

고압유화장치를 이용한 emulsion의 제조

백 승 석, 한 창 규, 조 춘 구, 윤 흥 식
승실대학교 화학공학과

Preparation of emulsion by Microfluidizer

Baik, S.S., Han, C.G., Zhoh, C.K. and Yoon, H.S.
Soongsil Univ. Chem. Eng.

요 약

고압유화 장치인 Microfluidizer를 이용하여 4성분계의 emulsion을 제조하기 위한 최적조건을 알아보았다.

Oil은 squalane, isopropyl myristate, PPG-15 stearyl benzoate ester를 사용하였으며, surfactant는 POE(20) sorbitan monolaurate, POE(20) sorbitan monopalmitate, POE(20) sorbitan monostearate를, cosurfactant는 glycerine을 사용하여 Microfluidizer의 작업압력 및 순환횟수, oil의 종류 및 농도, cosurfactant의 농도에 따른 emulsion의 상태를 비교하였다.

입자의 크기는 작업압력 및 순환횟수가 증가함에 따라 감소율이 점점 둔화되었으며 이때의 적정압력은 1400bar 정도, 순환횟수는 4회 정도임을 알았다. 또한, cosurfactant인 glycerine의 농도가 30 wt.%일 때 가장 작은 emulsion입자를 얻을 수 있었고 oil의 농도가 증가할수록 입자의 크기는 증가하는 현상을 나타내었다.

1. 서 론

사람들은 일반적으로 아름다움에 대한 본능적 욕구를 갖고 있기 때문에 피부 건강을 최적 상태로 유지하기 위하여 화장품을 사용하고 있다. 이러한 사용자들의 목적을 충족시키기 위한 연구가 관련 기관을 중심으로 활발하게 진행되고 있다.

피부의 탄력성을 유지하면서 노화를 지연시킬 목적으로 사용하는 화장품은 부작용이 극소화하여야 하며, 보습과 유연 작용이 뛰어나야 한다¹⁾. 뿐만 아니라 피부에 유효성분의 침투가 잘 되어야 하기때문에 입자의 크기가 작아야 한다²⁾.

유화제로 사용되는 계면활성제에는 양이온성, 음이온성, 비이온성 및 양쪽성 등이 있으나 화장품으로 쓰일 목적으로 emulsion을 제조할 때 그 중 자극성이 비교적 적은 비이온성 계면활성제가 사용되고 있으며³⁾ ester 계열의 sorbitan 지방산계가 많이 쓰이고 있는 실정이다. 또한, 피부 각층의 건조를 막고 피부의 수분 수화능을 높이기 위하여 보습제로는 glycerine, propylene glycol, butylene glycol, sorbitol 등 다가알코올계, chitin 및 hyaluronic acid 등 bio 공법에 의한 것 등이 쓰이고 있다⁴⁾. 일반적으로 oil로는 탄화수소계의 liquid paraffin과 squalane 등이, 축쇄지방산계의 isopropyl myristate와 isopropyl palmitate 등이, 방향족계의 alkyl benzoate와 cyclo methicone 등이 쓰이는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 유분과 보습제의 함량을 높이고, 피부에 대한 침투성을 향상시키기 위하여 emulsion입자를 최소화하는데 중점을 두었으며, 고압 유화장치의 일종인 Microfluidizer를 이용하여 emulsion을 제조하고 여러가지 제조 조건에 따라 제조된 emulsion입자의 크기를 서로 비교함으로써 고압 유화장치를 이용하여 emulsion을 제조할 때 최적의 제조 조건을 얻는데 필요한 기초 자료를 제시하고자 하였다.

시료를 제조하기 위하여 oil은 탄화수소계 squalane(SQ), 축쇄지방산계 isopropyl myristate(IPM) 및 방향족계 PPG-15 stearyl benzoate ester(AB)를 사용하였고 surfactant는 sorbitan 지방산계인 POE(20) sorbitan monolaurate(SML), POE(20) sorbitan monopalmitate(SMP) 및 POE(20) sorbitan monostearate(SMS)를 사용하였으며 cosurfactant는 glycerine을 사용하였다.

2. 실험 방법

2. 1 실험재료

4성분계 O/W형 emulsion을 제조하기 위하여 oil로는 SQ, IPM 및 AB를, surfactant로는 POE(20) sorbitan monolaurate(SML), POE(20) sorbitan monopalmitate(SMP), POE(20) sorbitan monostearate(SMS)를, cosurfactant는 glycerine을, 물은 증류수를 사용하였다.

Table 1에 oil의 화학식을, Table 2에 surfactant 및 cosurfactant의 화학식을 각각 나타내었다.

2. 2 실험범위

4성분계 emulsion의 조성은 oil 10, 20, 30 wt.%, surfactant 10 wt.%, cosurfactant 30 wt.%, 물 30, 40, 50 wt.%이며, 작업압력은 350, 700, 1050, 1400 bar, 순환횟수는 1, 2, 4, 6, 8 회였다.

2. 3 시료제조

Oil, surfactant, cosurfactant 및 증류수를 $60 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 혼합한 후 Microfl

uidizer (Microfluidics, M 110Y, U.S.A.)를 이용하여 emulsion을 제조한 후 20°C로 급냉하였다.

Fig. 1에 시료 제조에 이용된 Microfluidizer의 개략도를 나타내었다.

2. 4 Particle size 측정

제조한 시료를 40±1°C 항온조에서 72시간 방치한 후 laser light scattering system (Malvern, PCS 4700, U.K.)을 이용하여 25±0.1°C 에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 작업압력과 입자의 크기

SQ, IPM, AB의 농도를 각각 20 wt.%, surfactant로 사용한 SMS의 농도 10 wt.%, cosurfactant로 사용한 glycerine의 농도 30 wt.%, 물은 40 wt.% 조성의 emulsion을 제조하였을 때 작업압력 변화에 따른 emulsion입자의 크기를 Fig.2에 비교하여 나타내었다. Fig.2를 통하여, 사용한 oil의 종류에 관계없이 작업압력을 350 bar에서 1050 bar 까지 증가시켰을 때 emulsion입자의 크기가 급격히 작아지다가 1050 bar 이상에서는 정도의 차이가 있을뿐 입자크기의 감소율이 둔화됨을 확인할 수 있다. 이는 chamber를 통과시킬 때의 작업압력이 클수록 emulsion입자의 속도는 빠르게 되기 때문이며 이 속도가 빠를수록 emulsion입자들끼리, 또는 emulsion입자들이 chamber벽에 더욱 강하게 충돌을 하게된 결과로 생각된다. 이 운동에너지는 통과 속도의 제곱에 비례하기 때문에 작업압력이 증가할수록 결과적으로 emulsion입자들의 크기는 더욱 더 작아진 것으로 사료된다.

3. 2 순환횟수와 emulsion입자의 크기

Microfluidizer를 통과시켰을 때 순환횟수가 emulsion입자크기에 미치는 영향을 알아보기 위하여 각 oil별로 순환횟수를 1, 2, 4, 6, 8회로 변화시켰을 때 제조한 emulsion입자의 크기를 Fig.3에 나타내었다.

Emulsion 조성은 oil 20 wt.%, surfactant 10 wt.%, cosurfactant 30 wt.%, 물 40 wt.% 이었으며 이 때의 작업압력은 emulsion입자의 크기가 가장 작게 나타난 1400 bar 이었다. Fig.3을 통하여 oil의 종류에 관계없이 순환횟수가 증가할수록 emulsion입자의 크기는 큰 폭으로 작아지다가 4회 이상부터는 그 크기가 거의 변하지 않음을 알 수 있다. 이로써 Microfluidizer를 이용하여 emulsion을 제조할 때 적절한 순환횟수가 있음을 확인할 수 있다.

순환횟수가 증가함에 따라 emulsion입자의 크기가 점점 줄어드는 것은 emulsion입자가 Microfluidizer의 chamber를 통과할 때 chamber내에서의 emulsion입자와의 충돌과 chamber벽과의 충돌로 인한 결과로 판단된다. Emulsion입자의 크기는 chamber를 통과시켜 순환시킬수록 현저히 줄일 수 있으며 그 한계 적정횟수는 4회 정도임을 알 수 있다.

3. 3 Cosurfactant의 양이 emulsion 입자 크기에 미치는 영향

Oil은 SQ, IPM 및 AB를, surfactant로는 SMS를, cosurfactant로는 glycerine을 사용하여 4성분계 emulsion을 제조하였을 때 cosurfactant의 양이 emulsion입자의 크기에 미치는 영향을 고찰하였다.

Oil의 양은 20 wt.%, surfactant는 10 wt.%로 고정하고 cosurfactant의 양을 0~40 wt.%로 변화시켰을 때 emulsion입자의 크기를 비교하여 Fig. 2에 나타내었다.

이 때의 작업압력은 1400bar, 순환횟수는 4회로서 동일한 조건에서 emulsion을 제조하였다.

Fig. 4를 통하여 cosurfactant의 양이 증가함에 따라 oil의 종류에 관계없이 emulsion입자의 크기가 줄어들다가 30 wt.%부근에서 가장 작은 값을 나타냈으며 cosurfactant의 양이 그 이상으로 증가 하였을 때는 다시 emulsion입자가 커짐을 알 수 있다. 이를 통하여 cosurfactant의 양이 emulsion입자의 크기에 많은 영향을 미침을 알 수 있으며 또한, 적정 농도가 있음을 확인할 수 있었다. 이는 cosurfactant로 사용된 glycerine이 oil과 물의 친화력에 서로 작용한 것으로 판단되며 oil과 물에 대한 cosurfactant의 상대적 양이 emulsion조성에 영향을 미친 것으로 사료된다.

3. 4 Oil의 농도와 입자의 크기

Fig. 5는 SML을, Fig. 6은 SMP를, Fig. 7은 SMS를 surfactant로 사용하여 각각 oil의 농도를 변화시켰을 때 emulsion입자의 크기를 나타낸 그림이다. 이 때 사용한 surfactant 및 cosurfactant의 양은 각각 10 wt.%, 30 wt.%이며, 작업압력 1400bar, 순환횟수는 4회의 제조 조건에서 emulsion을 제조하였다. Fig. 5~7에서 SQ, IPM, AB 모두 surfactant의 종류와는 관계없이 oil의 농도가 증가함에 따라 emulsion입자의 크기는 약간씩 커지는 경향을 보이고 있다. 이와같이 surfactant의 영향이 크게 나타나지 않은 것은 surfactant의 HLB가 모두 14 이상인 POE sorbitan 지방산계를 선택하였기 때문에 비슷한 경향을 보인 것으로 생각되며 oil의 농도가 증가함에 따라 emulsion입자의 크기가 커지는 것은 oil의 계면에 흡착되는 surfactant양이 절대량 부족하여 나타난 결과로 사료된다. Fig. 8은 oil wt.%, Fig. 9는oil 20 wt.%일 때 surfactant별로 각 oil에 대하여 emulsion입자 크기를 나타낸 것이다. 이를 통하여 emulsion입자의 크기는 oil의 종류에 많은 영향을 받는 것임을 알 수 있다. 이와같이 탄화수소계 SQ, 축쇄지방산계 IPM, 방향족 AB 순으로 작아지는 것은 oil의 극성이 클수록 용화정도가 커진다는 Leon. M. Prince⁵⁾의 연구내용과도 일치한 것으로 향후 더 많은 종류의 oil에 대하여 비교 연구하여야 할 과제로 생각된다.

4. 결 론

고압 유화장치인 Microfluidizer를 사용하여 4성분계의 emulsion을 제조하였을 때 적정 작업조건을 고찰한 결과 본 실험범위 내에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 작업압력과 순환횟수가 증가함에 따라 emulsion 입자의 크기를 줄일 수 있으며, 그 적정압력과 순환횟수는 각각 1400 bar, 4회 이었다.

2. Cosurfactant인 glycerine의 농도가 30 wt.%일 때 가장 작은 입자의 emulsion을 만들 수 있었으며, oil의 농도가 증가할수록 입자의 크기는 증가하는 현상을 나타내었다.

Abstract

This study was investigated optimal conditions which were necessary to prepare emulsion of four component systems by the Microfluidizer.

Squalane, isopropyl myristate, PPG-15 stearyl benzoate ester were used as an oil and POE(20) sorbitan monolaurate, POE(20) sorbitan monopalmitate, POE(20) sorbitan monostearate, glycerine were selected as a cosurfactant and surfactant. The emulsion was affected by the operating pressure, the recycle frequency and oil, surfactant, cosurfactant phase.

The operating pressure and recycle frequency increased, the droplet diameter of emulsion decreased and was constant later. In this study, the optimal pressure and recycle frequency were 1400 bar, 4 cycles.

The droplet size was the smallest when the concentration of glycerine was 30 wt.%. As the oil phase is increased, the size is increased

참고 문헌

1. 日本化粧品技術者會編集, “最新化粧品科學”, 藥事日報社, 17-40 (1993)
2. 小林利行, “Emulsion : その調製方法と皮膚への作用”, Fragrance

Journal, 4, 39-48 (1989)

3. 高原寛, “新界面活性剤”, 経営開発出版部, 319 (1986)
4. 安藤信裕, “保濕劑の科學”, Fragrance Journal, 34 (1988)
5. Leon M. Prince, “Microemulsion : Theory and Practice”, Academic Press. Inc., N.Y. (1977)

Table 1. Chemical formular of oil

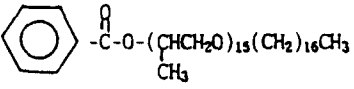
		Chemical formular	Maker
Oil	Squalane (SQ)	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CHCH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} $	Nippon Petro. Chem. Co. Japan
	Isopropyl myristate (IPM)	$ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2 $	Wicken Products U. S. A.
	PPG-15stearyl etherbenzoate (AB)		Finetex U. S. A.

Table 2. Chemical formular of surfactant & cosurfactant

		Chemical formular	Maker
Surfactant	POE(20) sorbitan monolaurate	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_a\text{OH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CHCH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_b\text{OH} \\ \\ \text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_c\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_d\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23} \\ a+b+c+d=20 \end{array}$	Nikkol Chem. Co. Japan
	POE(20) Sorbitan monopalmitate	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_a\text{OH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CHCH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_b\text{OH} \\ \\ \text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_c\text{OH} \\ \\ \text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_d\text{OCOC}_{15}\text{H}_{31} \\ a+b+c+d=20 \end{array}$	Nikkol Chem. Co. Japan
	POE(20) Sorbitan monostearate	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_a\text{OH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CHCH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_b\text{OH} \\ \\ \text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_c\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_d\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35} \\ a+b+c+d=20 \end{array}$	Nikkol Chem. Co. Japan
Cosurfactant	Glycerine	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	Shinyo pure Chemicals. Japan

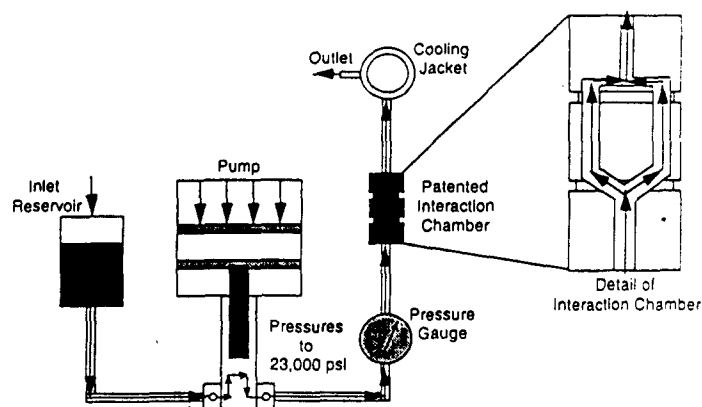


Fig. 1. Schematic diagram of Microfluidizer.

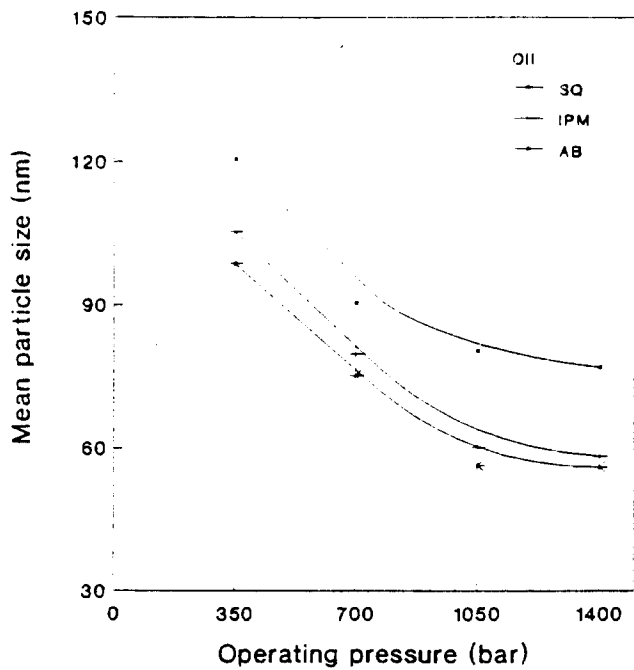


Fig. 2. Emulsion droplet diameter vs. operating pressure.

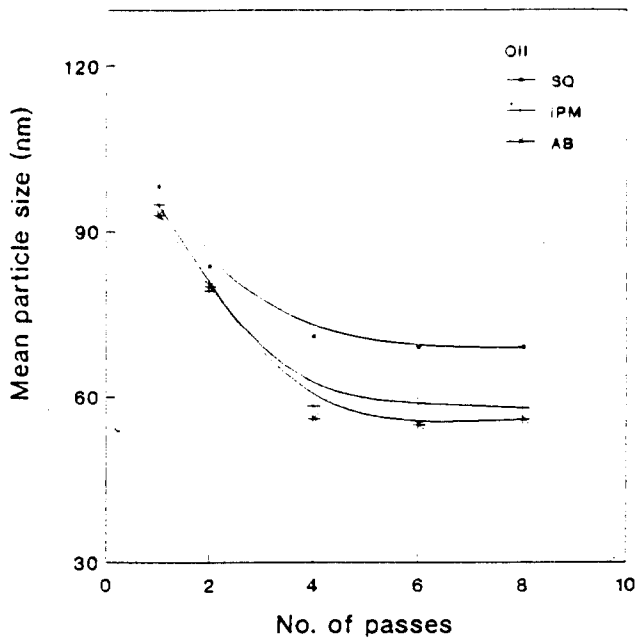


Fig. 3. Emulsion droplet diameter vs. number of passes through the Microfluidizer.

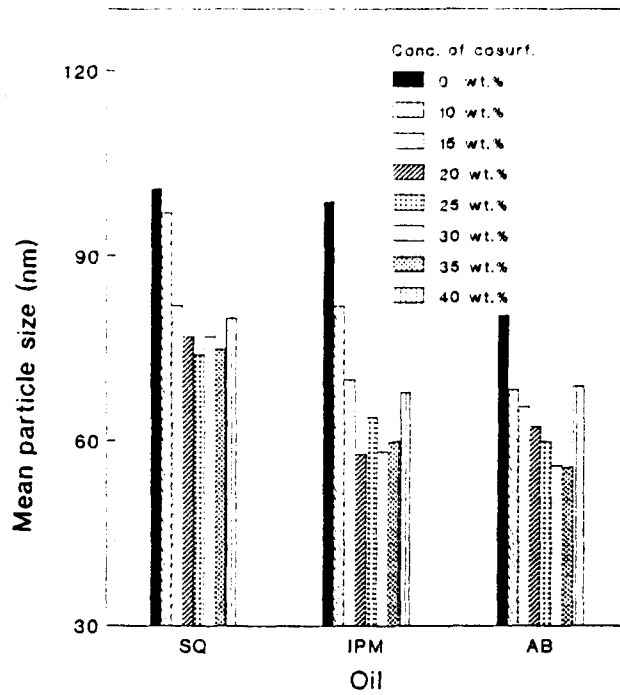


Fig. 4. Effect of concentration of cosurfactant on mean droplet diameter.

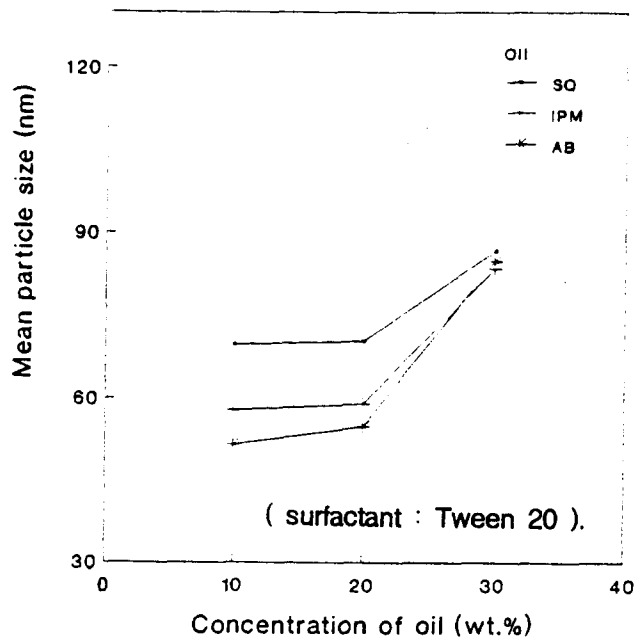


Fig. 5. Effect of concentration of oil on mean droplet diameter.

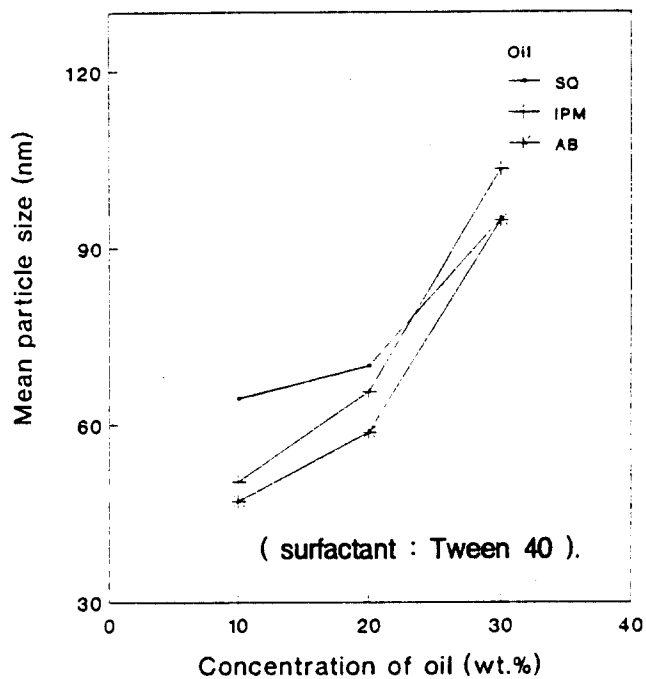


Fig. 6. Effect of concentration of oil on mean droplet diameter.

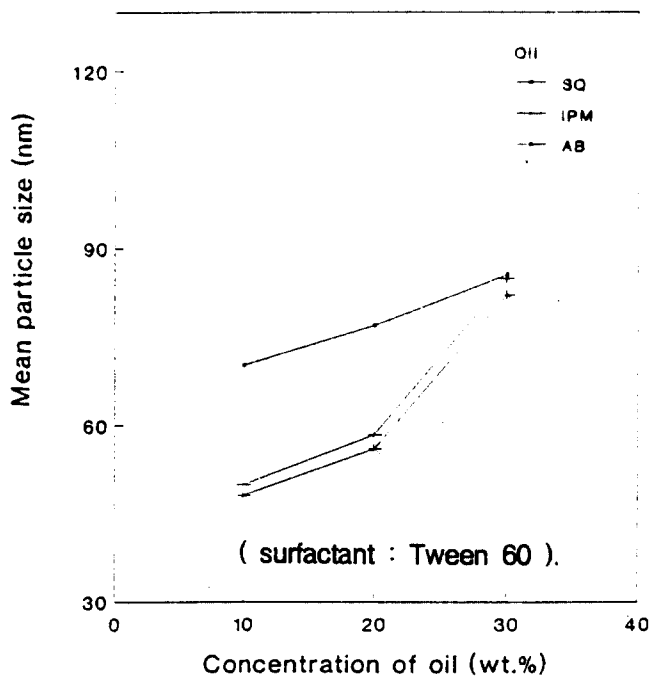


Fig. 7. Effect of concentration of oil on mean droplet diameter.

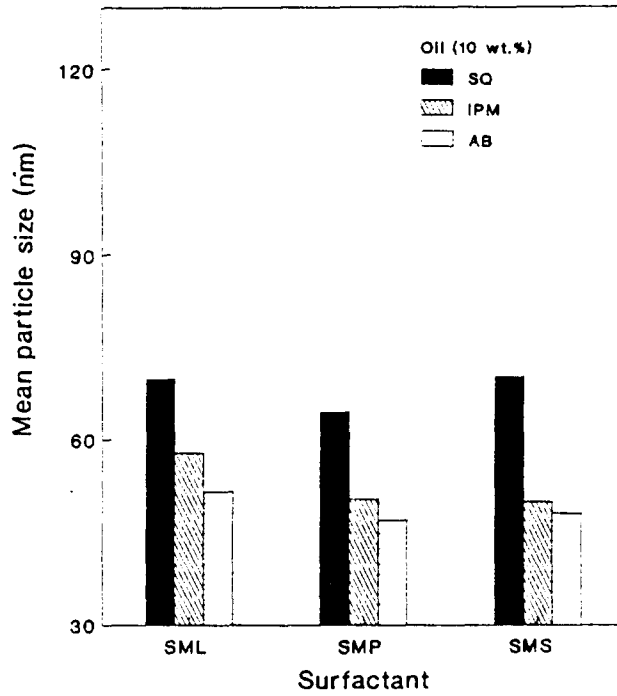


Fig. 8. Effect of concentration of surfactant on mean droplet diameter.

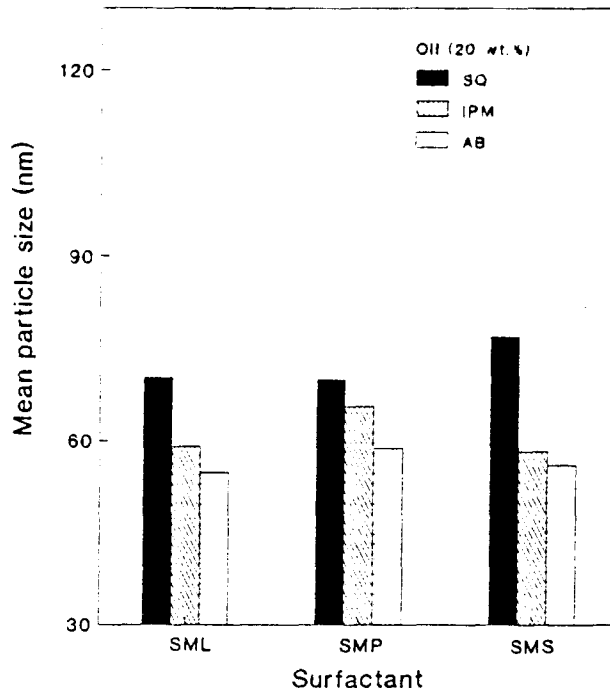


Fig. 9. Effect of concentration of surfactant on mean droplet diameter.