.3. 가용화력 평가방법

본 연구에서 합성된 Solubil EWG-1100의 가용화력을 실험하기 위하여 토코페릴아세테이트를 각각 0.1 wt%를 가용화하기 위하여 필요한 계면활성제의 농도를 증가시켜가며 투명하게 용해되는지를 측정하였다. 이것을 유관으로 판정하였고, 또한 UV분광광도계를 사용하여 시료의 투과도를 측정하여 투명도를 더욱 정밀하게 측정하였다.

2.3.4. 유화력 평가방법

본 연구에서 합성된 Solubil EWG-1100의 유화력을 실험하기 위하여 토코페릴아세테이트를 10 wt%를 고정해 놓고 계면활성제의 농도를 증가시켜가며 투명하게 용해되는지를 측정하였다. 또한 Solubil EWG-1100의 농도를 1 %로 고정하고 토코페릴아세테이트를 30 %까지 증가하여 유화시켰을 때의 유화 및 입자상태를 측정하였다.

이것을 유관판정과 현미경 입자측정을 통하여 유화력을 판정하였다.

2.3.5. pH변화에 따른 가용화력 평가방법

본 연구에서 합성된 계면활성제 (Solubil EWG-1100)의 가용화 성능을 평가하는 방법 중에서 pH 조건에 따른 효과를 관찰하였다. pH의 조건은 산성영역, 중성영역, 알칼리성의 영역에서도 시료가 투명한 가용화력을 보이는가에 대하여 평가하였다. pH조절은 시트릭에씨드와 소듐시트레이트를 사용하여 조정하여 실험하였다. 가용화력의 투명도는 650 nm에서 투과도 측정을 통하여 판정하였다.

2.4. UV분광광도계를 사용한 투명도 평가방법

본 연구를 통하여 얻어진 시료의 투명도를 측정하는 방법은 유관 판별법과 UV 분광광도계를 사용하여 측정하였다. UV분광광도계를 사용한 투명도의 측정 조건은 가로와 세로가 각각 1 cm인 셀에 시료를 넣은 후, 기포를 제거하기 위하여 30초간 소니케이션 시킨 다음 가시광선 영역인 650 nm에서 투과도를 측정하여 판정하였다[16].

2.5. 계면활성제의 응용 처방개발

본 연구에서 개발된 계면활성제를 이용하여 보습스킨토너와 보습주름개선하이드로겔 처방을 개발하였다. 베르가못오일과 토코페릴아세테이트를 주성분으로 하여 모든 구성성분이 EWG그린 등급에 포함되는 몇가지의 응용처방을 개발하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 계면활성제의 분자구조 및 특성

본 연구에서 개발된 폴리글리세릴계의 천연계면활성제 (Solubil EWG-1100)는 폴리글리세릴-10몰의 친수성 헤드그룹을 가진 저자극성의 식물성 보습제를 사용하였으며, 여기에 식물성 지방산을 결합하여 합성하였다. 이렇게 하여 합성된 계면활성제는 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다.

이 원료의 외관은 옅은 노란색의 페이스트이고, 고유의 냄새를 가지고 있었다. 분자모식도는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 친수기와 친유기가 결합되어 있는 구조로 완전반응시켜 지방산 잔분이 남지 않도록 높은 순도로 합성하였다. 폴리글리세릴-10이소스테아릭엑시드와 폴리글리세릴-10올



Fig. 2. Pictures of Solubil EWG-1100: INCI name is polyglyceryl-10 isostearate and polyglyceryl-10 oleate mixtures.

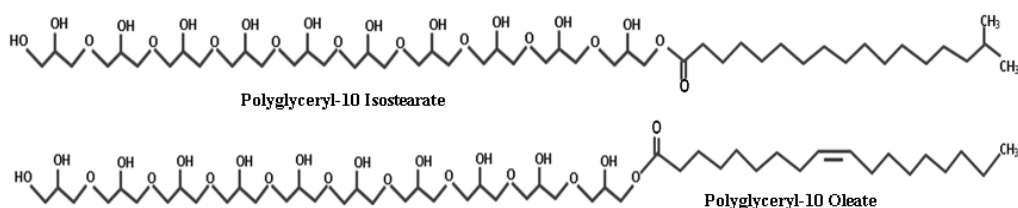


Fig. 3. Molecular structures of Solubil EWG-1100: INCI is polyglyceryl-10 isostearate and polyglyceryl-10 oleate mixtures.

리에이트의 분자구조이며, 이것을 사용하여 마이셀(micelle)이 잘 형성될 수 있어 가용화력을 가질 수 있도록 하였다. 이소스테아린산은 직쇄구조를 가지고 있으며, 올레인산은 9번탄소에 이중결합으로 이루어져 약간 굽어진 상태로 형성하고 있음을 나타내었다. HLB는 1에서 20까지만 적용되는 이론이며, Table 1에 나타난 바와 같이 HLB값에 따라 작용과 기능이 다양하고 적용 분야가 다를 수 있다. 참고로 SLS나 SLES 등의 20 이상은 HLB이론에 해당되지 않는다. [17]

HLB가 낮은 0~3은 소포제의 기능을 가지고 있으며, 3~7은 W/O (water-in-oil) 유화기능이 있는 계면활성제에 속하고, 7~11은 분산제로 사용한다. 또한 HLB가 12~20은 O/W (oil-in-water)유화기능이 있으며, 이 중에서 12~15는 세척제 (detergent), 15~20은 가용화제 (solubilizing agent)의 기능을 가지고 있다. 이러한 기능을 알고 있으면 콜로이드 계면화학을 이용한 물질의 상거동 (phase behavior)을 연구하는데 도움이 될 수 있을 것이다. 이러한 HLB 이론은 통상 폴리에틸렌글라이콜을 추가하여 얻어진 계면활성제들에 적당한 이론으로 알려져 있고, 식물성계면활성제, 바이오계면활성제가 개발되면서 유화력과 가용화력을 동시에 발휘하는 자연지향

적 원료소재들이 나오고 있어서 많은 호응을 얻고 있기도 하다. [18~20]

3.3. HLB (hydrophilic lipophilic balance) 값 측정


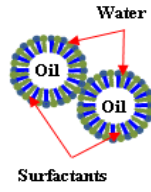
본 연구에서 합성된 식물성 계면활성제인 Solubil EWG-1100은 두 종류의 계면활성제가 혼합물로 존재하게 하였다. 이것은 폴리글리세릴-10이소스테아레이트가 60 %, 폴리글리세릴-10올리레이트가 40 %함유되어 있다. 친수기/친유기의 균형 HLB 값 (hydrophilic lipophilic balance)값을 알아보기 위하여, 2.3.2에서 제시한 수식에 맞춘 독일의 Griffin식을 기초로 하여 계산한 결과를 아래와 같이 알기 쉽게 나타내었다.

$$\frac{895}{895 + ((285.5 \times 0.6) + (282.47 \times 0.4))} \times 100 (\%) = 75.893 \%$$

$$\frac{75.893 \%}{5} = 15.18 = \text{HLB값}$$

우선 친수성기를 가진 폴리글리세릴-10의 분자량은 약 895 g/mol이다. 또한 이소스테아린산 (C₁₈H₃₆O₂)의 분자량은 284.5 g/mol이다. 올레

Table 1. Function and Behavior of Surfactant depend on the HLB Value

HLB	Behavior in Water	Functions	Structures
0 1 2 3 4 5 6 7	No dispersion	-Antifoaming agent -Defoaming functions	
8 9 10 11	Weak dispersion	-W/O emulsifier	
12 13 14 15 16 17	Milk dispersion	-W/O and O/W emulsifying agent Stabilizing surfactant, humectant	
18 19 20	Stabilized dispersion	-O/W emulsifier	
12 13 14 15 16 17	Transparent dispersion	-Detergent -Strong O/W emulsifying agent -Semi solubilizers	
18 19 20	Transparent colloidal dispersion	-Solubilizing surfactant -Strong O/W emulsifying agent	

인산(C18H34O2)의 분자량은 282.5 g/mol이다. 두 성분의 혼합비율에 대하여 평균으로 계산하면 약 284.288 g/mol가 된다. Solubil EWG-1100의 총분자량은 1179.288 g/mol이다. 이 값을 가지고 Griffin식에 대입하여 계산하면, HLB 값은 약 15.18이 된다. 따라서 Solubil EWG-1100의 HLB값은 약 15.18임을 알 수 있었다. 통상 계면활성제의 HLB값이 14~18의 범위에 있을 때 충분한 가용화력을 가질 수 있다는 보고가 있다. 따라서 이 계면활성제는 충분한 가용화력이 있을 것으로 고찰할 수 있다. 본 저자는 이 식물계면활성제가 EO계의 계면활성력 보다는 친수부에 -OH기가 많기 때문에 기본적으로 피부 보습력이 우수하며, 식물성지방산이 결합되어 유연효과도 있을 것으로 기대하며, 피부에 안전하다는 것에 특징점이 있을 것으로 기대하고 있다.

3.4. Solubil EWG-1100의 가용화메커니즘

Solubil EWG-1100을 물에 용해하였을 때 가용화적 마이셀 (micelle)이 생성되며 이것을 알기

쉽도록 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림은 마이셀이 생성된 구조도이며, 이 내부에 천연토코페릴아세테이트가 흡착되어 투명한 에멀전이 생성되는 것을 의미한다. 물(H₂O)은 친수그룹의 -OH기와 수소결합하여 가용화력을 높여주며, 물과의 혼화성을 좋게 만들었다는 결론이다. 가용화 이론을 메커니즘적으로 좀 더 상세하게 설명한다면 불용성의 오일 토코페릴아세테이트가 Solubil EWG-1100과 미세한 마이셀 내부에 잘 포집되어 이것이 물에 분산시켰을 때 파인한 에멀전으로 안정하게 생성되기 때문이라고 고찰하였다. 계면활성제를 친수그룹과 친유 그룹으로 나누어 임계미셀농도 (critical micelle concentration; cmc) 이상에서 마이셀로 자기조직체가 형성되었으며, 이 때 토코페릴아세테이트가 Solubil EWG-1100의 친유 그룹에 잘 흡착되어 안정한 마이셀이 형성됨으로 가용화를 할 수 있다는 것을 그림으로 설명해 주고 있다.

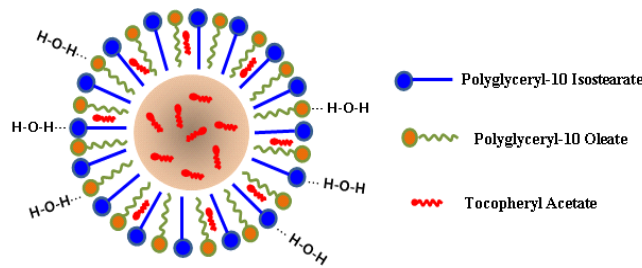


Fig. 4. Solubilizing mechanism of tocopheryl acetate using Solubil EWG-1100 natural surfactant by packing lipophilic area into surfactant.

Table 2. Solubilizing Action in order to dissolve 0.1 % Tocopheryl acetate depend on increasing Solubil EWG-1100 Natural Surfactant with 3 % Ethanol

Ingredient Name	Formulas (wt%)					Remark
	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	
Solubil EWG-1100	0.2	0.3	0.5	0.7	1.0	Solubilizer
2,3-Butanediol	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	Humectant
Tocopheryl acetate	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	Emollient
Ethanol	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	Solvent
Water	89.7	89.6	89.4	89.2	88.9	Solvent
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
Results	X	△	○	○	○	

X : White, △ : Semi-transparent, ○ : Transparent

3.5. 토코페릴아세테이트의 가용화 실험결과

3.5.1. 에탄올을 보조 용매로 사용한 경우 가용화력

토코페릴아세테이트에 대하여 가용화력을 측정하기 위하여 Table 2의 처방으로 실험하여 그 결과와 함께 나타내었다. 토코페릴아세테이트를 0.1 %, ethanol 3 %로 고정하고, Solubil EWG-1100의 농도를 증가시키면서 수용액화 하였을 때 투명하게 가용화되는가를 측정한 결과이다.

유관관별은 가용화 입자가 현탁이 심하면 X, 반투명 상태이면 △, 완전 투명한 상태이면 ○로 표기하여 구별하기 쉽도록 하였다. Table 2에서 보는 바와 같이 0.1%의 토코페릴아세테이트에 대하여 계면활성제가 0.2 %에서는 현탁되는 현상으로 가용화되지 않았다. 0.3 %에서는 반투명하게 변화되어 가용화력이 약간 떨어지는 것을 유관으로 확인할 수 있었다. 반면 0.5%이상에서는 투명한 상태를 보여 가용화력이 우수하다는 것을 알 수 있었다. 이것을 Fig. 5의 사진으로 나타내었다.

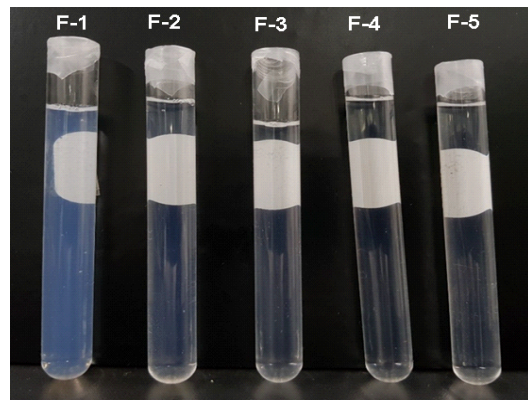


Fig. 5. Picture of solubilizing power of tocopheryl acetate using Solubil EWG-1100 natural surfactant with 3 % ethanol by packing lipophilic area into surfactant; Solubil EWG-1100 usage (F-1: 0.2 %, F-2: 0.3 %, F-3: 0.5 %, F-4: 0.7 %, F-5: 1 %).

사진에서 보는 바와 같이 0.2 %(F-1), 0.3 %(F-2)의 낮은 농도에서는 가용화가 완전하게 이루어지지 않았으며, 0.5 %(F-3), 0.7 %(F-4), 1 %(F-5)의 범위에서는 투명한 가용화가 잘 일어났음을 사진으로 보여주고 있다. 결론적으로 가용화제와 함께 에탄올을 사용할 경우에서 가용화력이 증가하는 것으로 고찰할 수 있었다.

3.5.2. 에탄올을 보조 용매로 사용하지 않은 경우 가용화력

토코페릴아세테이트의 가용화력을 에탄올을 함유하지 않고, Solubil EWG-1100만을 사용하여 가용화력을 Table 3의 처방에 결과와 함께 나타내었다. 토코페릴아세테이트를 0.1 %로 고정하고, Solubil EWG-1100의 농도를 증가시키면서 수용액화하였을 때 투명하게 가용화되는가를 측정 한 결과이다.

유관판별은 가용화 입자가 현탁이 심하면 X, 반투명 상태이면 △, 완전 투명한 상태이면 ○로 표기하여 구별하기 쉽도록 하였다. Table 3에서 보는 바와 같이 0.1 %의 토코페릴아세테이트에 대하여 계면활성제가 0.2 %에서는 현탁되는 현상으로 가용화되지 않았다. 0.3 %, 0.5 %에서는 반투명상으로 가용화력이 약간 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 반면 0.7 %, 1 %에서는 투명한 상태를 보여 가용화력이 우수하다는 것을 알 수 있었다. 이것을 Fig. 6의 사진으로 나타내었다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 0.1 %의 토코페릴아세테이트에 대하여 F-6과 F-7은 현탁상, F-8은 아주 미세하게 현탁이 보여서 가용화력이 충분하지 않은 사진을 보여주고 있다. 그러나 F-9, F-10은 투명한 상태의 사진으로 가용화하기에

충분하다는 것을 알 수 있었다.

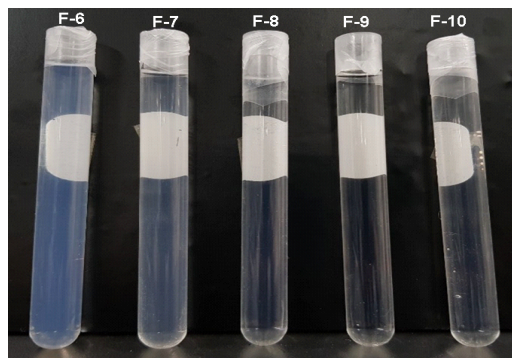


Fig. 6. Picture of solubilizing power of tocopheryl acetate using Solubil EWG-1100 natural surfactant without ethanol by packing lipophilic area into surfactant; Solubil EWG-1100 usage (F-6: 0.2 %, F-7: 0.3 %, F-8: 0.5 %, F-9: 0.7 %, F-10: 1 %).

3.6. pH변화에 따른 가용화력 시험결과

Solubil EWG-1100의 pH 변화에 따른 가용화 성능을 실험한 결과이다. pH조건은 pH=3.2의 산성영역, pH=7.0의 중성영역, pH=11.8의 알칼리성영역에서 가용화력을 실험하였다. pH조절은 시트릭에씨드와 소듐시트레이트로 조절하였다. 가용화성능은 UV분광광도계 가시광선 영역인 650 nm에서 투과도 측정을 통하여 측정하였다. 투과도는 각각 99.93 %, 99.95 %, 99.91 %로 유사한 투명한 상을 얻을 수 있었다. 이는 산성, 중성, 알칼리성 영역에 제한을 받지 않고 가용화력

Table 3. Solubilizing Action in order to dissolve 0.1 % Tocopheryl Acetate depend on increasing Solubil EWG-1100 Natural Surfactant without Ethanol

Ingredient Name	Formulas (wt%)					Remark
	F-6	F-7	F-8	F-9	F-10	
Solubil EWG-1100	0.2	0.3	0.5	0.7	1.0	Solubilizer
2,3-Butanediol	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	Humectant
Tocopheryl acetate	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	Emollient
Ethanol	-	-	-	-	-	Solvent
Water	92.7	92.6	92.4	92.2	91.9	Solvent
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
Results	X	△	△	○	○	

X : White, △ : Semi-transparent, ○ : Transparent.

을 가지고 있다는 것으로 고찰할 수 있었다.

3.7. 투과도 측정에 따른 가용화력 시험결과

본 연구에서 Solubil EWG-1100의 가용화력을 측정하기 위하여 Table 2. 3의 처방을 기준으로 얻어진 결과물을 UV 분광광도계를 사용하여 650 nm에서 투과도를 측정하였다. Fig. 7에 나타난 그래프와 같이 3 %의 에탄올을 보조용매로 사용한 Solubil EWG-1100의 농도 0.1 %에서 82.75 %, 0.2 %에서 94.64 %, 0.3 %시료에서 97.35 %로 충분한 가용화력이 이루어지지 않았고, 0.5 %에서는 98.97 %, 0.7 %이상에서는 99.21 %의 투과도로 투명한 가용화가 잘 이루어 졌음을 알 수 있었다.

또한, 에탄올을 사용하지 않은 처방인 Solubil EWG-1100의 농도 0.1 %에서의 투과도 67.22 %, 0.2 %에서 87.02 %, 0.3 %에서 92.25 %로 충분한 가용화력이 이루어지지 않았고, 0.5 %에서는 97.15 %, 0.7 %이상에서는 99.16 %의 투과도로 투명한 가용화가 잘 이루어 졌음을 알 수 있었다. 결론적으로 Solubil EWG-1100의 계면활성제는 에탄올에 영향이 있다는 것을 의미하며, 에탄올을 사용하지 않은 처방을 작성할 경우 계면활성제의 농도를 증가시켜 사용해야 한다고 제안할 수 있다.

3.8. Solubil EWG-1100의 유화성능 실험결과

3.8.1. 천연계면활성제의 농도변화에 따른 유화력 평가

Solubil EWG-1100 계면활성제에 대하여 농도 변화에 따른 유화력을 평가하기 위하여 10%의 토코페릴아세테이트 농도로 고정하고, Solubil EWG-1100의 농도를 증가시키면서 유화반응을 시켰을 때 유화성능을 측정하였다. 유화는 80°C에서 호모믹서로 4,000 rpm으로 3분간 교반하고 그대로 냉각하여 얻어진 것을 현미경으로 입자모양과 크기를 관찰하였다. 이것을 Fig. 8에 그래프와 유화물을 사진으로 나타내었다. F-11~F-15의 처방에서 Solubil EWG-1100농도가 증가할수록 유화입자가 작아지는 것을 알 수 있다. Solubil EWG-1100가 0.2 %의 낮은 농도에서는 12.8 mm, 0.5 %에서는 9.6 mm, 1 %에서는 5.4 mm, 2 %에서는 2.5 mm로 유화입자가 작아지는 것을 알 수 있다. 또한 유화물의 외관상태를 보면 입자가 작아질수록 유화표면에 광택이 있었으며, 입자의 밀도가 아주 미세한 것을 보여주고 있다. 이는 10 %의 토코페릴아세테이트를 유화하는데 적당한 계면활성제의 농도는 1 %정도라도 충분하다는 것을 알 수 있었다.

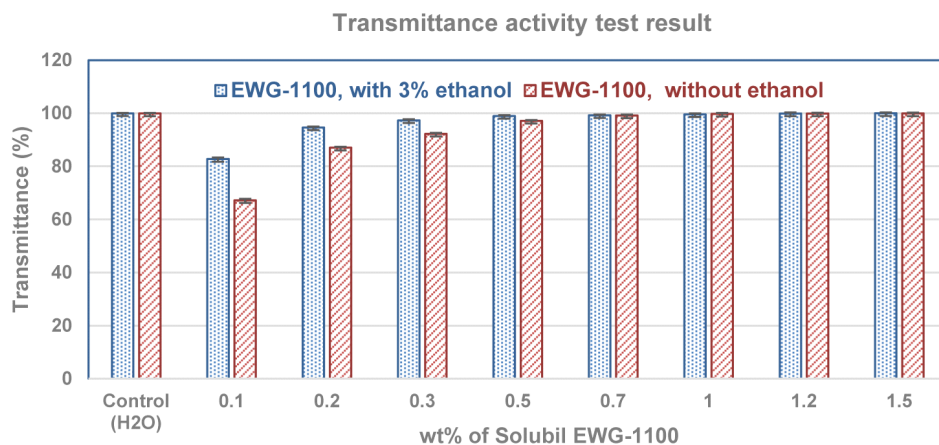


Fig. 7. Transmittance of solubilized 0.1 % tocopheryl acetate depend on increasing Solubil EWG-1100 content; wavelength: 650 nm, with 3 % ethanol and without ethanol, p -value=0.05 vs. control.

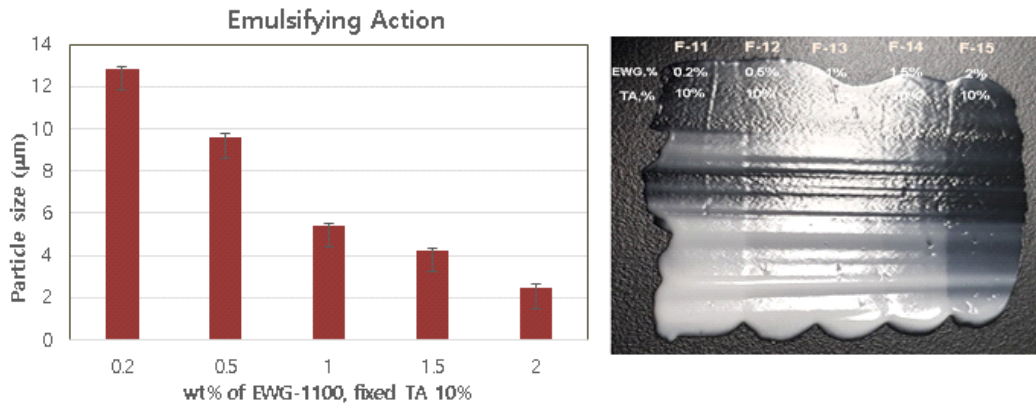


Fig. 8. Particle size of emulsifying action depend on Solubil EWG-1100 concentration for 10 % tocopheryl acetate (left); appearance of emulsifying power to make a tocopheryl acetate cream (right).

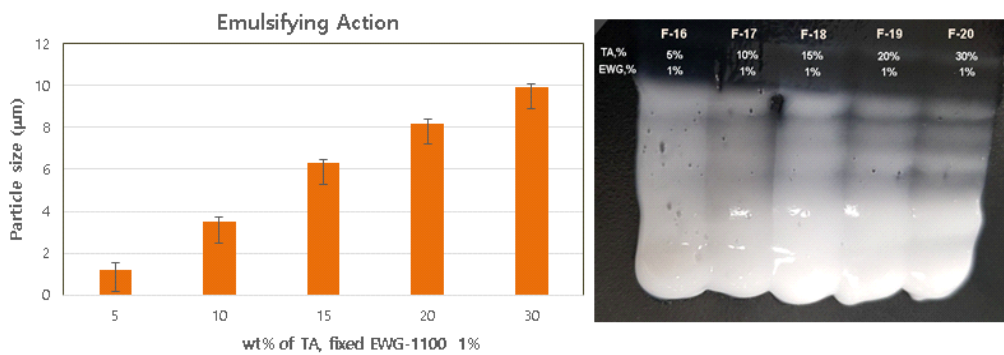


Fig. 9. Particle size of emulsifying emulsion depend on tocopheryl acetate concentration for 1 % Solubil EWG-1100 (left); appearance of emulsifying emulsion to make a tocopheryl acetate emulsifying action (right).

3.8.2. 토크페릴아세테이트의 농도변화에 따른 유화력 평가

Solubil EWG-1100 계면활성제농도를 고정시키고, 토크페릴아세테이트의 농도변화에 따른 유화성능을 측정하였다. 유화반응은 80°C에서 호모믹서로 4,000 rpm으로 3분간 교반하고 그대로 냉각하여 얻어진 것을 현미경으로 입자모양과 크기를 관찰하였다. 이것을 Fig. 9에 그래프와 유화물을 사진으로 나타내었다. F-16~F-20의 처방에서 Solubil EWG-1100농도는 1%로 고정하고, 토크페릴아세테이트의 농도가 증가할수록 유화입자가 커지는 것을 알 수 있었다. 토크페릴아세테이트가 5%의 낮은 농도에서는 1.2 mm, 10%

에서 3.5 mm, 15%에서 6.3 mm, 20%에서 8.2 mm, 30%에서 9.9 mm로 유화입자가 점점 커지는 것을 알 수 있었다. 또한 유화물의 외관상태를 보면 토크페릴아세테이트의 농도가 증가할수록 유화표면에 광택이 떨어지고, 거칠게 보였다. 이는 Solubil EWG-1100 1%로 고정했을 때 토크페릴아세테이트의 농도는 10%에서 15%의 범위가 가장 좋았으며, 만약 그 이상의 농도를 유화하고자 할 경우 계면활성제가 1%이상 필요하다는 것으로 고찰할 수 있었다.

3.9. 유화입자 관찰

F-11~F-15의 처방에서 토크페릴아세테이트

농도를 10 %로 고정하고, Solubil EWG-1100의 농도를 증가시켰을 때 유화성능과 F-16~F20의 처방에서 Solubil EWG-1100의 계면활성제농도를 1 %로 고정하고, 토코페릴아세테이트를 5~30 %로 증가시켰을 때의 유화성능을 관찰한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. F-11~F-15의 입자 사진을 보면 계면활성제의 농도가 증가될수록 유화입경이 작아지는 현상을 알 수 있으며, 입경분포는 8.7 mm에서 2.5 mm로 점점 작아지는 현상을 볼 수 있다. 이는 계면활성제의 농도가 증가할수록 유화력이 커져서 입자가 작아진다는 것을 의미한다. 또한 F-16~F-20의 입자사진을 보면 토코페릴아세테이트의 농도가 증가되는 경우 1.2 mm에서 9.9 mm로 유화입경이 커지는 현상을 볼 수가 있다.

이는 토코페릴아세테이트를 고농도로 유화할 필요가 있을 경우, Solubil EWG-1100의 농도도 함께 증가시켜야 한다는 것을 말해주고 있다. 이러한 결과는 폴리글리세릴-10에 -OH기가 다량 결합되어 있어 수소결합이 잘 이루어 진다고 해석되며, 토코페릴아세테이트가 마이셀의 친유성 부분에 잘 흡착되어 우수한 가용화력과 동시에 우수한 유화성능을 가지고 있다는 것으로 고찰할 수 있었다.

4. 결론

결론적으로 이 연구는 식물성 계면활성제를 합성하여 가용화력과 유화력을 가진 원료소재를 발굴하는데 목표를 두어 수행된 연구이다. 우수한 계면활성능을 갖도록 하기위하여 고순도의 폴리글리세릴-10 올리에이트와 폴리글리세릴-10이소스테아레이트가 혼합된 계면활성인 Solubil EWG-1100을 합성하여 아래와 같은 실험결과를 얻었다.

첫째: 이 원료의 외관은 옅은 노란색의 페이스트이고, 특이한 고유의 냄새를 가지고 있었으며, 비중은 1.12, 산가는 0.085로 나타났다.

둘째: 이 Solubil EWG-1100이 어떻게 하여 가용화력을 가지는가를 메커니즘적으로 해석하였으며, Griffin식을 통하여 계산한 HLB값은 약 15.18이었다. 이것은 동일한 HLB를 가진 표준품과 가용화성능을 비교한 결과 유사한 가용화력을 가지 있음을 확인할 수 있었다.

셋째: 0.1 %의 토코페릴아세테이트를 가용화하는데 필요한 계면활성제의 농도는 3 %의 에탄올을 보조용매로 사용하는 경우는 0.5 %의 Solubil EWG-1100로 약 5 배정도가 필요한 것으로 나타났다. 또한, 에탄올을 보조용매로 사용하지 않

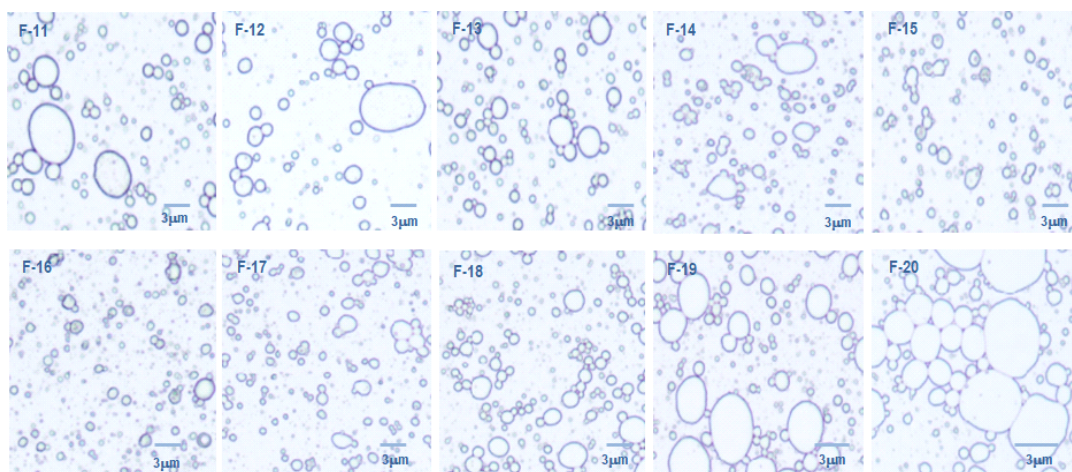


Fig. 10. Emulsifying droplets both various tocopheryl acetate emulsification and increasing Solubil EWG-1100 content observed by microscopic analysis; (F-11) 0.2 %, (F-12) 0.3 %, (F-13) 0.5 %, (F-14) 0.7 %, (F-15) 1 % increased Solubil EWG-1100 content with fixed 10% tocopheryl acetate content; fixed 1 % Solubil EWG-1100 content with increased tocopheryl acetate content such as (F-16) 5 %, (F-17) 10 %, (F-18) 15 %, (F-19) 20 %, (F-20) 30 %.

은 경우는 0.7 %의 Solubil EWG-1100로 약 7 배정도가 필요한 것으로 나타났다.

넷째: UV분광광도계 가시광선영역인 650 nm 에서 측정된 투과도는 0.5 %의 Solubil EWG-1100이상에서 99.12 %이상의 투과율을 나타냄으로써 우수한 가용화력을 보였다.

다섯째: Solubil EWG-1100의 pH조건에 따른 가용화력은 pH=3.2의 산성영역, pH=7.0의 중성영역, pH=11.8의 알칼리성영역에서도 안정화된 가용화력을 보임을 알 수 있었다.

여섯째: 10 %의 토크페릴아세테이트를 유화하는데 필요한 Solubil EWG-1100의 농도는 1 %가 적당하였다.

일곱째: 유화입경은 8.7 mm에서 2.5 mm의 범위에었고, 계면활성제의 농도가 증가할수록 작은 입자를 형성하는 것을 알 수 있었다.

이러한 결과를 바탕으로 식물성 가용화제로 개발된 Solubil EWG-1100은 우수한 식물성계면활성제로써 피부에 민감한 마스크시트용 제품, 아토피피부염 제품, 피부건조증, 알러지 피부 및 지루성피부염, 헤어케어 등의 가용화 제품과 스킨케어, 앰플에센스, 특수 제형 등의 유화제품에도 폭넓게 응용이 가능할 것으로 기대한다. 또한 이 소재는 미국, EU, 중국, 일본 등에 수출이 가능한 원료로 국제적으로 표준화된 ISO GMP시설에서 원료소재화 되고 있어 다양분야로 확대될 것으로 전망하고 있다.

References

1. I. Y. Kim, E. H. Nam, M. S. Shin, "A Study on the Formation of Lamellar Liquid Crystalline Using Skin Mimicking Surfactant", *J. of the Korea Society of Applied Science and Technology*, Vol.37, No.3, pp. 484-495, (2020).
2. Bae K. H., Chae S. N., "The study of correlation between living habits and sebum, moisture and elasticity", *The Korean Society for Aesthetics and Cosmetology*, Vol.4, No.2, pp. 90~105, (2003).
3. C. S. Yu, S. H. Kim, J. D. Kim, "A Study of the Safety & Effect of Products Containing Ceramide, Glucan for Atopic Dermatitis", *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea*, Vol.30, No.4, pp. 533~541, (2004).
4. S. N. Kim, S. H. Lee, G. H. Choi, I. S. Jang, "Effects of Parsley Extract on Skin Anti-aging and Anti-irritation", *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea*, Vol.30, No.1, pp. 79-83, (2004).
5. T. J. Lin, H. Kurihara, H. Ohta, "Effects of Phase Inversion and Surfactant Location on the Formation of O/W Emulsions", *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, Vol.26, No.3, pp. 121-139, (1975).
6. J. W. John, N. Coupl, D. Brathwaite, D. J. McClements, "Influence of molecular structure of hydrocarbon emulsion droplets on their solubilization in nonionic surfactant micelles", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol.121, No.1, pp. 53-60, (1997).
7. J. R. David, J. McClements, "Lemon oil solubilization in mixed surfactant solutions: Rationalizing microemulsion & nanoemulsion formation", *Food Hydrocolloids*, Vol.26, No.1, pp. 268-276, (2012).
8. P. Garidel, C. Hoffmann, A. Blume, "A thermodynamic analysis of the binding interaction between polysorbate 20 and 80 with human serum albumins and immunoglobulins: A contribution to understand colloidal protein stabilisation", *Biophysical Chemistry*, Vol.143, No.1, pp. 70-78, (2009).
9. Marco V. C., Pollyanna T., Andréa C. L., "Solid dispersions with hydrogenated castor oil increase solubility, dissolution rate and intestinal absorption of praziquantel", *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, Vol.46, No.3, pp. 12~23, (2010).
10. E. Kawai, N. Kumazawa, K. Ozawa, M. Denda, "Skin surface electrical potential as an indicator of skin condition: observation of surfactant-induced dry skin and middle-aged skin", *Experimental Dermatology*, Vol.20, No.9, pp. 757-759, (2011).

11. Dreher F., Walde P., Luisi P. L., Elsner P., "Human Skin Irritation Studies of a Lecithin Microemulsion Gel and of Lecithin Liposomes", *Skin Pharmacology and Physiology*, Vol.9, pp. 124-129, (1996).
12. L. K. Shrestha, M. D. Otto, G. K. Aramaki, "Structure of Polyglycerol Oleic Acid Ester Nonionic Surfactant Reverse Micelles in Decane: Growth Control by Headgroup Size", *Langmuir*, Vol.26, No.10, pp. 7015-7024, (2010).
13. L. Djekic, M. Primorac, "The influence of cosurfactants and oils on the formation of pharmaceutical microemulsions based on PEG-8 caprylic/capric glycerides", *International Journal of Pharmaceutics*, Vol.352, No.1, pp. 231-239, (2008).
14. X. Guo, Z. Rong, X. Ying, "Calculation of hydrophile-lipophile balance for polyethoxylated surfactants by group contribution method", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.298, No.1, pp. 441-450, (2006).
15. B. J. You, J. M. Shim, "Effects of processing conditions on water vapor permeability and solubility of Alaska Pollack meal protein isolate film", *Fisheries and Aquatic Sciences*, Vol.33, No.5, pp. 413-417, (2000).
16. Y. H. Kim, "The Effects of HLB Value of the Surfactants Added in the Silicon Oil Emulsion Antifoamer on the Antifoaming Ability", *J. of the Korea Society of Applied Science and Technology*, Vol.27, No.3, pp. 223-232, (2010).
17. H. J. Yang, S. N. Park, J. H. Kim, "The Stability of Emulsions Formed by Phase Inversion with Variation of HLB of Surfactant", *J. of the Korea Society of Applied Science and Technology*, Vol.26, pp. 117-123, (2009).
18. M. B. Rosly, N. Jusoh, N. Othman, H. A. Rahman, R. N. R. Sulaiman, N. F. M. Noah, "Stability of emulsion liquid membrane using bifunctional diluent and blended nonionic surfactant for phenol removal", *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, Vol.148, pp.107790-107797, (2020).
19. E. Virga, B. Bos, P.M.Biesheuvel, A. Nijmeijer, W. M.de Vos, "Surfactant-dependent critical interfacial tension in silicon carbide membranes for produced water treatment", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 571, No.1, pp. 222-231, (2020).
20. M. M. Abdulredha, S. A. Hussain, L. C. Abdullah, "Overview on petroleum emulsions, formation, influence and demulsification treatment techniques", *Arabian Journal of Chemistry*, Vol.13, No. 1, pp. 3403-3428, (2020).