

계면활성제 유화법에 의한 D상 유화물 제조와 특성

김형진·정노희·김홍수*·이승열**·남기대†

충북대학교 공업화학과, *충청대학교 화학공학과, **한국과학기술원 신기술사업센터 (주)에이프로
(1998년 2월 19일 접수, 1999년 9월 8일 채택)

Preparation and Properties of D Phase Emulsion by Silicone Oil

Hyung-Jin Kim, Noh-Hee Jeong, Hong-Soo Kim*, Seung-Yeul Lee**, and Ki-Dae Nam†

Department of Industrial and Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Chungbuk 361-763 Korea

*Department of Chemical Engineering, Chungcheong College, Chungbuk 361-763 Korea

**KAIST High-tech Complex 4104 A-prc, Taejon 305-348, Korea

(Received February 19, 1998; accepted September 8, 1999)

요약: D상 유화법을 적용하고 상도를 이용하여 유화메커니즘을 설명하였다. D상 유화작용은 등방성 계면활성제 용액의 형성과 함께 시작되며 계면활성제 용액에 octamethyl cyclotetrasiloxane(OMCS)의 분산으로 계면활성제중 오일(O/D) 겔 유화물의 형성에 의해 진행된다. 폴리올은 이 실험목적상 필수 성분이다. 폴리올의 기능을 이해하기 위해 비이온 계면활성제/오일/물/폴리올계의 용액거동을 폴리옥시에틸렌올레에테르/OMCS/프로필렌글리콜(PG)의 수용액인 3성분의 상도를 이용하여 조사하였다. 등방성 계면활성제상에서 오일의 용해도는 PG를 가함에 따라 증가하였다. D상 유화물은 OMCS의 농도가 70~90% 범위에서와 계면장력이 2.0~3.0 dyne/cm 범위에서만 형성되었으며, D상 유화물은 10 μm 정도 크기의 균일한 구상으로 O/W 형이었다.

Abstract: D phase emulsification has been developed and elucidated the emulsification mechanism by using phase diagrams. The process of D phase emulsification begins with the formation of isotropic surfactant solution, follows by formation of oil-in-surfactant (O/D) gel emulsion by dispersion of octamethylcyclotetra siloxane(OMCS) in the surfactant solution. Polyols were essential components for this experiments. To understand the function of polyols, the solution behaviors of nonionic surfactant/oil/water/polyol systems were investigated by the ternary phase diagrams of polyoxyethylene oleyl ether/OMCS/propylene glycol(PG) aqueous solutions. The solubility of oil in the isotropic surfactant phase was increased with the addition of PG. D phase emulsion was formed in the range of 70~90% of OMCS and 2.0~3.0 dyne/cm of interfacial tension and the structure was homogenous spherical and O/W type and its diameter was about 10 μm .

Keywords: emulsion, D-phase, polyol, surfactants

1. 서 론

유화물(emulsion)은 액-액 분산계로 정의할 수 있으며 화장품, 식품 등 다양한 산업 분야에 이용되고 있다[1,2]. 일반적으로 화장품용 유화물은 대부분의 경우 물이나 수용성 물질과 유지류나 왁스와 같은 유성물질을 유화제로 유화시킨 혼합수용액으로 되어 있다. 여기에 미적인 요소를 가미시키기 위하여 첨가제, 향료, 안료 등이 첨가된다. 그러므로 이들의 안정성은 사용조건과 실질적으로 오랜 기간 동안 사용된다는 점을 고려하여 설계되어야 한다[3-5].

유화물의 제조방법으로는 크게 계면화학적 방법과 기계적 방법으로 분류할 수 있으며, 계면화학적 방법은 미세하고 안정한 유화물을 만들기 위하여 유화제의 친수-친유 균형치(HLB, hydrophilic-lipophile balance)의 조정, 유화온도, 각 성분의 첨가방법 등의 변화를 통한 전상온도 유화법, 반전 유화법, 겔 유화법, 비수 유화법, 액정 유화법 등 다양한 방법이 이용되고 있다[6-8]. 두번째, 기계적인 힘을 이용하는 방법으로는 호모믹서, 프리마 믹서, 삼단롤 등 적절한 유화 장치를 이용하여 안정한 유화물을 만드는 방법이 알

려져 있다[9,10]. 1 μm 이하의 유화물을 만드는 데는 기계적인 힘과 더불어 계면활성제를 이용할 필요가 있다. 계면활성제의 기능을 이용하면 가용화(solubilization)계로부터 청색을 띠는 미세 유화물계, 수십 μm 정도 유화물까지 다양하게 만들 수 있다[11]. 그러나 계면활성제를 가능한 한 적게 사용하여 미세하고 안정한 유화물을 만들려면 계면활성제를 단순히 혼합 교반하는 것만으로는 부족하기 때문에 기존 방법들을 개량하거나 새로운 방법을 개발하는 것이 실용적인 면에서 상당히 중요하다.

따라서, 본 연구에서는 최근 화장품 분야에서 가장 큰 관심의 대상인 공업적으로 유용하지만 안정화가 어려운 오일류에 대하여 안정하고 미세한 W/O(water in oil) 유화물이 형성 가능한 O/D(oil in surfactant) 유화물의 형성조건과 그 유화물의 특성에 대하여 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료

D상 유화물의 제조에 필요한 원료는 화장품 원료기준에 따라 화물들을 선택하여 사용하였으며 다음과 같다.

† 주 저자 (e-mail: kdnam@cbucc.chungbuk.ac.kr)

POE: POE oleyl ether(Emalex 515, 제조원: Nihon emulsion), PNP: POE nonyl phenyl ether(Emalex NP 12, 제조원: Nihon emulsion), OMCS: octamethylcyclotetrasiloxane (Silicone 244, 제조원: Dow corning), CSA: cetostearyl alcohol(Lanette O, 제조원: Henkel), mineral oil(Drakeol 7, 제조원: Dragoco), ODA: octyl dodecanol(Eutanol G, 제조원: Henkel) 등이며, 그밖의 시약도 일급 이상을 사용하였다.

2.2. D상 유화물의 제조

surfactant/polyol/water/OMCS의 4성분계를 이용한 D상 유화물 [12]을 제조하기 위하여 오일 성분으로는 피부 안전성을 고려하여 OMCS으로 고정하였고, 예비실험을 통하여 나머지 두성분은 다가알코올과 계면활성제로서 PG: propylene glycol과 POE: polyoxyethylene oleyl ether를 선정하였다. D상 유화물의 제조는 50 °C로 가열하면서 계면활성제, 폴리올, 물을 먼저 혼합 용해 후 실온 상태의 OMCS을 서서히 첨가하면서 Agimixer(T. K Auto Homomixer, Tokushu Kika사)를 이용하여 1000 rpm으로 10분간 유화시켰다.

2.3. 물성 측정

2.3.1. 점도 측정

제조된 D상 유화물의 유동특성은 Rheostress(Model: RS50, Haake)를 이용하여 실온에서 70 °C까지의 온도 변화에 따른 유화물의 점도변화를 조사하였다.

2.3.2. 계면장력 측정

D상 유화물의 계면장력은 미세한 계면장력을 측정하기 위해 고안된 Spinning Drop Interfacial Tensiometer Site(제조원: Krüss)를 이용하여 회전속도, 온도, 온도차, 액적의 지름 등을 구한 후, 다음 식에 의하여 계산하였다[13].

$$\gamma = 3.427 \times 10^{-7} \times (\text{division}/2.97)^3 \times (\text{rpm})^2 \times \Delta \rho \text{ (dyne/cm)}$$

또한 계면활성제상(D상)의 계면장력은 윤환법을 이용한 Processor Tensiometer(Model: K 12, Krüss)로 측정하였다.

2.3.3. 전기 전도성 측정

D상 유화물의 형태는 HC-3500T Multimeter를 이용하여 O/W형,

W/O형을 판별하였다. 제조된 W/O 유화물은 광학 현미경 Axioskop MC80(제조원: zeiss)과 전자현미경(SEM: Scanning Electron Micro Scope, 제조원: JEOLLTP <일본전자>, Model: JSM-840A)를 이용하여 확인하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. D상 유화물의 제조와 특성

3.1.1. D상 유화물의 형성

예비실험을 통해 선정된 각 성분의 구조식 및 특성은 Table 1에 나타내었고 D상 유화물의 제조 실험 예를 Table 2에 나타내었다.

선정된 OMCS/PG + water/ POE를 3점점으로 놓고 D상 유화물의 영역을 찾기 위한 실험을 Figure 1에 나타내었다. Figure 1의 실험에서 OMCS의 양과 POE의 양이 증가함에 따라서 상층부 I-2, I-10, K-4 등 계면활성제상(D상) 영역이 나타나기 시작하였고, POE의 양이 적은 부분 하층부 I-1, I-9 등에서는 가용화 한계를 넘어 계는 두 상으로 분리되었다.

그러나 Figure 1의 K-8과 K-10의 영역은 D상 유화물 영역으로 나타났다. 따라서 좀더 정확한 영역을 찾기 위하여 Figure 2와 같이 K-8과 K-10 영역 주위에 대하여 집중적인 실험 결과, K-14에서 K-20까지의 영역에서 D상 유화물을 얻을 수 있었다.

이 영역은 오일의 조성비가 70 wt %를 넘어서면서 나타나기 시

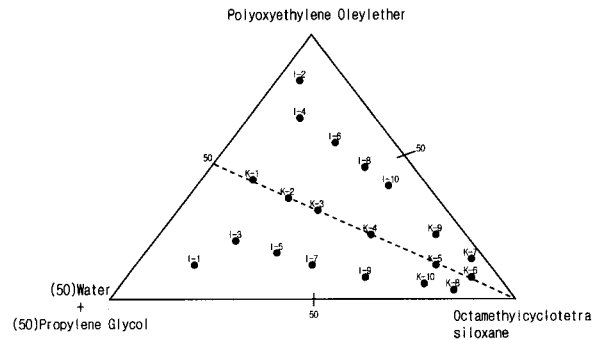


Figure 1. The ternary phase diagram of polyoxyethylene oleyl ether(POE)/propyleneglycol(PG)+water/OMCS system at 30 °C.

Table 1. Characteristics of Main Materials

| Material | Structure | Density (25 °C) | Surface tension (dyne/cm) | Characteristics |
|-------------------------------|---|-----------------|---------------------------|--|
| Octamethyl cyclotetrasiloxane | <chem>C[Si](C)(O)[Si](C)(O)[Si](C)(O)[Si](C)(O)C</chem> | 0.953 | 17.8 | <ul style="list-style-type: none"> colorless clear liquid volatile property nonirritation |
| Propylene glycol | <chem>CC(O)CO</chem> | 1.038 | - | <ul style="list-style-type: none"> colorless clear liquid antibiotics solvent of color and perfume |
| Polyoxyethylene oleyl ether | <chem>C18H35OCH2CH2(OCH2CH2)n-1OH</chem> n=14-15 | - | HLB 12 | <ul style="list-style-type: none"> pale yellow liquid acid, alkali resistant |

Table 2. D Phase Emulsion Formulations (Emulsion 1~6)

Emulsion 1

| Raw materials | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 | A-5 | A-6 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|
| Hostacrine WO | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 3.0 | 5.0 | 10.0 |
| Propylene glycol | 2.0 | 12.5 | 24.0 | 33.0 | 34.5 | 37.5 |
| D.I. water | 2.0 | 12.5 | 24.0 | 33.0 | 34.5 | 37.5 |
| Silicone 244 | 95.0 | 72.5 | 49.0 | 30.0 | 30.0 | 10.0 |

Emulsion 2

| Raw materials | B-1 | B-2 | B-3 | B-4 | B-5 | B-6 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|
| Arlacel 83 | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 3.0 | 5.0 | 10.0 |
| Propylene glycol | 2.0 | 12.5 | 24.0 | 33.0 | 34.5 | 37.5 |
| D.I. water | 2.0 | 12.5 | 24.0 | 33.0 | 34.5 | 37.5 |
| Silicone 244 | 95.0 | 72.5 | 49.0 | 30.0 | 30.0 | 10.0 |

Emulsion 3

| Raw materials | C-1 | C-2 | C-3 | C-4 | C-5 | C-6 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|
| Emalex NP 12 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 5.0 | 10.0 |
| Propylene glycol | 2.0 | 12.5 | 24.5 | 34.5 | 34.5 | 37.5 |
| D.I. water | 2.0 | 12.5 | 24.5 | 34.5 | 34.5 | 37.5 |
| Silicone 244 | 95.0 | 74.0 | 50.0 | 30.0 | 30.0 | 10.0 |

Emulsion 4

| Raw materials | K-1 | K-2 | K-3 | K-4 | K-5 | K-6 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|
| Emalex 515 | 50.0 | 40.0 | 30.0 | 20.0 | 10.0 | 5.0 |
| Propylene glycol | 20.0 | 15.0 | 10.0 | 10.0 | 7.5 | 5.0 |
| D.I. water | 20.0 | 15.0 | 10.0 | 10.0 | 7.5 | 5.0 |
| Silicone 244 | 10.0 | 30.0 | 50.0 | 60.0 | 75.0 | 85.0 |

Emulsion 5

| Raw materials | K-7 | K-8 | K-9 | K-10 | K-11 | K-12 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|
| Emalex 515 | 1.0 | 10.0 | 15.0 | 2.0 | 4.0 | 4.0 |
| Propylene glycol | 7.5 | 2.5 | 5.5 | 12.5 | 13.0 | 8.0 |
| D.I. water | 7.5 | 2.5 | 5.5 | 12.5 | 13.0 | 8.0 |
| Silicone 244 | 75.0 | 85.0 | 74.0 | 74.0 | 70.0 | 80.0 |

Emulsion 6

| Raw materials | K-14 | K-15 | K-16 | K-17 | K-18 | K-19 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|
| Emalex 515 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| Propylene glycol | 13.8 | 8.8 | 3.8 | 14.5 | 9.5 | 4.5 |
| D.I. water | 13.8 | 8.8 | 3.8 | 14.5 | 9.5 | 4.5 |
| Silicone 244 | 69.9 | 79.9 | 89.9 | 70.0 | 80.0 | 90.0 |

작하였으며, 이때 계는 투명한 겔 상태로 되었다. 이 투명한 겔은 거의 오일로 된 분산상과 D상으로 된 연속상으로 있었으며, 투명하게 보이는 것은 분산상과 연속상의 굴절률 차가 작기 때문이 아닌가 생각된다.

전자현미경 사진으로 구조를 확인해 본 결과, Figure 3에서와 같이 연속상의 용적 분률이 적게 되어 얇은막의 외상(연속상)중에 오일이 조밀하게 분산된 상태이기 때문에 투명한 겔 상태를 나타내는 것이며, 10 μm 정도의 비교적 균일한 크기를 가지고 있었다. 또한 D상 유화물은 Table 3에 나타난 전기전도성 측정 결과로 볼

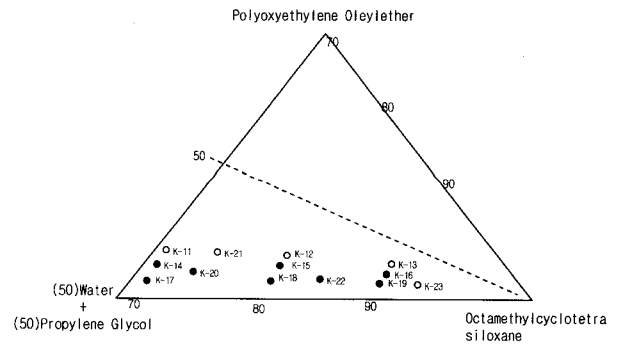


Figure 2. The ternary phase diagram of polyoxyethylene oleyl ether/propylene glycol+water/octamethylcyclotetra siloxane system at 30 °C.

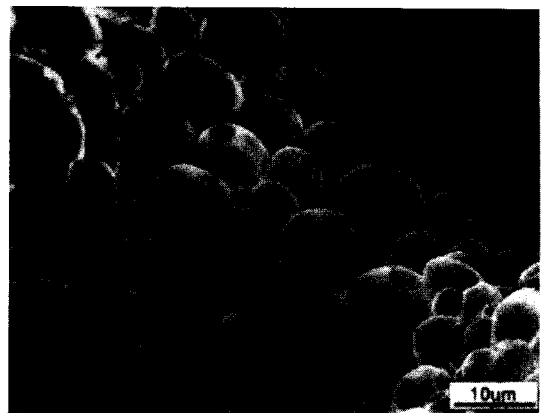


Figure 3. Photograph of D phase emulsion by cryo-SEM.

Table 3. Resistance Values of D Phase and D Phase Emulsion

| D phase | Value(MΩ) | D phase emulsion | Value(MΩ) |
|---------|-----------|------------------|-----------|
| K - 1 | 0.70 | K - 11 | 1.60 |
| K - 2 | 1.20 | K - 14 | 2.70 |
| K - 3 | 0.65 | K - 15 | 2.85 |
| K - 4 | 0.70 | K - 17 | 2.60 |
| K - 5 | 0.70 | K - 18 | 4.20 |
| K - 6 | 0.98 | K - 20 | 2.72 |

때 외상(연속상)이 수상 성분으로 이루어진 전형적인 O/W 유화물 구조인 것을 확인할 수 있었다.

D상 유화물이 형성 유무는 오일-D상 사이의 계면장력 값이 영향을 미치고 있었으며, 안정한 D상 유화물은 계면장력을 측정할 결과 Table 4에 나타난 것과 같이 2.0~3.0 dyne/cm의 범위에서만 형성되었다.

안정한 일반적인 유화물의 계면장력이 10 dyne/cm 정도이고, 불안정한 계면활성제 상의 계면장력이 5 dyne/cm 정도이므로 이들에 비해서 작은 값을 나타내는 D상 유화물이 안정한 것은 특이한 현상이라 아니할 수 없다.

Figure 4는 기온에 따른 D상 유화물의 점도 변화를 나타낸 그림으로 라멜라 액정이나 계면활성제 상과는 달리 온도에 따른 점도 변화가 미미하고, Figure 2에서 보는 바와 같이 octamethylcyclotetra-siloxane이 80%의 조성을 가질 때 온도에 따른 점도 변화가 별

Table 4. The Interfacial Tension of D Phase Emulsion and D Phase

| No. | division | rpm | temp (°C) | Interfacial tension (dyne/cm) | Type |
|--------|----------|------|-----------|-------------------------------|------------------|
| K - 11 | 3.50 | 9988 | 21.2 | 2.52 | D phase emulsion |
| K - 14 | 3.55 | 9965 | 21.2 | 2.61 | " |
| K - 17 | 3.64 | 9985 | 20.9 | 2.83 | " |
| K - 18 | 3.67 | 9975 | 21.0 | 2.89 | " |
| K - 20 | 3.67 | 9990 | 21.1 | 2.90 | " |
| K - 4 | - | - | - | 5.00 | D phase |
| K - 5 | - | - | - | 5.60 | " |

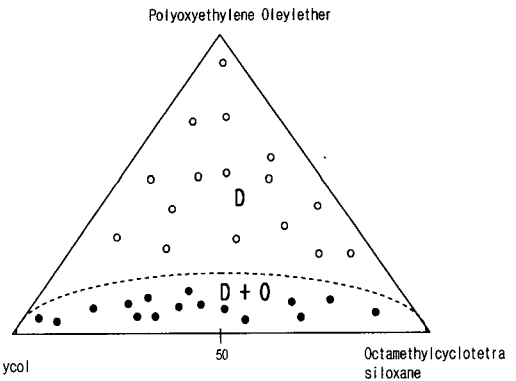


Figure 6. The ternary phase diagram of polyoxyethylene oleyl ether/propylene glycol/octamethylcyclotetrasiloxane system at 30 °C.

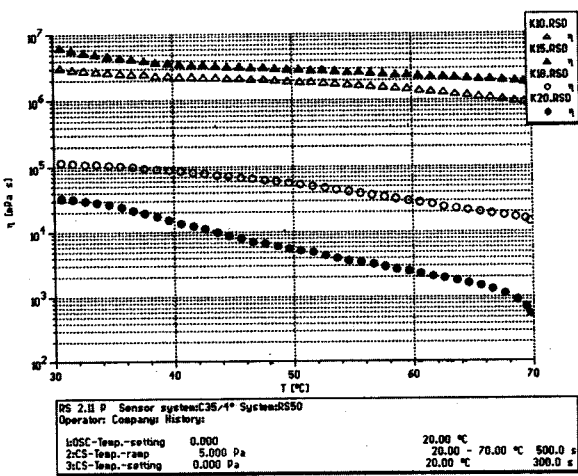


Figure 4. Rheological behavior of D phase emulsion.

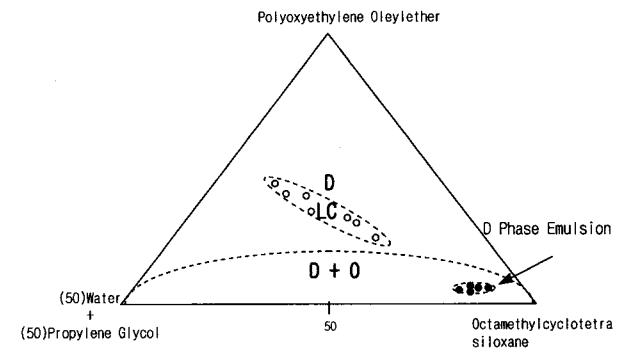


Figure 7. The ternary phase diagram of polyoxyethylene oleyl ether/propylene glycol + water/octamethylcyclotetra siloxane system at 30 °C; D: Surfactant phase, O: Oil phase, C: Liquid crystalline phase.

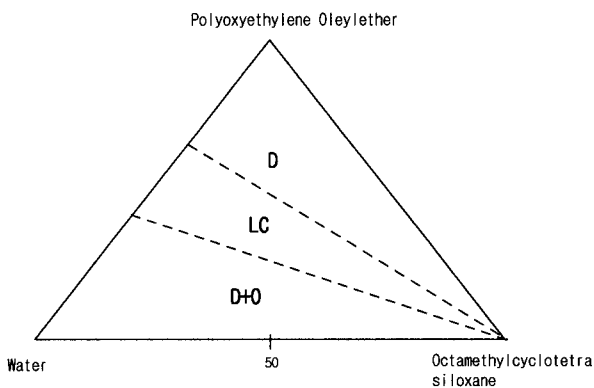


Figure 5. The ternary phase diagram of polyoxyethylene oleyl ether/water/octamethylcyclotetrasiloxane system at 30 °C.

로 없었다. 이것은 가열 사용하여 유화물을 제조하기에 용이한 성질을 가지고 있다는 것을 보여주는 것이다.

3.1.2. D상 유화물 제조시 다가알코올의 영향

D상 유화물이 다른 유화법과 다른 것은 유화물의 기본 구성 성분인 계면활성제, 오일, 물에 제 4성분으로 다가알코올을 이용하여 미세 유화물을 제조한다는 점이다. Figure 5에서 Figure 7까지의 실험은 투명 겔 유화물 형성에 대한 다가알코올의 역할을 이해하

기 위한 것이다.

Figure 5는 다가알코올을 포함하지 않고 물/계면활성제/오일로 된 상그림으로 D상 유화물 대신에 라멜라 영역이 크게 확대되며 R. Heusch 등의 연구결과와도 일치한다[14,15].

이 계에서는 겔 유화물이 형성되지 않고 2상 영역의 오일은 라멜라 상과 공존하고 있다. 라멜라 상은 계의 HLB값이 정확히 맞았을 때 형성되는 것으로 이때 유상과의 계면장력은 저하된다. 계면장력이 저하되는 경우에는 유화물은 쉽게 합일이 일어나기 때문에 유화물을 안정화시키는데 적합하지 않다.

Figure 6은 물대신 다가알코올만을 이용한 것으로 PG/POE/OMCS으로 된 상 그림으로 단순하게 1상 영역과 2상 영역이 나타난다. 1상은 계면활성제상(D상)이며, 2상은 계면활성제 + 오일상(D+O)으로, D상 유화물인 겔 유화물은 이 계에서도 존재하지 않았다.

Figure 7은 물의 일부를 PG로 치환하여 물 + PG/POE/OMCS으로 된 상으로 다가알코올의 첨가와 더불어 D상중에 오일의 용해성은 향상되며 D상 유화물인 겔 유화물을 형성하는 영역이 나타나는 것을 알 수 있었다.

계면활성제의 친수성을 저하시키는 다가알코올을 D상 유화법에 이용한 경우에는 친수성이 강한 계면활성제가 겔 유화물 형성에 적합하다. 친수성이 강한 계면활성제는 물의 공존하에 육사고날 액정(hexagonal liquid crystal)을[16] 형성하기 쉽지만, 육사고날 액정은 강하여 다량의 오일을 분산하는데는 바람직하지 못하다. 다가알코올은 이 육사고날 구조를 파괴하고 등방성의 계면활성제 용액

으로 만들어 주는 역할을 한다. 따라서 핵사고날 액정 대신에 D상 유화물이 나타나 겔 유화물이 두상 영역에 형성되는 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 D상 유화법에 의해 만들어진 겔 형태의 D상 유화물에 대한 물성 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) octamethylcyclotetrasiloxane/water/polyoxyethylene oleyl ether의 3성분계에 5 propylene glycol을 첨가하는 것으로 오일 조성비가 70%를 넘어서는 영역중, 일부 영역에서 특이한 성질을 갖는 D상 유화물을 관찰할 수 있었다.

2) D상 유화물은 10 μm 정도 크기의 균일한 구상으로 O/W 구조를 가지고 있고, 계면장력이 2.0~3.0 dyne/cm 범위에서만 형성되었다.

3) D상 유화물은 일반 유화물이나 액정과는 달리 octamethylcyclotetrasiloxane이 80%의 조성을 가질 때 온도에 따른 점도 변화가 별로 없었다.

참 고 문 헌

1. T. F. Tadros and B. Vincent, Encyclopedia of Emulsion Technology. (P. Becher ed.), 1, 129~285, Marcel Dekker, New York (1983).
2. M. Rieger, *Cosmetic & Toiletry*, **106**, 59 (1991).
3. M. Rieger, *Cosmetic & Toiletry*, **97**, 27 (1982).
4. G. Zografi, *J. Soc. Cos. Chem.*, **33**, 345 (1980).
5. J. Quack, *Cosmetic & Toiletry*, **91**, 21 (1976).
6. E. Roehl, *Soap Perfume and Cosmetics*, **June**, 343 (1972).
7. J. Cannell, et al., *Int. J. Cos. Sci.*, **7**, 291 (1985).
8. K. P. Wittern, et al., *Cosmetic & Toiletry*, **100**, 33 (1985).
9. P. Belcher, "Emulsions Theory & Practice", 2nd ed Reiuhold, New York (1965).
10. M. Rieger, "In Theory & Practice of Industrial Pharmacy", eds., *Lachman, L. et al.*, 3rd ed., Lea & Febiger, Philadelphia (1986).
11. 南基大, 界面活性劑 (1) - 基礎的 物性, 修書院 (1991).
12. H. Sagitani, *J. Oil Chem.*, **35**, 198 (1986).
13. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", 3rd ed., p. 31 (1976).
14. R. Heusch, *Tenside*, **20**, 1 (1983).
15. H. Junginger and W. Heering, *DAZ*, **123**, 1988 (1983).
16. K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 4 (1969).