

저점도 W/O 에멀전의 유화 안정성 증진 및 무기 자외선 차단제의 적용

연제영[†] · 서정민 · 김태훈 · 심재곤

(주)잇츠한불 종합연구원 제3연구실
(2018년 8월 15일 접수: 2018년 9월 21일 수정: 2018년 9월 27일 채택)

Emulsion Stability of Low Viscosity W/O Emulsion and Application of Inorganic Sunscreen Agents

Jae Young Yeon[†] · Jeong Min Seo · Tae Hoon Kim · Jae Gon Shim

3 Laboratory, Research Institute, Itshanbul, 634, Eonju-ro, Gangnam-gu, Seoul, Korea
(Received August 15, 2018; Revised September 21, 2018; Accepted September 27, 2018)

요약 : 본 연구에서는 일반적으로 O/W 에멀전에 비해 안정화가 어려운 W/O 에멀전, 특히 유동성이 높은 저점도 W/O 에멀전의 안정성 증진을 위하여 유화제, 전해질, 유화 안정화제, 겔화제 등을 적용한 다양한 실험을 수행하여 보았다. 그 결과 이번 실험에서는 Polyglyceryl-4 diisostearate/polyhydroxystearate/sebacate를 주 유화제로 하면서 PEG-30 dipolyhydroxystearate와 Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone을 보조 유화제로 하는 유화 체계에, 전해질로 Sodium chloride를 0.5 %, 유화 안정화제로 Distearaldimonium chloride를 1 %, 유상 겔화제로 Glyceryl behenate/eicosadioate를 0.5 % 적용한 유화 입자도 작고 조밀하며 점도도 2,000 cps 이하로 일정하게 유지되는 안정한 저점도 W/O 에멀전을 제조할 수가 있었다. 또한 상기와 같은 에멀전 베이스에 무기 자외선 차단성분의 적용 실험을 통하여 안정성이 우수한 저점도 플루이드형 자외선 차단제품의 개발 가능성도 긍정적으로 검토할 수가 있었다.

주제어 : W/O 에멀전, 안정성, 유화제, 전해질, 무기 자외선 차단성분

Abstract : In this study, we tried the various experiments using the emulsifier, electrolyte, stabilizer and gelling agent in order to improve a stability of low viscosity W/O emulsion. As a result, when we used polyglyceryl-4 diisostearate/polyhydroxystearate/sebacate as a main emulsifier, PEG-30 dipolyhydroxystearate and cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone as a co-emulsifier for stable emulsification system, 0.5 % sodium chloride as an electrolyte, 1 % distearaldimonium chloride as a stabilizer, 0.5 % glyceryl behenate/eicosadioate as an oil gelling agent, emulsion particle is the best. Also, we got the stable and low viscosity W/O emulsion maintained at a constant viscosity at

[†]Corresponding author
(E-mail: daviz707@nate.com)

2,000 cps or less. In addition, we were able to examine the possibility of development of low viscosity fluids type sunscreens with excellent feeling and stability through the application of inorganic sunscreen agents.

Keywords : W/O emulsion, stability, emulsifier, electrolyte, inorganic sunscreen agents

1. 서론

일반적으로 에멀전은 유상이 수상에 분산되어 있는 O/W (Oil-in-Water) 에멀전과 수상이 유상에 분산되어 있는 W/O (Water-in-Oil) 에멀전으로 나눌 수 있다. W/O 에멀전은 외상의 오일이 피부에 오일막을 형성하여 피부 보습효과가 우수한 장점을 지니고 있고 내수성이 높아 메이크업 제품 및 자외선 차단 제품에 많이 이용되고 있으며, 사람의 피부가 친수성의 성질보다는 친유성에 가깝기 때문에 W/O 에멀전이 O/W 에멀전에 비해 피부에 더 적합한 제형으로도 알려져 있다[1,2]. 하지만 이러한 장점에도 불구하고 유화 화장품은 O/W 에멀전이 주류를 이루고 있는데, 그 이유는 W/O 에멀전의 사용감이 다소 무겁고 번들거리며, 특히 유화 안정성 확보에 어려움이 있기 때문이다[3].

O/W 유화는 계면활성제 선정이 상대적으로 용이해 안정화가 가능한데, 예를 들면 비이온 계면활성제의 POE 체인을 조절할 수 있어 엔트로피 반발을 증대시키기도 하고 이온성 계면활성제의 정전기적 반발력을 이용하여 안정화시킬 수가 있지만, W/O 유화는 연속상에 전기 이중층이 없고 안정도의 중요 인자인 정전기적 반발력이 없어 일반적으로 W/O 에멀전의 제조가 쉽지 않다[4]. 또한 W/O 유화에서는 보통 친유성 계면활성제를 선택하는데 친유성 계면활성제는 친수성이 낮아 계면에 흡착되어야 할 계면활성제가 유상 중에 분산 용해되는 경향이 커서 물과 오일의 계면 안정화를 유도하기 어려우며[5], 무거운 사용감의 개선을 위해 실리콘 오일과 극성 오일을 다량 사용 시에도 경시 변화에 안정한 W/O 에멀전을 얻는 것이 어렵다[6]. 특히 점도가 낮은 저점도 W/O 에멀전의 경우는 유화 입자가 크게 형성되고 입자간의 상호 합일(Coalescence)이나 응집(Flocculation), 크리밍(Creaming) 등의 현상이 더욱더 촉진되는 경향이 있어 실제 제품화에는 많은 어려움이 있다. 따라서 이러한 W/O 에

멀전의 안정성 개선을 위한 여러 연구들이 많이 진행되어져 왔는데, 유화제의 종류 및 구조적 특성을 이용한 안정도 개선 방법[3], NaCl, KCl, MgSO₄와 같은 전해질을 적절하게 수상에 첨가하여 에멀전의 안정도를 높이는 방법[7], 외상에 사용되는 오일의 극성을 잘 조절하여 W/O 에멀전의 유변학적 특성에 영향을 주는 방법[8], 외상에 결정을 형성하는 왁스를 사용하거나 계면에 영향을 주는 콜로이드 물질을 첨가하여 에멀전의 안정도를 높이는 방법[9-11] 등이 연구된 바가 있다.

본 연구에서는 안정한 W/O 에멀전을 위한 여러 조건들을 전체적으로 검토해 보았고, 특히 유동성이 높은 저점도 에멀전의 안정성 증진을 위하여 단계적으로 다양한 실험을 진행하여 보았다. W/O 에멀전의 안정성에 있어서 가장 중요한 요소라고 판단된 유화제 적용 실험에서는 계열에 따라 Glyceryl ester, Sugar ester, Glucose ester, PEG ester, Modified silicone계를 이용해 총 17종의 유화제를 선정하여 실험에 적용해 보았으며, 이밖에 오일의 종류(극성, 비극성), 전해질의 영향, 유화 안정화제의 영향, 수상 및 유상 겔화제의 영향 등을 조사하여 보다 안정한 저점도의 W/O 에멀전을 개발해 보고자 하였다. 또한 무기 자외선 차단성분의 적용 실험을 통하여 사용감과 안정성 우수한 저점도 플루이드형 자외선 차단제품의 개발 가능성도 검토해 보았다.

2. 재료 및 실험

2.1. 원료 및 기기

2.1.1. 원료

본 실험에서 유화제로는 Polyglyceryl-4 diisostearate/polyhydroxystearate/sebacate (Evonik, Germany), Glyceryl isostearate (Seiwa kasei, Japan), Glyceryl diisostearate (Nihon

emulsion, Japan), Sorbitan sesquioleate (Croda, England), Sorbitan isostearate (Croda, England), Sorbitan olivate (B&T SRL, Italy), Methyl glucose sesquistearate (Lubrizol, USA), Methyl glucose dioleate (Lubrizol, USA), PEG-30 dipolyhydroxystearate (Croda, England), Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone (Abil EM 90, Abil EM 180) (Evonik, Germany), PEG-7 dimethicone (Nihon emulsion, Japan), PEG-10 dimethicone (Shin-Etsu, Japan), PEG-9 polydimethylsiloxylethyl dimethicone (Shin-Etsu, Japan), Lauryl PEG-9 polydimethylsiloxylethyl dimethicone (Shin-Etsu, Japan), Lauryl PEG-10 tris(trimethylsiloxy) silylethyl dimethicone (Dow corning, USA), Hydrolyzed silk PG-propyl methylsilanediol crosspolymer (Seiwa kasei, Japan)를 사용하였고, 오일로는 Dimethicone (KCC, Korea), Cyclopentasiloxane (KCC, Korea), Caprylic/ capric triglyceride (Inolex, USA), Butyloctyl salicylate (Hallstar, USA), C12-15 alkyl benzoate (Sabo, Italy)를 사용하였으며, 전해질로는 Sodium chloride (Hanju, Korea)를 이용하였다. 또한 수상 겔화제로 Xanthan gum(CP Kelco, USA), Hydroxyethyl acrylate/sodium acryloyldimethyl taurate copolymer (Seppic, France), 유상 겔화제로 Glyceryl behenate/ polyglyceryl-6 octastearate (Taiyo kagaku, Japan), Glyceryl behenate/ eicosadioate (Nisshin oilio, Japan)를 사용하였고, 안정화제로 Cetearyl alcohol (Kokyu alcohol, Japan), Stearic acid (Emery, Malaysia), Distearyl dimonium chloride (Evonik, Germany)를 사용하였으며, 무기 자외선 차단제로는 Titanium dioxide (36 %, Coco-caprylate/caprinate, Polyhydroxystearic acid) (Choice international, Korea), Titanium dioxide (32 %, Cyclopentasiloxane, PEG-10 dimethicone) (Choice international, Korea), Zinc oxide (57 %, Coco-caprylate/caprinate, Polyhydroxystearic acid) (Choice international, Korea), Zinc oxide (48 %, Cyclopentasiloxane, PEG-10 dimethicone) (Choice international, Korea)를 이용하였다. 이 외에 킬레이트제와 보습제 등을 실험 원료로 사용하였다.

2.1.2. 기기

W/O 에멀전의 제조를 위하여 호모 믹서(T.K. Robo Mics, Tokushu Kika, Japan)를 사용하였으며, 제조된 에멀전의 유화 입자는 광학 현미경 (Labophot-2, Nikon, Japan)과 이미지 분석기 (CP15U, Mitsubishi, Japan)를 이용하여 관찰하였다. 또한 에멀전의 점도 측정을 위하여 점도계 (LVT230, RVT230, Brookfield, USA)를 사용하였으며, 원심 분리기(1580MGR, Gyrozen, Korea)를 이용하여 에멀전의 분리 유무를 확인하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 유화제 및 오일 종류에 따른 저점도 W/O 에멀전 형성 능력

유화제와 오일의 종류에 따른 저점도 W/O 에멀전의 형성 능력을 알아보기 위하여 유화제는 HLB값이 비교적 낮은 클리세릴 에스테르계, 슈가 에스테르계, 글루코오스 에스테르계, PEG 에스테르계 그리고 실리콘계의 17종류와 극성에 따른 오일 4종을 선정하여 아래 Table 1에 나타난 베이스의 조성으로 총 68개의 샘플을 제조하였다. 에멀전의 제조는 유상과 수상을 약 80 °C까지 가열하여 완전 용해시키고 유상에 수상을 5 min 동안 서서히 투입하면서 H/M 2,500 rpm으로 예비 유화를 한 후, 10 min 동안 H/M 3,000 rpm으로 2차 유화를 하고 냉각하였다. 점도 2,000 cps 이하의 저점도 W/O 에멀전 제조를 위하여 오일의 함량은 38 %로 고정하여 실험하였으며, 제조 후 익일 안정도 및 점도를 측정한다. 다음 25 °C와 45 °C 조건에 1주간 보관한 후 다시 에멀전의 안정도 및 점도를 확인하였다.

2.2.2. 유화제 조합과 전해질 첨가에 따른 유화 안정성 비교

유화제의 조합과 전해질 함유에 따른 저점도 W/O 에멀전의 유화 안정성을 알아보기 위하여 아래 Table 2에 나타난 베이스의 조성으로 총 9개의 샘플을 제조하였다. 유화제는 2.2.1에서의 실험 결과를 바탕으로 3그룹을 선정하였으며, 전해질인 Sodium chloride의 함량은 각각 0.5 %, 1 % 씩 처방하여 에멀전을 제조하였다. 에멀전의 제조방법은 2.2.1의 방법과 동일하게 진행하였으며, 제조 후 익일 안정도 및 점도를 측정한다. 다음 25 °C와 45 °C 조건에 6주간 보관하면서 매주마다 에멀전의 안정도 및 점도를 확인하였다.

Table 1. Formulation of W/O Emulsion with Emulsifier and Oil

Ingredients	Sample (wt %)			
	1	2	3	4
A) Polyglyceryl-4 diisostearate/ polyhydroxystearate/sebacate				
B) Glyceryl isostearate				
C) Glyceryl diisostearate				
D) Sorbitan sesquioleate				
E) Sorbitan isostearate				
F) Sorbitan olivate				
G) Methyl glucose sesquistearate				
H) Methyl glucose dioleate				
I) PEG-30 dipolyhydroxystearate				
J) Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone (Abil EM 90)				
K) Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone (Abil EM 180)				
L) PEG-7 dimethicone				
M) PEG-10 dimethicone				
N) PEG-9 polydimethylsiloxylethyl dimethicone				
O) Lauryl PEG-9 polydimethylsiloxylethyl dimethicone				
P) Lauryl PEG-10 tris(trimethylsiloxylethyl) dimethicone				
Q) Hydrolyzed silk PG-propyl methylsilanediol crosspolymer				
Dimethicone	38.00			
Cyclopentasiloxane		38.00		
Caprylic/capric triglyceride			38.00	
Butyloctyl salicylate				38.00
Glycerin		2.00		
Butylene glycol		2.00		
Disodium EDTA		0.01		
P.W.		to 100		

each 2.00

2.2.3. 유화 안정화제 첨가에 따른 유화 안정성 비교

유화 안정화제의 첨가에 따른 저점도 W/O 에멀전의 유화 안정성을 알아보기 위하여 아래 Table 3에 나타난 베이스의 조성으로 총 5개의 샘플을 제조하였다. 유화 안정화제는 Cetearyl alcohol과 Stearic acid를 동량으로 0.5 %와 1 %씩 처방한 에멀전과 Distearaldimonium chloride의 함량을 0.5 %와 1 %씩 처방한 에멀전으로 제조하였다. 에멀전의 제조방법은 2.2.1의 방법과 동일하게 진행하였으며, 제조 후 익일 안정도 및 점도를 측정하는 다음 25 °C와 45 °C 조건에 6주간 보관하면서 매주마다 에멀전의 안정도 및 점

도를 확인하였다.

2.2.4. 수상 및 유상 겔화제 첨가에 따른 유화 안정성 비교

수상 및 유상 겔화제의 첨가에 따른 저점도 W/O 에멀전의 유화 안정성을 알아보기 위하여 아래 Table 4에 나타난 베이스의 조성으로 수상 겔화제로는 Xanthan gum과 Hydroxyethyl acrylate/sodium acryloyldimethyl taurate copolymer, 유상 겔화제로는 Glyceryl behenate/polyglyceryl-6 octastearate와 Glyceryl behenate/eicosadioate를 처방하여 총 9개의 샘플을 제조하였으며, 수상 겔화제 적용 시에는 전해

Table 2. Formulation of W/O Emulsion with Emulsifier and Electrolyte

Ingredients	Sample (wt %)								
	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
Polyglyceryl-4 diisostearate/polyhydroxystearate/sebacate				0.50	0.50	0.50	2.00	2.00	2.00
PEG-30 dipolyhydroxystearate							0.50	0.50	0.50
Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone (Abil EM 180)							0.50	0.50	0.50
Hydrolyzed silk PG-propyl methylsilanediol crosspolymer	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00			
Caprylic/capric triglyceride						38.00			
Glycerin						2.00			
Butylene glycol						2.00			
Sodium chloride		0.50	1.00		0.50	1.00		0.50	1.00
Disodium EDTA						0.01			
P.W.									to 100

Table 3. Formulation of W/O Emulsion with Stabilizers

Ingredients	Sample (wt %)				
	S1	S2	S3	S4	S5
Polyglyceryl-4 diisostearate/polyhydroxystearate/sebacate					2.00
PEG-30 dipolyhydroxystearate					0.50
Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone(Abil EM 180)					0.50
Caprylic/capric triglyceride					38.00
Cetearyl alcohol			0.50	1.00	
Stearic acid			0.50	1.00	
Distearyldimonium chloride					0.50 1.00
Glycerin					2.00
Butylene glycol					2.00
Sodium chloride					0.50
Disodium EDTA					0.01
P.W.					to 100

질을 첨가하지 않았다. 에멀전의 제조방법은 2.2.1의 방법과 동일하게 진행하였으며, 제조 후 익일 안정도 및 점도를 측정하고 다음 25 °C와 45 °C 조건에 6주간 보관하면서 매주마다 에멀전의 안정도 및 점도를 확인하였다.

2.2.5. 무기 자외선 차단제 함유 저점도 W/O 에멀전의 제조 및 유화 안정성

무기 자외선 차단제가 함유된 저점도 W/O 에멀전의 유화 안정성을 알아보기 위하여 아래 Table 5에 나타난 베이스의 조성으로 총 8개의 샘플을 제조하였다. 오일로는 Caprylic/capric

Table 4. Formulation of W/O Emulsion with Gelling Agents

Ingredients	Sample (wt %)								
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
Polyglyceryl-4 diisostearate/polyhydroxystearate/sebacate					2.00				
PEG-30 dipolyhydroxystearate					0.50				
Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone (Abil EM 180)					0.50				
Caprylic/capric triglyceride					38.00				
Distearyldimonium chloride					1.00				
Xanthan gum		0.05	0.10						
Hydroxyethyl acrylate/sodium acryloyldimethyl taurate copolymer				0.10	0.20				
Glyceryl behenate/polyglyceryl-6 octastearate						0.50	1.00		
Glyceryl behenate/eicosadioate								0.50	1.00
Glycerin					2.00				
Butylene glycol					2.00				
Sodium chloride	0.50					0.50	0.50	0.50	0.50
Disodium EDTA					0.01				
P.W.					to 100				

triglyceride, C12-15 alkyl benzoate, Cyclopentasiloxane을 적용해 보았고, 무기 자외선 차단제로 사용된 Titanium dioxide와 Zinc oxide는 각각 Coco-caprylate/caprinate와 Cyclopentasiloxane으로 분산된 베이스 원료를 사용하였으며, 무기 분체의 분산 함량에 맞게 처방에서의 오일 총 함량은 38 %가 되도록 조정하였다. 또한 오일로 Cyclopentasiloxane이 적용되는 샘플은 유화제로 PEG-10 dimethicone을 처방하여 따로 유화 안정성을 확인해 보았다. 에멀전의 제조방법은 2.2.1의 방법과 동일하게 진행하였으며, 제조 후 익일 안정도 및 점도를 측정한다음 25 °C와 45 °C 조건에 6주간 보관하면서 매주마다 에멀전의 안정도 및 점도를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유화제 및 오일 종류에 따른 저점도 W/O 에멀전 형성 능력

Table 1의 조성으로 17종의 유화제와 4종의 오일을 이용하여 점도 2,000 cps 이하의 저점도 W/O 에멀전을 제조해 본 결과, 제조 후 익일 총 17종의 유화제 중 25 °C 보관 조건에서는 10종의 유화제가, 45 °C 보관 조건에서는 8종의 유화제가 유화가 가능한 것으로 나타났으며, 극성이 낮은 오일보다는 높은 오일의 조건에서 에멀전 형성 능력이 더 우수한 것으로 나타났다. 유화제 중 Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone (Abil EM 180)은 25 °C 보관 조건에서 오일 4종 중 3종의 조건을 만족시키는 유화능을 나타내었다. 그렇지만 극성에 따른 4종의 오일 조건을 모두 만족시키는 유화제는 없었으며, 특히 유상이 디메치콘인 경우에는 유화가 전혀 이루어지지 않았다(Table 6). 1주 후의 안정도 관찰에서는 유화제로 Polyglyceryl-4 diisostearate/ polyhydroxystearate/sebacate, PEG-30 dipolyhydroxy-

Table 5. Formulation of W/O Emulsion with Inorganic Sunscreen Agents

Ingredients	Sample (wt %)							
	U1	U2	U3	U4	U5	U6	U7	U8
Polyglyceryl-4 diisostearate/polyhydroxystearate/sebacate	2.00	2.00	2.00		2.00	2.00	2.00	
PEG-30 dipolyhydroxystearate	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone (Abil EM 180)	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
PEG-10 dimethicone				2.00				2.00
Caprylic/capric triglyceride	27.30				26.00			
C12-15 alkyl benzoate		27.30				26.00		
Cyclopentasiloxane			27.30	27.30			26.00	26.00
Titanium dioxide (36 %) (Coco-caprylate/caprato, Polyhydroxystearic acid)	10.00	10.00	10.00	10.00				
Zinc oxide (57 %) (Coco-caprylate/caprato, Polyhydroxystearic acid)	10.00	10.00	10.00	10.00				
Titanium dioxide (32 %) (Cyclopentasiloxane, PEG-10 dimethicone)					10.00	10.00	10.00	10.00
Zinc oxide (48 %) (Cyclopentasiloxane, PEG-10 dimethicone)					10.00	10.00	10.00	10.00
Distearyldimonium chloride				1.00				
Glyceryl behenate/eicosadioate				0.50				
Glycerin				2.00				
Butylene glycol				2.00				
Sodium chloride				0.50				
Disodium EDTA				0.01				
P.W.				to 100				

stearate, Hydrolyzed silk PG-propyl methylsilanediol crosspolymer가 적용된 에멀전들이 25 °C 조건에서 비교적 양호한 점도 및 안정도를 나타냈으며, 나머지 유화제의 조건에서는 모두 에멀전이 분리되는 결과가 나타났다(Table 6, 7). 상기 실험 결과는 유화제의 HLB 및 분자량과 오일의 극성, 비극성 유무가 에멀전의 안정도에 있어서 중요한 요소임을 알 수 있으며, HLB가 낮은 친유성 유화제들은 대체로 W/O 에멀전 형성 시 표면장력을 낮추어 유화력을 높이는 것이 쉽지 않기 때문에 유화제 선정 시에는

신중한 검토가 필요하다고 할 수 있겠다[12-15].

3.2. 유화제 조합과 전해질 첨가에 따른 유화 안정성 비교

유화제의 조합은 3.1에서의 실험 결과를 바탕으로 동일 조건에서 점도가 비교적 높게 형성된 Hydrolyzed silk PG-propyl methylsilanediol crosspolymer의 단독 처방과, 안정성이 비교적 양호했던 Polyglyceryl-4 diisostearate/polyhydroxystearate/sebacate와의 복합 처방, 그리고 Polyglyceryl-4 diisostearate/ polyhydroxy-

Table 6. Stability of W/O Emulsion with Emulsifier and Oil

	1 day (25 °C)				1 week (25 °C)				1 day (45 °C)				1 week (45 °C)			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
A	■	■	○	○	■	■	○	○	■	■	○	○	■	■	■	■
B	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
C	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
D	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
E	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
F	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
G	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
H	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
I	■	■	○	○	■	■	○	○	■	■	○	○	■	■	■	■
J	■	■	○	○	■	■	■	■	■	■	○	○	■	■	■	■
K	■	○	○	○	■	■	■	■	■	■	○	○	■	■	■	■
L	■	○	■	■	■	■	■	■	■	○	■	■	■	■	■	■
M	■	○	■	■	■	■	■	■	■	○	■	■	■	■	■	■
N	■	○	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
O	■	■	○	○	■	■	■	■	■	■	○	○	■	■	■	■
P	■	■	○	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Q	■	■	○	○	■	■	○	○	■	■	○	○	■	■	■	○

A~Q: Emulsifier (Table. 1), 1: Dimethicone, 2: Cyclopentasiloxane, 3: Caprylic/capric triglyceride, 4: Butyloctyl salicylate, ○: Stable, ■: Unstable

Table 7. Viscosity of W/O Emulsion with Emulsifier and Oil

	1 day (cps, 25 °C)				1 week (cps, 25 °C)			
	1	2	3	4	1	2	3	4
A	■	■	600	500	■	■	600	500
I	■	■	400	400	■	■	400	300
J	■	■	700	600	■	■	■	■
K	■	500	600	700	■	■	■	■
L	■	100	■	■	■	■	■	■
M	■	150	■	■	■	■	■	■
N	■	100	■	■	■	■	■	■
O	■	■	1,000	500	■	■	■	■
P	■	■	1,100	■	■	■	■	■
Q	■	■	1,700	1,000	■	■	1,500	1,000

A~Q: Emulsifier (Table. 1), 1: Dimethicone, 2: Cyclopentasiloxane, 3: Caprylic/capric triglyceride, 4: Butyloctyl salicylate, ■: Unstable

Table 8. Stability of W/O Emulsion with Emulsifier and Electrolyte

	Sample (week, 25 °C)							Sample (week, 45 °C)						
	1'	1	2	3	4	5	6	1'	1	2	3	4	5	6
R1	○	○	■	■	■	■	■	○	■	■	■	■	■	■
R2	○	■	■	■	■	■	■	○	■	■	■	■	■	■
R3	○	■	■	■	■	■	■	○	■	■	■	■	■	■
R4	○	○	■	■	■	■	■	○	■	■	■	■	■	■
R5	○	■	■	■	■	■	■	○	■	■	■	■	■	■
R6	○	■	■	■	■	■	■	○	■	■	■	■	■	■
R7	○	○	■	■	■	■	■	○	■	■	■	■	■	■
R8	○	○	○	○	○	○	■	○	○	○	■	■	■	■
R9	○	○	○	○	○	○	■	○	○	○	■	■	■	■

R1~R3: Emulsifier (Q), R4~R6: Emulsifier (A, Q), R7~R9: Emulsifier (A, I, K),
 R1, R4, R7: Sodium chloride 0.00 %, R2, R5, R8: Sodium chloride 0.50 %,
 R3, R6, R9: Sodium chloride 1.00 %, 1': 1 day, ○: Stable, ■: Unstable

Table 9. Viscosity of W/O Emulsion with Emulsifier and Electrolyte

	Sample (cps, 25 °C)						
	1 day	1 week	2 week	3 week	4 week	5 week	6 week
R1	1,700	1,500	■	■	■	■	■
R2	1,400	■	■	■	■	■	■
R3	1,400	■	■	■	■	■	■
R4	400	450	■	■	■	■	■
R5	400	■	■	■	■	■	■
R6	400	■	■	■	■	■	■
R7	500	500	■	■	■	■	■
R8	600	600	600	600	600	600	■
R9	600	600	600	600	600	600	■

R1~R3: Emulsifier (Q), R4~R6: Emulsifier (A, Q), R7~R9: Emulsifier (A, I, K),
 R1, R4, R7: Sodium chloride 0.00 %, R2, R5, R8: Sodium chloride 0.50 %,
 R3, R6, R9: Sodium chloride 1.00 %, ■: Unstable

stearate/sebacate를 주 유화제로 하면서 PEG-30 dipolyhydroxystearate와 Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone (Abil EM 180)을 보조 유화제로 하는 3그룹을 선정하였으며, 전해질인 Sodium chloride의 함량은 각각 0.5 %, 1 % 씩 처방하여 Table 2의 조성으로 에멀전을 제조하였다. 그 결과 Hydrolyzed silk PG-propyl methylsilanediol crosspolymer가 단독 처방된 R1~R3 에멀전은 전해질이 첨가되면 점도와 안정성이 낮아지는 것으로 나타났으며, Hydrolyzed

silk PG-propyl methylsilanediol crosspolymer와 Polyglyceryl-4 diisostearate/ polyhydroxy-stearate/sebacate가 복합 처방된 R4~R6 에멀전도 전해질이 첨가되면 1주 후에 에멀전이 분리되면서 안정성이 떨어지고, 점도도 R1~R3의 에멀전보다 낮아지는 것으로 나타났다(Table 8, 9). 이와 같은 현상은 유화제인 Hydrolyzed silk PG-propyl methylsilanediol crosspolymer는 Silicone backbone에 친유성인 Alkyl group과 친수성인 Hydrolyzed silk group이 교차적으로 배

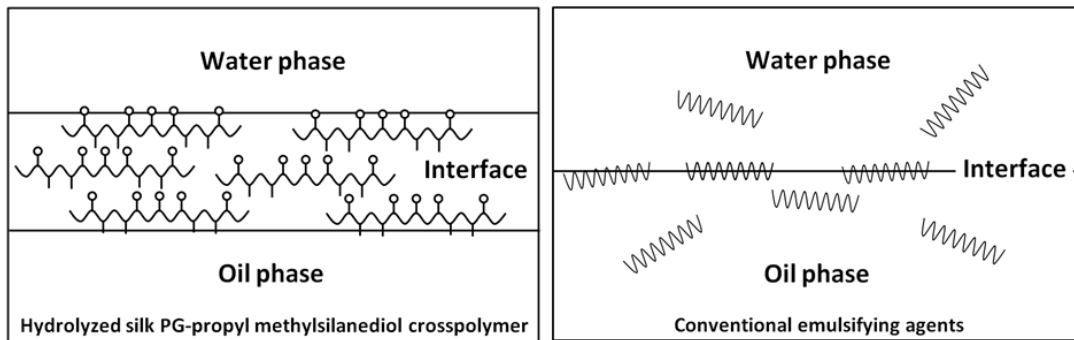


Fig.1. Interfacial status of emulsifying agents.

열되는 구조를 지닌 물질로서 일반적인 유화제들과는 달리 계면을 두껍게 형성하는 성질이 있으므로, 다른 유화제와의 혼용 처방이나 전해질 첨가 시에는 이 계면 층에 변화가 일어나 유화제 본래의 특성이 줄어들어 유화력도 떨어지는 것으로 사료된다(Figure 1).

반면에 Polyglyceryl-4 diisostearate/polyhydroxystearate/sebacate, PEG-30 dipolyhydroxystearate 그리고 Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone (Abil EM 180)이 처방된 에멀전 중 전해질이 함유된 R8, R9 샘플은 25 °C 조건에서 5주, 45 °C 조건에서 2주 동안 안정한 상태를 나타내었으며, 점도도 5주 동안 600 cps로 균일하게 유지되었다(Table 8, 9). 유화 입자의 비교에서는 전해질이 첨가되지 않은 R7 샘플보다 전해질이 함유된 R8, R9 샘플이 보다 작고 조밀한 입자의 상태를 나타냈으며 전해질 함량에 다른 차이는 없었다(Figure 2).

3.3. 유화 안정화제 첨가에 따른 유화 안정성 비교

유화 안정화제의 함유에 따른 유화 안정성을 알아보기 위하여 Ceteryl alcohol, Stearic acid, Distearyltrimonium chloride를 사용해 Table 3의 조성으로 에멀전을 제조하였다. 그 결과 Ceteryl alcohol과 Stearic acid가 함유된 S2, S3 샘플은 처방 함량이 높아질수록 점도가 낮아지고 유화입자가 커지는 등 안정도가 떨어지는 것으로 나타났다. 이것은 두 성분이 내상이 아닌 외상에 존재하는 W/O 제형에서는 유화 안정성 향상에 도움이 되지 않음을 나타내어 주었다. Distearyltrimonium chloride가 함유된 S4, S5 샘플은

25 °C 조건에서 6주, 45 °C 조건에서 3주 동안 안정한 상태를 나타내었고 점도도 처방 전보다 높게 측정되었으며, 유화 입자는 함량이 높을수록 조금 더 작고 조밀한 경향을 나타내었다(Table 10, 11, Figure 3). Distearyltrimonium chloride는 일반적으로 대전방지제로 많이 사용되는 디알킬 4급 암모늄염형의 양이온 계면활성제로서 S4와 S5 에멀전의 유화 입자들을 더욱 균일하고 안정하게 유지시켜 준 것으로 사료된다.

3.4. 수상 및 유상 겔화제 첨가에 따른 유화 안정성 비교

수상 및 유상 겔화제의 함유에 따른 유화 안정성을 알아보기 위하여 Table 4의 조성으로 에멀전을 제조해 보았다. 그 결과 수상 겔화제로 Xanthan gum과 Hydroxyethyl acrylate/sodium acryloyldimethyl taurate copolymer가 함유된 T2~T5 샘플과, 유상 겔화제로 Glycerol behenate/polyglyceryl-6 octastearate가 적용된 T6, T7 샘플은 처방 전보다 유화 안정성이 좋지 않으며, 점도도 시간이 지날수록 낮아지는 현상을 나타내었다. 반면에 유상 겔화제로 Glycerol behenate/eicosadioate가 적용된 T8, T9 샘플은 25 °C 조건에서 6주, 45 °C 조건에서 3주 동안 안정한 상태를 나타내었고 점도는 처방 전보다 높게 측정되었으며, 유화 입자는 함량이 낮을수록 조금 더 작고 조밀한 경향을 나타내었다(Table 12, 13, Figure 4).

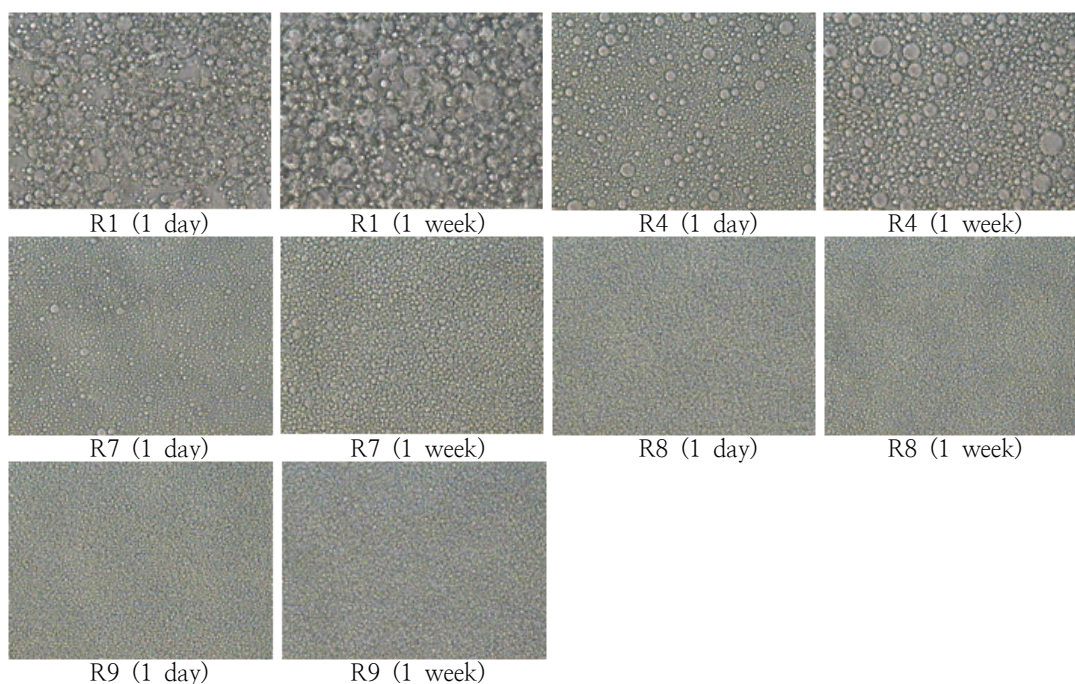


Fig. 2. Particle shape and distribution pattern of W/O emulsion (25 °C) with emulsifier and electrolyte. (× 200)

Table 10. Stability of W/O Emulsion with Stabilizers

	Sample (week, 25 °C)							Sample (week, 45 °C)						
	1'	1	2	3	4	5	6	1'	1	2	3	4	5	6
S1	○	○	○	○	○	○	■	○	○	○	■	■	■	■
S2	○	○	○	■	■	■	■	○	■	■	■	■	■	■
S3	○	○	○	■	■	■	■	○	■	■	■	■	■	■
S4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	■	■	■
S5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	■	■	■

S1: Control, S2~S3: Cetearyl alcohol & Stearic acid (0.50~1.00 %), S4~S5: Distearyltrimonium chloride (0.50~1.00 %), 1': 1 day, ○: Stable, ■: Unstable

Table 11. Viscosity of W/O Emulsion with Stabilizers

	Sample (cps, 25 °C)						
	1 day	1 week	2 week	3 week	4 week	5 week	6 week
S1	600	600	600	600	600	600	■
S2	500	500	500	■	■	■	■
S3	450	450	450	■	■	■	■
S4	600	650	750	750	750	750	750
S5	850	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

S1: Control, S2~S3: Cetearyl alcohol & Stearic acid (0.50~1.00 %), S4~S5: Distearyltrimonium chloride (0.50~1.00 %), ■: Unstable

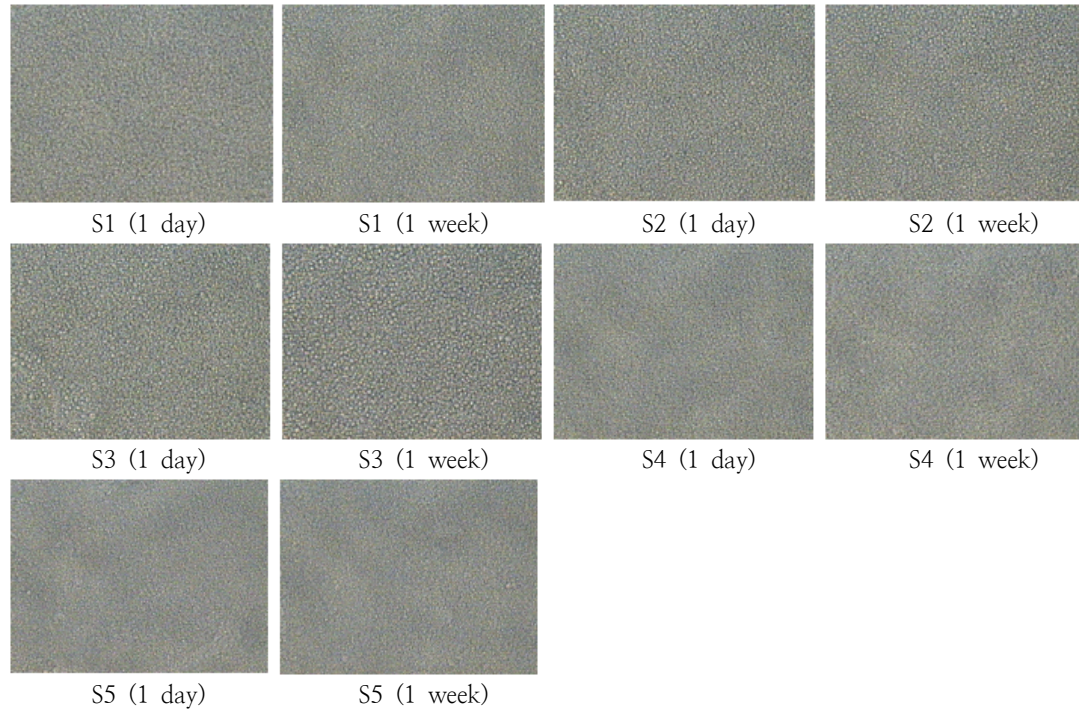


Fig. 3. Particle shape and distribution pattern of W/O emulsion (25 °C) with stabilizers. (× 200)

Table 12. Stability of W/O Emulsion with Gelling Agents

	Sample (week, 25 °C)						Sample (week, 45 °C)							
	1'	1	2	3	4	5	6	1'	1	2	3	4	5	6
T1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	■	■	■
T2	○	○	■	■	■	■	■	○	■	■	■	■	■	■
T3	○	○	■	■	■	■	■	○	■	■	■	■	■	■
T4	○	○	○	○	■	■	■	○	○	■	■	■	■	■
T5	○	○	○	○	■	■	■	○	○	■	■	■	■	■
T6	○	■	■	■	■	■	■	○	○	■	■	■	■	■
T7	○	■	■	■	■	■	■	○	○	■	■	■	■	■
T8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	■	■	■
T9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	■	■	■

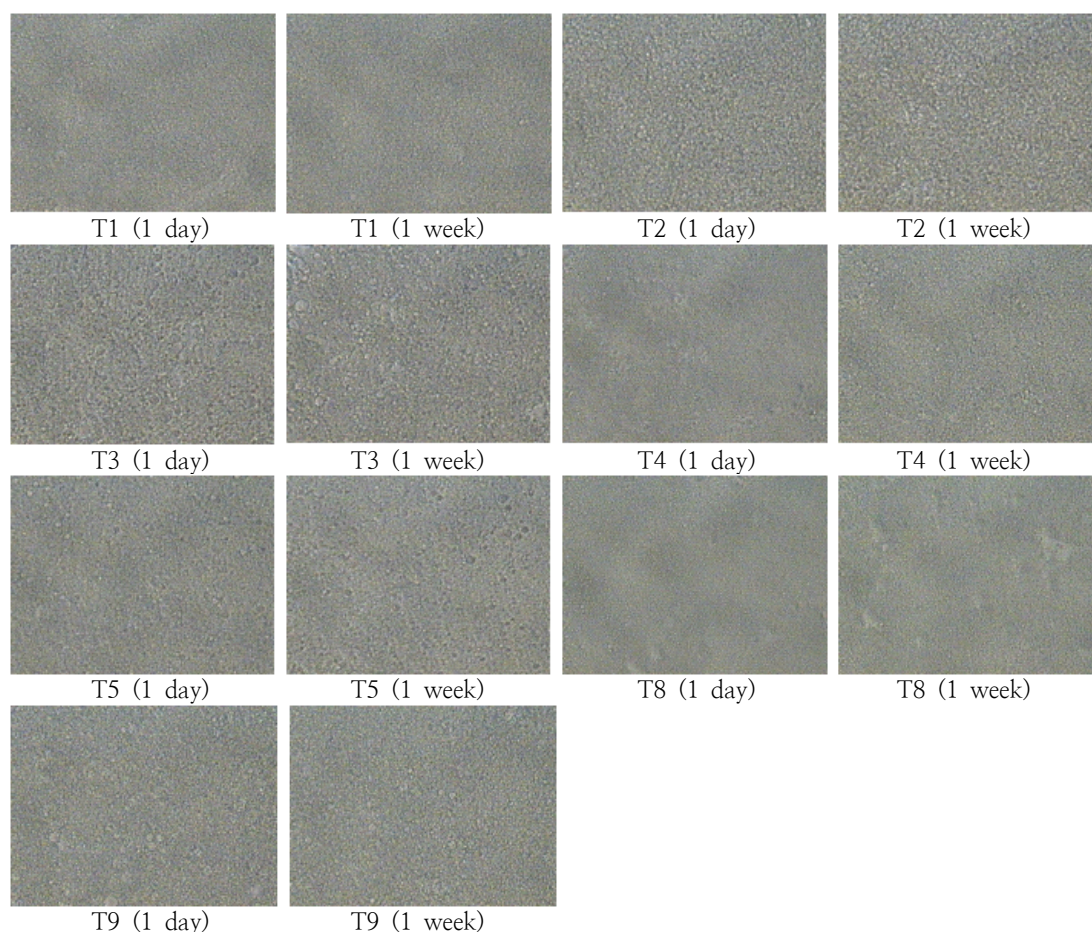
T1: Control, T2~T3: Xanthan gum (0.05~0.10 %), T4~T5: Hydroxyethyl acrylate/sodium acryloyldimethyl taurate Copolymer (0.10~0.20 %), T6~T7: Glyceryl behenate/polyglyceryl-6 octastearate (0.50~1.00 %), T8~T9: Glyceryl behenate/eicosadioate (0.50~1.00 %),

1': 1 day, ○: Stable, ■: Unstable

Table 13. Viscosity of W/O Emulsion with Gelling Agents

	Sample (cps, 25 °C)						
	1 day	1 week	2 week	3 week	4 week	5 week	6 week
T1	850	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
T2	2,000	1,500	■	■	■	■	■
T3	2,400	1,700	■	■	■	■	■
T4	800	750	750	750	■	■	■
T5	1,100	900	900	800	■	■	■
T6	2,600	■	■	■	■	■	■
T7	3,500	■	■	■	■	■	■
T8	900	1,200	1,200	1,200	1,200	1,200	1,200
T9	1,000	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600	1,600

T1: Control, T2~T3: Xanthan gum (0.05~0.10 %), T4~T5: Hydroxyethyl acrylate/sodium acryloyldimethyl taurate Copolymer (0.10~0.20 %), T6~T7: Glyceryl behenate/polyglyceryl-6 octastearate (0.50~1.00 %), T8~T9: Glyceryl behenate/eicosadioate (0.50~1.00 %), ■: Unstable

Fig. 4. Particle shape and distribution pattern of W/O emulsion (25 °C) with gelling agents. ($\times 200$)

3.5. 무기 자외선 차단제 함유 저점도 W/O

에멀전의 제조 및 유화 안정성

무기 자외선 차단제가 함유된 저점도 W/O 에멀전의 유화 안정성을 확인해보기 위해 Table 5의 조성으로 에멀전을 제조해 보았다. 그 결과 Titanium dioxide와 Zinc oxide의 분산 용매가 Coco-caprylate/caprinate인 U1~U4 에멀전은 처방에서 오일로 Caprylic/capric triglyceride와 C12-15 alkyl benzoate가 적용될 시 저점도의 안정한 W/O 에멀전이 형성되는 것을 확인할 수 있었으며, 비극성인 Cyclopentasiloxane이 적용될 경우는 유화가 되지 않았다. 반면에 Titanium dioxide와 Zinc oxide의 분산 용매가 Cyclopentasiloxane인 U5~U8 에멀전은 처방에서 오일로 Caprylic/capric triglyceride와 C12-15 alkyl benzoate가 적용될 시 점도는 10,000 cps 이상 높게 형성이 되지만 25 °C 조건에서 4주, 45 °C 조건에서 1주 만에 에멀전 분리 현상이 나타났다며, 오일로 Cyclopentasiloxane이 적용될 경우는 유화제로 PEG-10 dimethicone을 처방 시, 보다 안정한 에멀전을 형성하였다(Table 14, 15). 유화 입자는 처방되는 오일이 비극성 오일보다는 극성 오일인 경우가, C12-15 alkyl benzoate보다는 Caprylic/capric triglyceride인 경우가 더욱 작고 조밀한 입자를 형성하였다(Figure 5). 원심분리 실험에서는 U1, U2 에멀전이 10,000 rpm부터 오일 층의 분리 없이 무기 분체

만 침전되어 가장 안정한 것으로 나타났으며, U5, U6 에멀전은 7,500 rpm에서 오일 층 분리 및 15,000 rpm에서 무기 분체의 침전, U7, U8 에멀전은 5,000 rpm에서 오일 층 분리 및 10,000 rpm에서 무기 분체의 침전이 일어나 불안정한 에멀전의 특성을 나타내었다(Table 16).

4. 결론

본 실험에서는 일반적으로 O/W 에멀전에 비해 안정화가 어려운 W/O 에멀전, 특히 유동성이 높은 저점도 W/O 에멀전의 안정성 증진을 위하여 단계적으로 다양한 실험을 수행하여 보았다. W/O 에멀전의 안정성에 있어서 가장 중요한 요소라고 판단된 유화제 적용 실험을 일차적으로 진행해 본 결과, 저점도의 W/O 에멀전을 만족시키는 유화능이 우수한 유화제는 예상대로 많지 않았으며, 장기 안정도에서도 만족할만한 결과는 나타나지 않았다. 이것은 단일 유화제 처방으로는 W/O 에멀전의 안정성 극복에 한계가 있음을 보여주는 것이며, 결국 유화제는 단일 처방보다는 여러 개의 유화제를 적절히 조합한 복합 처방이 에멀전의 안정성 향상에 유리함을 확인한 결과였다. 또한 W/O 에멀전의 안정성은 유화제 외에도 전해질, 유화 안정화제, 겔화제 등 여러 요소들의 신중한 선택을 통해 서로 적절히 처방되어야 비

Table 14. Stability of W/O Emulsion with Inorganic Sunscreen Agents

	Sample (week, 25 °C)							Sample (week, 45 °C)						
	1'	1	2	3	4	5	6	1'	1	2	3	4	5	6
U1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
U2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
U3	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
U4	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
U5	○	○	○	○	■	■	■	○	■	■	■	■	■	■
U6	○	○	○	○	■	■	■	○	■	■	■	■	■	■
U7	○	○	○	○	○	■	■	○	○	○	■	■	■	■
U8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

U1~U4: Titanium dioxide (36 %) & Zinc oxide (57 %) (Coco-caprylate/caprinate, Polyhydroxystearic acid), U5~U8: Titanium dioxide (32 %) & Zinc oxide (48 %) (Cyclopentasiloxane, PEG-10 dimethicone), U1~U3, U5~U7: Emulsifier (A, I, K), U4, U8: Emulsifier (I, K, M), U1, U5: Caprylic/capric triglyceride, U2, U6: C12-15 alkyl benzoate, U3~U4, U7~U8: Cyclopentasiloxane, 1': 1 day, ○: Stable, ■: Unstable

Table 15. Viscosity of W/O Emulsion with Inorganic Sunscreen Agents

	Sample (cps, 25 °C)						
	1 day	1 week	2 week	3 week	4 week	5 week	6 week
U1	1,000	1,200	1,200	1,200	1,200	1,200	1,200
U2	1,200	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
U3	■	■	■	■	■	■	■
U4	■	■	■	■	■	■	■
U5	18,000	16,000	16,000	15,000	■	■	■
U6	14,000	12,000	12,000	10,000	■	■	■
U7	2,000	1,900	1,900	1,900	1,900	■	■
U8	3,500	3,200	2,700	2,700	2,700	2,700	2,600

U1~U4: Titanium dioxide (36 %) & Zinc oxide (57 %) (Coco-caprylate/caprate, Polyhydroxystearic acid), U5~U8: Titanium dioxide (32 %) & Zinc oxide (48 %) (Cyclopentasiloxane, PEG-10 dimethicone), U1~U3, U5~U7: Emulsifier (A, I, K), U4, U8: Emulsifier (I, K, M), U1, U5: Caprylic/capric triglyceride, U2, U6: C12-15 alkyl benzoate, U3~U4, U7~U8: Cyclopentasiloxane, ■: Unstable

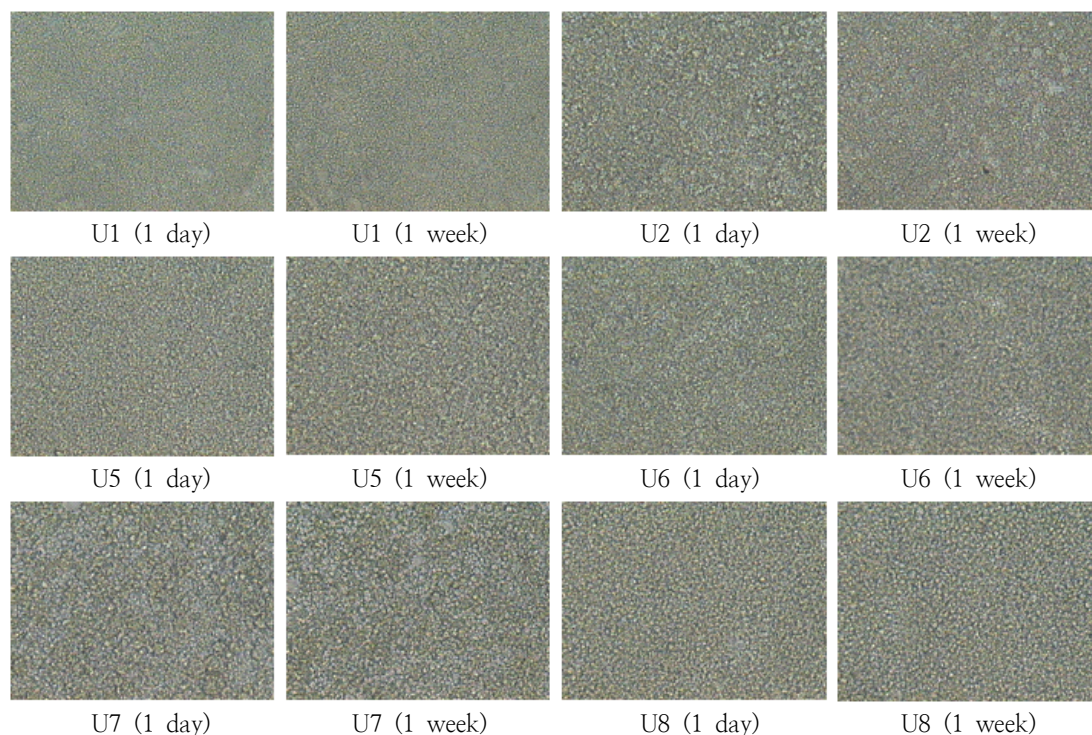


Fig. 5. Particle shape and distribution pattern of W/O emulsion (25 °C) with inorganic sunscreen agents. ($\times 200$)

Table 16. Centrifugation of W/O Emulsion with Inorganic Sunscreen Agents

	U1	U2	U5	U6	U7	U8
2,500 rpm, 10 min.	○	○	○	○	○	○
5,000 rpm, 10 min.	○	○	○	○	■	■
7,500 rpm, 10 min.	○	○	■	■	■	■
10,000 rpm, 10 min.	▲	▲	■	■	■▲	■▲
12,500 rpm, 10 min.	▲	▲	■	■	■▲	■▲
15,000 rpm, 10 min.	▲	▲	■▲	■▲	■▲	■▲

○: Stable, ■: Separated (Oil), ▲: Sedimentated (Inorganic powder)

로소 안정성이 우수한 W/O 에멀전이 형성될 수 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 이번 연구에서는 Polyglyceryl-4 diisostearate/polyhydroxystearate/sebacate를 주 유화제로 하면서 PEG-30 dipolyhydroxystearate와 Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone (Abil EM 180)을 보조 유화제로 하는 유화 체계에, 전해질로 Sodium chloride를 0.5 %, 유화 안정화제로 Distearaldimonium chloride를 1 %, 유상 겔화제로 Glyceryl behenate/eicosadioate를 0.5 % 적용한 유화 입자도 작고 조밀하며 점도도 2,000 cps 이하로 일정하게 유지되는 안정한 저점도 W/O 에멀전을 제조할 수가 있었다. 또한 상기와 같은 에멀전 베이스에 무기 자외선 차단성분의 적용 실험을 통하여 안정성이 우수한 저점도 플루이드형 자외선 차단제품의 개발 가능성도 긍정적으로 검토할 수가 있었다.

References

1. G. A. van Aken, F. D. Zoet, "Coalescence in highly concentrated coarse emulsions", *Langmuir*, Vol.16, No.1, pp. 7131-7138, (2000).
2. W. G. Cho, B. S. Kim, "Rheological behaviour of water-in-oil emulsions using quaternium-18 hectorite", *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, Vol.26, No.4, pp. 407-414, (2009).
3. W. H. Kim, K. S. Lee, K. K. Lee, "An experimental study on the property and stability of W/O emulsion by various structures of emulsifier", *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea*, Vol.38, No.2, pp. 119-131, (2012).
4. J. D. Kim. *Theory of interface phenomena*. p.822, Arche Publishing House, (2000).
5. Y. S. Kang, K. Y. Gyeong, M. J. Rang, D. H. Bae, Y. G. Lee, W. G. Cho, S. G. Choi, S. G. Han. *Cosmetics · living and healthcare science*. p.452, Shin Kwang Publishers, (2008).
6. J. Y. Yeon, B. R. Shin, T. G. Kim, J. M. Seo, C. H. Lee, S. G. Lee, H. B. Pyo, "A study on emulsion stability of O/W and W/S emulsion according to HLB of emulsifier", *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea*, Vol.40, No.3, pp. 227-236, (2014).
7. M. P. Aronson, M. F. Petko, "High concentrated water in oil emulsion: Influence of electrolyte on their properties and stability", *J. Colloid and Interface Sci.*, Vol.159, No.1, pp. 134-149, (1993).
8. C. I. Park, W. G. Cho, S. J. Lee, "Emulsion stability of cosmetic creams based on water in oil high internal phase emulsions", *Korea-Australia Rheology Journal*, Vol.15, No.3, pp. 125-130, (2003).
9. S. M. Hodge, D. Rousseau, "Flocculation and coalescence in water-in-oil emulsions stabilized by paraffin wax crystals", *Food Res. Int.*, Vol.36, No.7, pp. 695-702, (2003).
10. S. M. Hodge, D. Rousseau, "Continuous-phase fat crystals strongly influence water-in-oil emulsion stability", *J. Am.*

- Oil Chem. Soc.*, Vol.82, No.3, pp. 159-164, (2005).
11. A. Macierzanka, H. Szelag, T. Moschakis, "Phase transitions and microstructure of emulsion systems prepared with acylglycerols/zinc stearate emulsifier", *Langmuir*, Vol.22, No.6, pp. 2487-2497, (2006).
 12. J. D. Kim, J. H. Jung, "Surface Chemistry in Biocompatible Nanocolloidal Particles", *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea*, Vol.30, No.3, pp. 295-305, (2004).
 13. H. J. Yang, J. H. Kim, W. G. Cho, S. N. Park, "The stability of emulsion formed by phase inversion with variation of HLB of surfactant", *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, Vol.26, No.2, pp. 117-123, (2009).
 14. B. W. Brooks, H. N. Richmond, "Dynamics of liquid-liquid phase inversion using nonionic surfactants", *Colloids and Surfaces*, Vol.58, No.1, pp. 131-148, (1991).
 15. I. Matsaridou, P. Barmapalexis, A. Salis, I. Nikolakakis, "The influence of surfactant HLB and oil/surfactant ratio on the formation and properties of self-emulsifying pellets and microemulsion reconstitution", *AAPS PharmSciTech.*, Vol.13, No.4, pp. 1319-1330, (2012).