

# 化粧品과 폴리에틸렌 용기

張 在 鎬

(太平洋化學(株) 研二部二科長)

化粧品용기에 있어서 Plastics재료의 이용은 많은 비중을 차지하고 있다. 사실 프라스틱 포장면에서 볼 때 화장품 제조업자들은 개척자의 일부분을 담당했다 할 수 있다.

프라스틱 재료의 유용성 실질성에 대한 이용은 수년 동안 광범위한 제품들의 포장 용기로서 급속히 다변화되었다.

수많은 프라스틱이 그 자신의 특성에 따라 용도에 알맞게 이용되었는데 화장품에서 가장 많이 사용되고 있는 Poly ethylene에 대하여 비중을 두고 고찰해 보기로 하자.

Poly olefine계에서 여러 Grade의 PE가 Blow-moulding 제품으로 사용되고 있지만 이들 재질의 선택에는 경제적, Rigidity, 분자량, 분자량 분포, Permeability 등의 특성에 따라서 화장품 내용물과의 관계를 무시할 수는 없다. 프라스틱 용기와 그에 따른 화장품 내용물과의 관계는 3가지의 Categories로 나눌 수 있다.

(1) 용기와 내용물과의 직접적인 반응

내용물에서 Tension-active (Polyolefine의 Stress-cracking)에 의한 변질이나 어떤 Cream 성분이나 그의 성분에 의한 완화 현상이라던가 부분적인 용해현상.

(2) 내부에서 외부로의 확산

일반적으로 가장 문제시되는 것이다. Emulsion 파괴로 인한 Waterloss와 저장된 내용물의 Hardening, 내용물의 특수한 냄새의 감소와 향료의 독특한 냄새가 없어지거나 하는 문제가 발생한다.

(3) 외부에서 내부로 확산되어 일어나는 반응 빛, 특히 단파장의 성분(Ultraviolet)은 변질

변색 또는 산화 현상을 촉진시키는 원인이 된다. 조금 많은 량의 산소가 투입되면 어떤 성분은 파괴되거나 변질된다. 특히 불포화물질을 변질시킨다. (예 Grease의 부패)

이상과 같은 문제점으로 빈번히 사용되는 Plastics의 특성을 살펴서 내용물에 따라서 Grade를 선정하는데 도움을 줄 수 있도록 PE의 특성에 관해서 몇가지 중요한 것만을 소개하면 밀도, Melt-Index, Chemical 특성, Permeability 등을 들 수 있다.

## I. 밀 도

P.E.는 Polyolefine계의 열가소성 프라스틱에 속하며 ethylen의 중합체이다. 어떤 경우에는 ethylen과 1-alkene의 공중합체이다. P.E.의 여러 가지 형태의 특성은 그들의 밀도와 관계가 깊으며 Packaging에 사용되는 PE.의 밀도 범위는 0.92~0.96g/cm<sup>3</sup>이다.

### (I) PE.의 Grade

① Low-Density PE (branched): 0.925g/cc 이하

② Medium density PE: 0.925~0.940g/cc

③ High density PE.: 0.941g/cc 이상

0.925g/cm<sup>3</sup>의 낮은 밀도의 PE는 저밀도라 부르거나 branched polymer라고 한다.

Branched PE는 Polymer의 분자 구조로 표시한 것이며 각분자는 이따금 Side group이나 branched한 methylene group의 long chain으로

구성되어 있다. branch의 수량은 PE의 밀도나 결정 구조에 영향을 준다.

밀도가 0.926~0.940g/cc의 PE은 중밀도 PE라 하고 그 이상의 것을 고밀도 PE 또는 Linear라고 한다. HDPE는 LDPE에 비해서 매우 적은 Side branch를 갖고 있으므로 결과적으로는 결정성이 LDPE보다 높다는 것이다.

PE의 밀도와 특성에 관한 종합적인 개요는 밀도가 증가하면 광택과 투명도가 떨어지는 반면 Stiffness는 증가하게 된다. 또한 내충격성 Stress-cracking resistance가 증가되고 Permeation rate가 감소되며 온도 저항이 증가되지만 이러한 변화는 상당히 미묘한 것이다. 이들 종합적인 것은 이들 재료의 특성을 더욱더 상세히 아는데 도움을 줄 수가 있다.

## (2) PE의 밀도와 제성질의 관계

밀도가 증가할때

④ 광택 투명도 충격강도 Stress-cracking resistance가 증가되며 Permeability가 감소된다.

⑤ Stiffness와 Temperature resistance가 증가한다. PE의 제조법과 밀도 및 물성의 일반적인 관계를 나타내면 Fig 1과 같다.

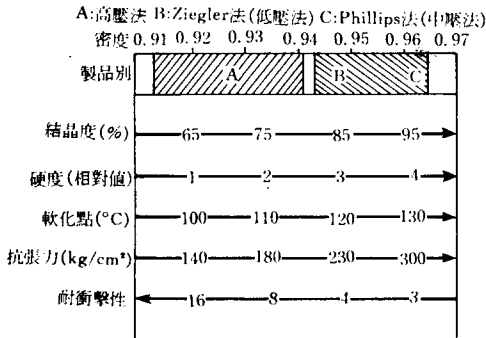


Fig. 1 P.E.의 밀도와 물성질의關係

## II. PE의 물성에 미치는 Melt Index의 영향

(14) 韓國化粧品化學會誌 제 5 호 (1975)

Melt Index가 증가할 때

① 내충격성, 인장 강도, 降伏점의 강도, 引裂 강도, 耐 stress cracking성이 증가된다.

② 성형時의 유동성 제품 표면의 광택이 감소된다.

밀도와 Melt Index 변화에 따른 PE. 물성을 간단히 표시하면

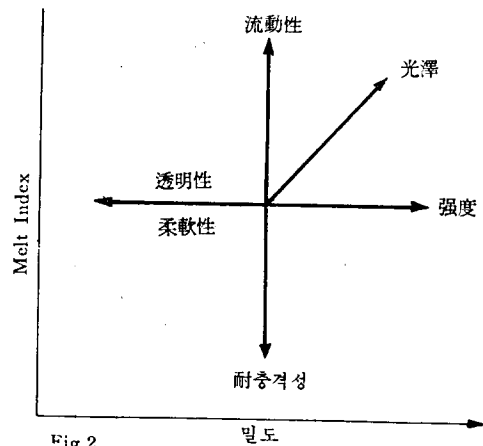


Fig. 2

## III. Chemical Properties.

Chemical Properties; P.E.는 비교적 Chemical Resistance가 강하지만 단지 몇 종류의 화학 제품에는 약하다.

몇개의 예를 들면 농질산과 Sulfuric acid-dichromate 용액과 같은 강한 산화용액등이다.

보통 PE.은 chemical resistance가 좋기 때문에 chemical attack에 대한 Test를 하지 않는다.

Attack됐을 때와 안됐을 때 Tensile strength와 Elongation을 측정해보면 LDPE.의 Tensile strength는 1500~2200 psi이고 Elongation은 400~500%이다.

어떤 경우에 Elongation Value는 Sample 분자의 Orientation때문에 상당히 다르다.

만약에 Tensile strength가 1500psi이고 Elongation이 50% 미만일 때는 상당한 Degradation이 생겼다는 것을 알 수가 있다.

PE.의 carbonyl content는 0.01~0.03%

range인데 IR에 의해서 측정해볼 때 0.1%로 증가된 PE는 상당한 Degradation이 된 것을 알 수가 있다.

PE는 실온에서는 어떤 용제에도 녹지않지만 Hot-toluene이나 xylene에는 녹을 수 있다.

따라서 대부분의 Cosmetic원료(Nail Lacquer는 제외)에는 별다른 영향을 받지 않는다.

#### IV. Permeation

향과 Flavour의 보호문제가 Plastics 개발에 심각한 문제로 대두되고 있다. 즉 Plastics은 Glass와 Metal과 달라서 Gas-vapor와 Odor를 투과시키기 때문이다. Gas와 Vapor가 Plastics에서 투과하는 것을 측정할 광범위한 Deta와 문헌에서 소개되었지만, Plastics에 포장된 제품의 Aroma나 Flavour의 보존은 Gas의 투과성에 관한 지식만으로는 명확하게 기술할 수는 없다.

제품의 저장 기간중의 측정은 특수한 Test를 사용하며 인간의 코나 Taste buds를 대치할 만한 고안된 기기가 아직은 없다.

Plastics package material를 선택 할때는 다음에 관한 것을 유의하여야 한다.

① 포장재료들은 Gas, Vapor, liquid의 permeability가 각각 다르다.

② Aromas, flavour, perfume은 내용물에 소량으로 존재하는 소수의 유기 분자들의 집약 활동의 결과라고 볼 수 있는데 용기벽을 통해서 이들 성분중 하나가 제거되면 Aroma 생성 분자의 ratio가 불균형하게 되므로 내용물에서 Flavour를 잃게되는 원인이 된다.

③ Flavour, aroma와 그의 분자들은 외부로 확산하여 다른 Gas 특히 산소는 용기 내부로 스며들어서 내용물이 산화를 받게 된다.(부패등)

④ Plastics 재료 자체의 냄새는 내용물에 영향을 준다. 잔유 monomer 분해물 가소제와 기타 첨가제가 오염의 원인이 된다.

⑤ Plastics 용기와 내용물과의 Chemical interaction 관계.

⑥ Plastic에 Decoration하기 위해 쓰이는 코

팅제, 잉크등은 내용물이 있는 속으로 벽면을 통해서 strike되어 flavour를 변질 시킨다. Label이나 접착제도 마찬가지로 반응을 일으킨다.

이러한 것들을 주의 깊게 관찰 해보면 제품에 대해서 적절한 Plastic포장을 하는데 도움을 줄 수 있을 것이다.

Plastics의 Permeability는 여러가지 경우에 따라 큰 차이가 있다.

- ① Plastics 재료의 성질
- ② 투과분자의 성질
- ③ 투과분자와 Plastics 사이의 관계
- ④ 온도
- ⑤ 압력과 농도의 차이
- ⑥ Plastics 재료의 면적과 두께
- ⑦ 밀도

1) Plastics재료의 성질이 Permeability에 미치는 영향

Plastics의 특성	Permeability의 영향
1. Chemical 구조	Polymeric network가 tight할수록 Polymer의 Permeability는 감소.
2. 투과분자와 유사성	투과 분자와 Gas 사이의 구조와 관능기가 유사성이 크면 Permeability 증가.
3. Degree of cross-Linking	Cross Linking이 증가 되면 Permeability는 감소.
4. 결정도	결정성이 강하면 Permeability는 감소.
5. 가소제 존재	Polymer의 net-work를 완화 시키므로 가소제는 Permeation을 용이하게 한다. Plastics에 흡수된 Gas와 Vapor는 가소제 활동으로 Swell되며 Permeation rate는 증가.
6. Filler의 존재	filler는 Gas분자의 확산 증가로 Permeability는 감소된다.

2) Permeating 분자의 성질이 Permeability에 미치는 영향

Penetrant의 특성	Permeability의 영향
1. 분자의 크기	작은 분자는 큰 분자 보다 Plastics을 쉽게 diffuse한다.
2. Polymer 분자와의 화학적인 유사성	Plastics 표면에서 친화력은 Vapor분자와 Plastics 성질이 유사하면 커진다(Plastics network를 투과하는 diffusion이 커진다).
3. Gas 압력	투과하는 Permanent Gas는 barrier 분압의 차이에 비례한다.
4. 증기압	쉽게 응축되는 Gas는 Permanent Gas보다 쉽게 흡수된다. Plastics에서 용해되지 않은 증기의 투과는 양쪽 표면의 증기압 차이에 비례한다.

3) 온도가 Permeability에 미치는 영향

Polymeric barrier를 통해서 Active한 Diffusion에 의한 Gas와 Vapor의 투과 과정은 3단계로 분석할 수 있는데,

1. 표면의 고압(고농도) 부분에서 용해
2. 농도 변화에 따라 Plastics을 통해서 확산
3. 표면 저압 부분(저농도) 외부에서 증발

이때 Gas의 Permeability coefficient(P)는

$$P = D \times S \text{ --- (1)}$$

에 의해서 Polymer에서 Solubility(S)와 Diffusion(D)의 비율에 관계되는 Polymer의 기본적인 특성이다.

이러한 관계는 Fick's and Henry의 법칙에 따른 활성 Diffusion에 대해서만 유효한 것이다. Fick's 법칙에 따르면 평행 상태에서 polymer를 통과하는 Diffusion rate는 Polymer에서 Gas의 농도에 의존하지 않는 반면 Henry's 법칙은

Solubility가 Polymer와 평행 상태인 Gas 상태에서 압력에 의존해서는 안된다는 것이다. 만약 이들 두 법칙에 따르지 않는다면 Permeability coefficient는 증기압 즉 쉽게 응축될 수 있는 증기에 의존하게 된다.

활성 Diffusion에 의해서 polymer를 통과하는 Gas 투과비율은 온도에 대해서 지수로 증가하며, Arrhenius 방정식으로 나타낸다.

$$P = P_0 e^{-\frac{E_p}{RT}} \text{ --- (2)}$$

where:

P: Gas 투과계수

P<sub>0</sub>: 투과상수(infinite temperature에서)

E<sub>p</sub>: 투과된 Gas mole 투과 활성 Energy  
= E<sub>a</sub> + ΔH

R: Universal Gas constant

T: 절대 온도(°K)

Arrhenius 식에 의해서 계산한 O<sub>2</sub>의 기체 투과 계수와 온도 의존성은 다음과 같으며,

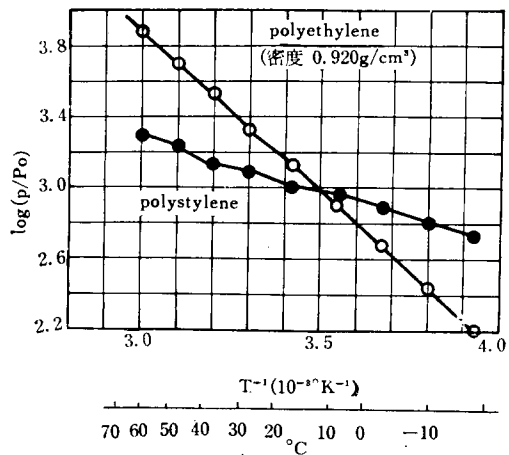


Fig.3. 氣體透過係數의 溫度依存性

또 다음과 같이 Diffusion rate와 용해도를 표시했다.

$$D = D_0 e^{-\frac{E_d}{RT}}, S = S_0 e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \text{ --- (3)}$$

where:

D: 확산계수

S: 용해계수

$E_d$ : Gas mole당 polymer를 통과하는 활성화 energy

$\Delta H$ : mole당 Polymer에서의 용해열

이로서 (1)(2)(3)식을 합하여 Permeability coefficient는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$P = D_0 S_0 e^{-\frac{E_d + \Delta H}{RT}} = D_0 S_0 e^{-\frac{E_p}{RT}} \quad (4)$$

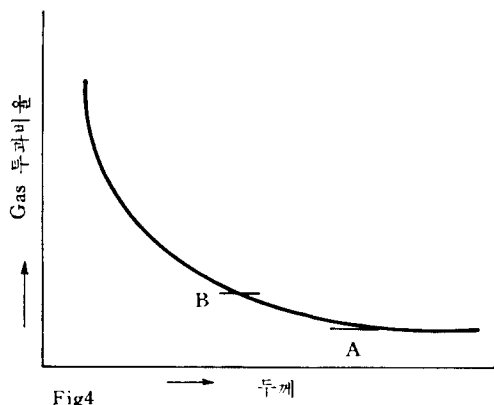
$$P_0 = D_0 S_0 \quad (5)$$

상수  $P_0$ 와  $E_p$ 는 실험적으로  $\log P$ 에 대한  $\frac{1}{T}$ 을 Plot하므로써 계산될 수 있다.

#### 4) Barrier 두께와 면적이 permeability 에 미치는 영향

Permeability 평형은 항상 Barrier의 면적에 비례하고 두께에 반비례한다. 만약 Fick's와 Henry's 법칙을 따르면 평형에 도달하는데 필요한 시간은 (두께)에 대략 비례한다.

Gas 투과비율과 Polymer 재료 두께의 관계는 직선이 안되어 거의 Curve상으로 나타난다.



AB Parts의 Curve가 벽 두께의 range로 나타낸다면 AB 사이의 관계는 거의 linear로 생각하기에는 엄밀하게 말해서 정확하지는 않다.

어느 두께에서의 Permeability Data는 2개의 두께가 서로 큰 차이가 나지 않는다 하더라도 다른쪽 두께의 Permeability와는 차이가 있다. 두께가 얇은 곳에서 얻어진 Permeability계수는

같은 재질의 두꺼운 두께에서 얻어진 Permeability계수보다는 다소 크다.

어느 벽면 두께에서 다른 벽면 두께로의 Permeability 변화는

$$P_2 = P_1 \times \frac{t_1}{t_2} \quad (6) \text{으로 나타낸다.}$$

were:

$t$ : 두께

$P$ : Permeability이며,  $t_1 t_2$ 는 각각 처음과 새로운 두께의 상태를 나타낸다.

서로 다른 물질의  $n$ 개의  $P_i$ 으로 구성된 복합 Barrier (laminated, coating 등)의 Permeability는 대부분의 경우, 일정한 Rule에 따르지 않는다. 이것은 일차적으로 각 성분의 압력과 농도의 차이에 따라 영향을 받으며 경계면의 현상이나 layer 사이의 상호 작용에 인한 Diffusion이 장애를 받게 된다.

복합 Barrier 물질의 Permeability는 다음과 같이 계산한다.

$$\frac{1}{P} = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{1}{e} \cdot \frac{x_i}{P_i}$$

where:

$P$ : 전체적층의 Permeability

$l$ : laminate 두께

$P_i$ : layer  $i$ 의 permeability

$x_i$ : layer  $i$ 의 두께

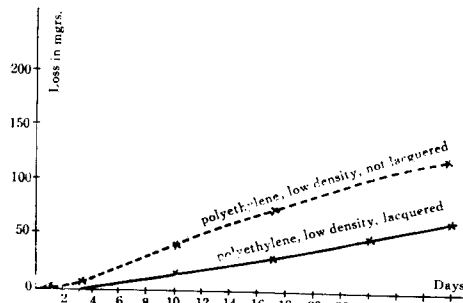


Fig5 Comparison of resistance of diffusion polyethylene low density not lacquered/ Polyethylene low density lacquered Outside with a two component Varnish, Diffusing product: brandX; tubes  $\phi$  30mm, thickness 0.3mm. (cream)

다음의 Fig 5는 LDPE에 있어서 표면에 Coating 한 것과 Coating 안한 tube의 Permeability를 실험한 결과이다. (37°C 항온조)

이 실험 결과 Plastics표면에 Lacquer coating을 한것은 non-coating 한 것보다 거의 2배에 가까운 효과를 보았다.

Package size에 대해서는 Size가 증가할 수록 Permeation rate는 감소한다. 이것은 Surface area의 체적 때문이다.

다시 말해서 같은 Design의 작은 용기는 큰 용기보다 내용물 Volume당 Surface area가 크다는 말이 된다. 결과적으로 작은 용기는 시간당 weight-loss가 크다는 말이 된다. 용기 무게가 증가되면 병벽두께 때문에 Permeation가 감소된다.

### 5) 밀도가 Permeability에 미치는 영향

Diffusion process는 polymer segment의 열적 교란에 의해서 空孔이 생기는데 기인되며 실제의 기체의 투과는 비결정 영역에서 행하여 지므로 저밀도 PE.쪽이 고밀도 PE.의 쪽보다 투과성이 크다. 밀도와 Permeability와의 관계는 Fig 6, Fig 7과 같다.

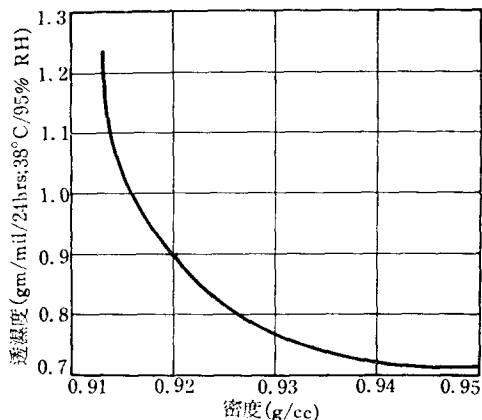


Fig6 密度와 透濕度와의 關係

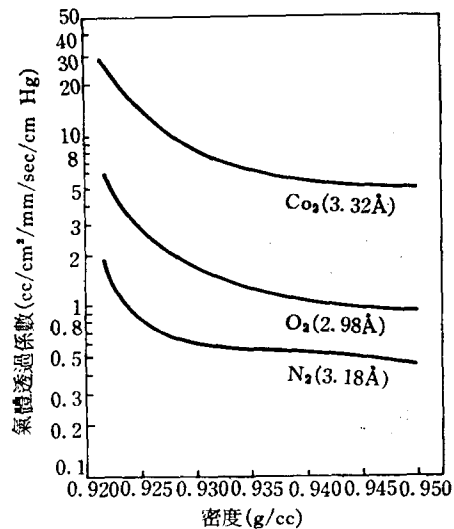


Fig7 密度와 氣體透過 係數의 關係

### 결 론

대부분의 Cosmetic 제품의 품질은 어느 정도의 휘발 성분의 loss라던가 Vapor나 Gas 산소 또는 수분의 존재로 인해서 상당히 변질된다. 예를 들어서 Fat and oil은 O₂에 의해서 산화되며(악취) 향료는 불쾌한 증기의 투입이나 Permeation에 의해서 없어지므로 제품을 오염물질로 만들게 된다. 그래서 Packaging에 대해 적절한 Polymeric 재료를 선택할 때는 그들 재료의 Permeability에 대해서 알아야 한다. Permeability는 온도와 압력이 조절되는 상태에서 Barrier를 통과하는 Vapor Gas의 투과 비율을 측정하므로서 결정할 수가 있다.

이 결과는 두 벽면 사이의 압력 두께 규정된 온도에서 24시간당 1m²에 투과된 Gas의 NTP에서의 무게와 체적으로 나타낸다.

일반적으로 Plastic의 Permeability는 아래의 방법중에서 측정한다.

#### 1) 압력증가법

Barrier의 한쪽 면은 일정한 투과 Gas 압력으로 하고 다른쪽 면은 압력을 증가시켜서 시간에 따른 변화를 관찰한다.

(ASTMD 1434)

2) 체적증가법

Barrier 한쪽 면을 일정한 압력으로한 투과 Gas는 대기압에 대해서 Permeation 후에 팽창하도록 하여 체적증가를 시간에 따라 측정한다.

(ASTM 1434)

3) 농도증가법

Gas는 barrier를 통해서 확산되도록 하며 다른 면의 Barrier의 cell에 Gas 농도 변화를 시간에 따라 관찰한다.

Plastic 재료의 Permeability Data는 부적절한 Plastics package를 제거하는데 사용되지만 Plastics에 저장된 제품의 저장 기간을 예견하는데 쓰이지는 않는다.

PE.에 있어서 LDPE.와 HDPE.의 Permeability로 인한 weight loss를 시간에 따라서 측정해 보았다.(Fig 8)

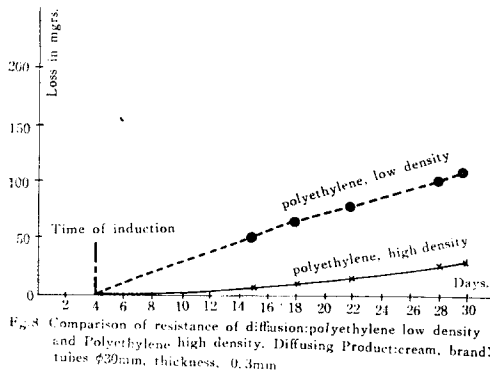


Fig. 8 Comparison of resistance of diffusion: polyethylene low density and Polyethylene high density. Diffusing Product: cream, brand X; tubes 430mm, thickness, 0.3mm

Permeability 외에도 포장 재료의 적성을 감안, 많은 試驗을 행하여 선정을 하지 않으면 안된다.

일반적으로 PE.의 물성을 고려 밀도, Melt Index, 분자량 분포등을 check하여 Resin 선택의 Guide로 하지 않으면 안된다.

이와같이 PE.의 물성을 시험, Package 재료를 선택한 후에도 용기에 담겨지는 제품의 포장 적성 여부를 확인하여야 한다.

즉 耐 Stress-cracking Test, package ability Test, Impact Test, Staining Test 등을 행하여 제품의 변형, 변색, 냄새 내용물의 분리, 탈색, 찢어짐 등을 Check하여 제품화의 가능성을 타진하여야 한다.

PE. Container의 화장품 용기로써의 적성을 타진하기 위한 시험방법은 문헌상에 별로 소개되어 있지 않으나 다음과 같은 시험 방법으로 적성을 타진할 수 있다.

◎ Packageability Test

(1) 테스트할 Resin과 coating劑를 선정한다.

(2) 시험할 PE.용기에 내용물을 충전시켜 실온과 40°C 항온조 및 -5°C~40°C의 온도 조건 하에 각각 5개씩 보존시켜 용기의 투과성 및 변색 변형등을 check함.

(3) 장치 및 용구

① 시험 대상 용기 15개 (Cap 포함)

② 40°C 항온조

③ -5°C~40°C 촉진내후성시험기

④ 시험기록 용지

(4) 시험조건

① 내용물: 시험 대상 내용물을 임의로 선정

② 용기의 코팅 및 Decoration: 임의선정

③ 온도: 상온

40°C 항온, -5°C~40°C 항온

(5) 시험방법

① 용기의 cap을 닫아서 평량한다 (15個 모두)

② 평량된 용기에 각각의 고유 번호를 부착시킨다.

③ 용기에는 허용 air space만 남도록 내용물을 충전하여 Sealing 밀 부분에서 새는 것이 없나를 확인하고 다시 평량하여 내용물 충전량을 기록한다.

④ 내용물을 충전한 용기는 하기 보존온도 하에서 각 5개씩 서로 용기가 접촉하지 않도록 Cap 부분을 밀로 하고 보존한다. 또 공기의 순환은 용기의 전면에 닿도록 보존한다. 그리고 조자제 시약병에 소량의 내용물을 충전하여 용기와 동일 조건하에서 보존하여 외관과 내용물

의 변화를 Check하도록 비교 Sample로 한다.

- ⑤ 보존 기간 : 28일 (4주간)
- ⑥ 보존 온도 조건 :
- ① 실온 보존
- ② 40°C 항온 하에서 보존
- ③ -5°C와 40°C와의 온도 조건 하에서 12 }  
 } 주기적으로 보존
- ⑥ 상기조건하의 시험 용기를 7일, 14일, 21  
일, 28일, 각각에 따라 다음을 check한다.
- ① 중량 변화 :
- ② 변화량(감량)
- ③ 감량 속도(%/1일)
- ④ 연간 감량 속도(%/1년)
- ② 외관 :
- ① 용기의 더러워짐 얼룩, 탈색
- ② 용기를 통해 내용물 및 냄새의 투과, 외측  
으로의 내용물이 스며나감
- ③ 내용물의 분리, 변색, 냄새의 변화(이것은  
28일째의 것을 관찰한다)
- ④ 용기의 찢어짐, 변형(오무라듬, 부풀음) 등
- (7) 판정

전술한 포장 적성 시험 및 耐 Stress cracking,  
Permeability 등을 check하여 PE. container에  
제품화할 수 있는 화장품은 다음과 같다.

용 도	성 분	소 재	
		LDPE.	HDPE.
1. 핸드크림	스테아린산 유화제 물 등	◎	○
2. 일반크림	미네랄오일 스테아린산 라노린 물, 기타	◎	○
3. Shampoo	세제	◎	○
4. 로손	미네랄오일 비스왁스 물, 기타	◎	○

◎ : 最適 ○ : 適

## Referenœ

- (1) Drug and Cosmetic packing.  
Royer C, Griffin, Tr. Stanley Sacharow.
- (2) Polyethylene 樹脂.  
瀧山榮一郎 著(昭和 高分子(株)).
- (3) Simplified Expansion of common AS  
TM Test's Modern plastic Encyclo 19  
68~69 (1974).
- (4) Modern Packing. 121. Dec. 1960.
- (5) Modern Packing. 120. Nov. 1964.
- (6) Plastic 加工衛使賢(日利工業新聞社(1969))
- (7) Modern Packing Encyclopedia. Vol 44.  
7A. 1971.
- (8) Modern Packing Encyelopedia Planning  
Guide. Vol. 45. No. 12A. 1672/1973.
- (9) ASTM-D1434