

## 쿼터늄-18 헥토라이트를 사용한 Water-in-Oil 에멀전의 유변학적 거동

조완구<sup>†</sup> · 김병수\*

전주대학교 대체의학대학 기초의과학과  
주)고원화성\*

(2009년 9월 28일 접수 ; 2009년 12월 1일 채택)

## Rheological Behaviour of Water-in-Oil Emulsions using Quaternium-18 Hectorite

Wan-Goo Cho<sup>†</sup> · Byung-Soo Kim\*

<sup>†</sup>College of Alternative Medicine, Jeonju University, Hyoja-Dong, Wansan-Gu,  
Jeonju, 560-759, Korea

\*Kowon International, 707 Byucksan Technopia 434-6 Sangdaewon-Dong, Jungwon-Gu,  
Sunnam, 462-716, Korea

(Received September 28, 2009 ; Accepted December 1, 2009)

**Abstract** : Water-in-Oil (W/O) emulsions are widely used in cosmetics. However, O/W (Oil-in-Water) emulsions are generally superior to W/O emulsions in terms of stability. In this study, we investigated the changes of viscosity, the size of emulsion droplets, and rheological properties of emulsions prepared using distearyldimonium chloride (DDC), magnesium aluminum silicate (MAS) and quaternium-18 hectorite (QH). In addition to the changes of the composition, we tested the condition of homogenization including rotation per minute of the mixer and the mixing time. The viscosity of emulsions with DDC and MAS were not changed with time and the stability of emulsions was stable during the storage time. However, the fluidity of emulsions were low due to the forming gel network in the emulsions. The gelling power of the emulsions with QH was rather weaker than that of the emulsions with DDC and MAS. The viscosity of emulsions with QH was gradually reduced and the phase separation of emulsions with high concentration of oil was observed throughout the storage time, however, the stability of emulsions with DDC, MAS and QH was excellent, the fluidity of emulsions was enhanced, and the viscosity of emulsions was sustained for a long time after setting of emulsions.

*Key words* : W/O emulsion, quaternium-18 hectorite, viscosity, stability, cosmetics

---

<sup>†</sup>주저자 (email : wgcho@jj.ac.kr)

## 1. 서론

W/O (Water-in-Oil) 에멀전은 오래 전부터 화장품의 기초, 색조 제품 등에 응용되어 다양한 화장품에 이용되어 왔다[1-3]. 특히 W/O 에멀전은 O/W (Oil-in-Water) 에멀전과 비교하여 외상이 친유성 물질로 구성되어 화장이 오랫동안 흐트러지거나 뭉침이 없이 지속된다. 또한 메이크업 제품 및 자외선 차단 제품에 많이 응용되어 화장품을 사용하는 소비자로부터 많은 인기를 누려왔다[4]. 최근에는 또한 W/O 에멀전이 O/W 에멀전에 비해 사람의 피부에 더 적합한 제형으로 기초 제품에 다양하게 적용되고 제품으로 출시되고 있다. 이것은 사람의 피부가 친수성의 성질보다는 친유성 성질에 가깝기 때문이다[5]. 또한 W/O 에멀전은 피부 표면에 오일 막을 형성하여 피부 내부에 있는 수분의 탈수를 막아 한층 강화된 보습효과를 보여줌으로서 기초 화장품에 다양하게 더 많이 응용 될 것으로 판단된다.

그러나 위에 열거한 이러한 W/O 에멀전의 이러한 장점에도 불구하고 사용에 제한이 있는 것도 사실이다. 첫 번째 제한은 사용성이 나쁘다는 것이다. W/O 에멀전은 O/W 에멀전에 비해 화장 지속성, 피부 친화성이나 피부 밀착성 및 보습효과가 우수하나 피부에 사용 시 가볍게 발리는 발림성이 떨어지며 제형 특성상 유화의 외상이 오일 성분으로 구성되어 있어 화장이 번들거리는 단점이 있었다. 그러나 이러한 문제점도 휘발성 환상 실리콘 오일을 사용하여 발림성이 매우 가벼워지고 번들거림도 많이 개선되었다. 두 번째 제한은 시간 경과에 따른 경시 안정성이 나쁘다는 것이다[6-9]. W/O 에멀전이 화장품에 도입된 이후로 많은 연구자들이 W/O 에멀전 안정성을 연구하여 안정성이 많이 개선되었으나 아직도 시간에 따른 경시 안정성이 O/W 에멀전에 비해 떨어져 제품에 응용하는데 많은 제한이 있었다[10-14]. 화장품에 응용되는 W/O 에멀전 중에 점도가 높은 크림 제형의 경우 많은 연구가 진행되어 경시안정성이 확보되었다. 그러나 로션과 같은 점도가 낮은 저점도 W/O 유화의 경우 시간에 따른 안정성 문제로 제품 응용에 제한이 되고 있다.

QH (Quaternium-18 hectorite)는 Quaternium-18과 헥토라이트의 반응의 생성물로서 화장품의 점도 증진과 안정화제로서 사용

되고 있다. 본 연구에서는 W/O 에멀전의 안정성 개선을 위하여 DDC (Distearyldimonium chloride), MAS (Magnesium aluminum silicate) 및 QH를 이용하여 점도 변화, 유화 입자의 크기 변화, 시간 경과에 따른 안정성, 유동성 등을 관찰하였다. 뿐만 아니라 호모믹서의 rpm 조절 및 유화 시간 변화에 따른 점도 변화, 유화 입자의 크기 변화, 시간 경과에 따른 경시 안정성, 유동성 등을 평가하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

Table 1에 본 실험에 사용한 원료를 정리하였다. 화장품용 원료는 각 생산업체로부터 받아 그대로 사용하였으며 물은 Milli Q (Millipore Co., Milford, MA, USA)에서 18 MW<sup>cm</sup>로 통과시킨 것을 사용하였다.

### 2.2. 실험 방법

#### 2.2.1. 에멀전의 제조

시료의 제조 방법은 수용액상과 오일상을 각각 계량하여 65~70 °C까지 가열한 후 유상에 수상을 서서히 첨가하면서 유화기를 4,000 rpm으로 5분간 교반하여 유화를 시키고, 유화가 완료되면 30°C까지 냉각하여 종료하였다. DDC와 MAS를 사용한 경우 오일 함량 변화 (Table 2), QH를 사용한 경우 오일 함량 변화 (Table 3)와 DDC, MAS, QH를 모두 사용한 경우 (Table 4)를 제조하여 물성 변화를 평가하였다.

#### 2.2.2. 안정성 평가

안정성 평가는 50 °C, 45 °C, 37 °C, 25 °C, 0 °C, -15 °C, Cycle 및 상온에서 각각 육안으로 상 분리, 변색, 변취 및 표면 상태 등을 평가하였다.

#### 2.2.3. 점도 측정

점도는 점도계(Brookfield, DV-I+) 스피들 번호 4번에 30 rpm으로 25 °C 항온조에서 하루 경과한 후 실험 조건에 따라 비교를 하였고, 또한 시간 경과에 따른 점도 변화를 관찰하여 점도 변화 분포 곡선을 비교하였다.

Table 1. Materials for Experiments.

INCI name	Trade name	Company
Distearyldimonium chloride (DDC)	Varisoft TA 100	Goldschmidt (Germany)
Magnesium aluminum silicate (MAS)	Veegum K	Vanderbilt (USA)
Quaternium-18 hectorite (QH)	Bentone 38	Rheox (USA)
PEG -10 Dimethicone	KF 6017	Shin Etsu (Japan)
1,3-Butylene glycol	1,3-Butylene glycol	Daicel (Japan)
Glycerin	ELOGLYN R980	LG H&H (Korea)
Cyclomethicone	DC 344	Dow Corning (USA)
Dipropylene glycol	DPG FC	Asahi Glass (Japan)
Magnesium sulfate	Magnesium sulfate	Merck (Germany)
Methyl paraben	Methyl Paraben	Nipa (Japan)
Propyl paraben	Propyl Paraben	Nipa (Japan)

Table 2. Formulations of W/O Emulsions with DDC and MAS.

No.	Ingredient	Concentration (%)							
		1	2	3	4	5	6	7	8
1	Cyclomethicone	27.00	26.00	25.00	24.00	23.00	22.00	21.00	20.00
2	PEG -10 Dimethicone	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50
3	DDC	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
4	Propyl paraben	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
5	1,3-Butylene glycol	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
6	Methyl paraben	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
7	Magnesium sulfate	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
8	MAS	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
9	Water	60.75	61.75	62.75	63.75	64.75	65.75	66.75	67.75

Table 3. Formulations of W/O Emulsions with QH.

No.	Ingredient	Concentration (%)				
		9	10	11	12	13
1	Cyclomethicone	20.00	21.00	22.00	23.00	24.00
2	PEG -10 Dimethicone	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
3	QH	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
4	Propyl paraben	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
5	1,3-Butylene glycol	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
6	Dipropylene glycol	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
7	Methyl paraben	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
8	Magnesium sulfate	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
9	Water	63.4	62.4	61.4	60.4	59.4

Table 4. Formulations of W/O Emulsions with QH, DDC and MAS.

No.	Ingredient	Concentration (%)			
		14	15	16	17
1	Cyclomethicone	23.00	23.00	23.00	23.00
2	PEG -10 Dimethicone	1.00	1.00	1.00	1.00
3	QH	0.30	0.30	0.30	0.30
4	DDC	0.01	0.02	0.03	0.04
5	Propyl paraben	0.10	0.10	0.10	0.10
6	1,3-Butylene glycol	7.00	7.00	7.00	7.00
7	Dipropylene glycol	7.00	7.00	7.00	7.00
8	Methyl paraben	0.20	0.20	0.20	0.20
9	Magnesium sulfate	1.00	1.00	1.00	1.00
10	MAS	0.02	0.04	0.06	0.08
11	Water	to 100	to 100	to 100	to 100

#### 2.2.4. 에멀전 입자 측정

유화입자는 Dynamic light scattering 방법을 활용한 입자측정기 (DLS, ESLZ, Photal, Japan)를 사용하여 에멀전을 희석 없이 실온에서 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. DDC와 MAS를 함유한 에멀전의 물성

DDC와 MAS는 W/O 유화에서 점도(경도) 및 유화 안정성을 높이는 물질로 잘 알려져 있는데 Table 2의 1~8 처방을 이용하여 유화물을 제조한 다음 점도 변화, 안정성 변화, 유동도 및 흐름성 등을 관찰하였다.

Cyclomethicone 농도 변화에 따른 점도 변화는 Fig. 1에서와 같이 오일의 함량이 증가함에 따라 감소되었고, 오일 함량이 적은 영역에서는 오일이 1.0 wt% 변함에 따라 상대적으로 오일 함량이 많은 영역에 비해 점도 감소 구배가 가파름을 알 수 있었다. 또한 Table 2의 4번 시료를 이용하여 시간 경과에 따른 점도 변화를 관찰한바, Fig. 2에 나타낸 것과 같이 점도는 시간에 경과에 따라 초기에는 급격히 상승하였고 일정 시간이 경과하면 점도가 서서히 증가하였다. 이것은 DDC와 MAS에 의해 생성된 gel 유화물이 상당 기간 동안 안정한 gel network 유지되는 것으로 판단되었다[15].

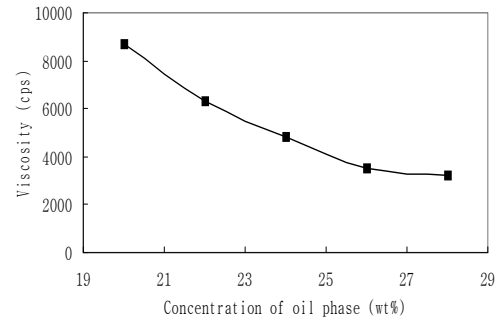


Fig. 1. Viscosity of emulsions against concentration of cyclomethicone.

시간 경과에 따른 안정성은 넓은 오일 함량 범위에서 상 분리 없이 안정한 상태를 유지하였다.

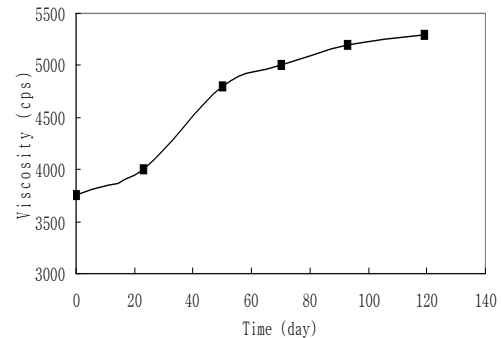


Fig. 2. Viscosity change of emulsions against time (sample No. 4).

**3.2. QH (Quaternium-18 hectorite)를 첨가한 에멀전의 물성**

QH는 강력한 gelling agent로 널리 알려져 있는데, Table 3의 9~13차방과 같이 QH를 첨가하여 cyclomethicone 함량 증가에 따른 점도 변화, 유화 입자 크기 변화, 경시안정성 변화, 및 유통도 등을 평가하였다.

오일 함량 변화에 따른 점도 변화는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 오일의 함량이 증가함에 따라 감소함을 알 수 있다. 이때 오일의 함량이 20.0-21.0 wt% 사이에서 점도가 급격히 떨어지는 특징이 있고 21.0 wt% 이상에서는 점도가 서서히 떨어짐을 알 수 있다.

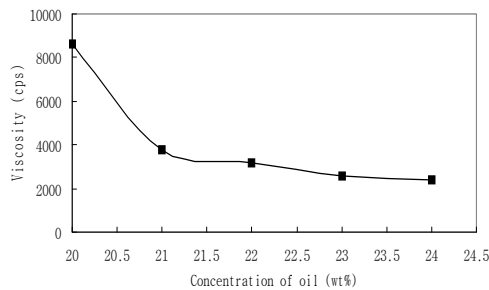


Fig. 3. Viscosity of emulsions against concentration of cyclomethicone.

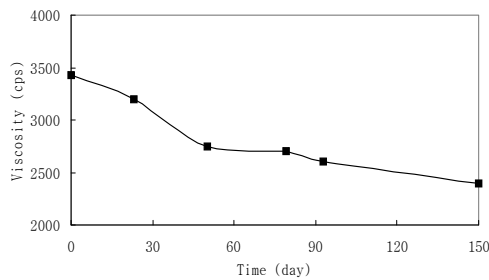


Fig. 4. Viscosity change of emulsions against time (sample No. 11).

Table 3의 시료 11을 이용하여 시간 경과에 따른 점도 변화는 Fig. 4에 나타내었고 초기에는 점도가 급격히 떨어지다가 약 50 일 이후로는 점도가 서서히 떨어짐을 관찰하였다. 이것은 DDC와 MAS을 이용한 시간 경과에 따른 점도 변화와는 다른 양상을 보였다. 호모믹서의 rpm 변화에 따른 점도 변화는 Fig. 5에 나타난 바와 같이 유화기의 rpm이 증가할수록 점도가 증가

하였다. 특히 호모믹서의 rpm이 3,500이상에서 점도가 급격히 증가함을 알 수 있다. 이것은 호모믹서의 rpm이 3, 500이상에서 유화 입자가 급격히 작아지기 때문으로 판단되었다.

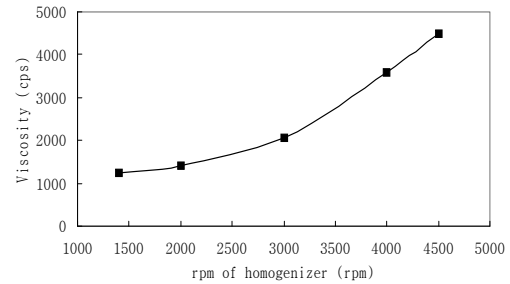


Fig. 5. Viscosity change of emulsions against rpm of homogenizer (sample no. 11).

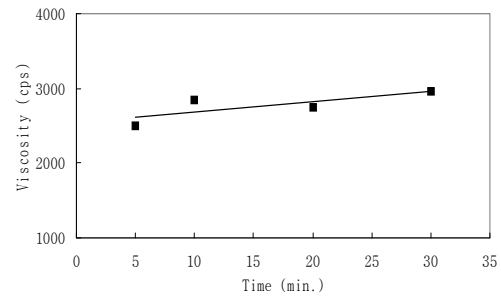


Fig. 6. Viscosity of emulsions against time of homogenization (sample No. 11).

유화 시간에 따른 점도 변화는 Fig. 6에 나타난 바와 같이 유화 시간이 길어질수록 점도는 서서히 증가하였으나 큰 차이는 보이지 않았다.

Table 3에 11번 시료의 시간이 경과함에 따라 변하는 유화 입자 크기 변화를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 4에서와 같이 점도가 시간이 경과함에 따라 떨어지는 것과는 달리 유화 입자 크기의 변화는 크지 않았다. 이는 점도의 변화는 입자 크기보다는 gelling 현상이 악화 되는 것에 기인되는 것으로 생각된다. 또한 호모믹서의 rpm 변화에 따른 유화 입자 크기 변화를 Fig. 8에 나타냈다. rpm이 높아지면서 점도가 상승하고 유화 입자 크기도 작아지는 것을 알 수 있었다. rpm의 속도가 2,500 이하에서는 유화물이 시간 경과에 따라 상이 분리되는 현상도 관찰 되었다(data not shown). 그리고 유화 시간에 따른 유화 입자 변화는 Fig. 9에 나타내

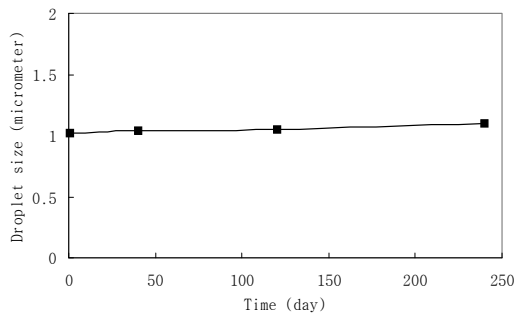


Fig. 7. Change of emulsion droplet size against time (sample No. 11).

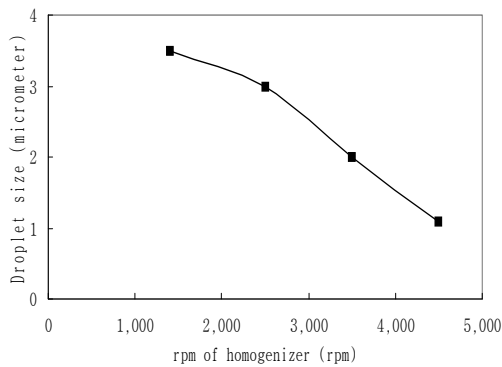


Fig. 8. Change of emulsion droplet size against rpm of homogenizer (sample No. 11).

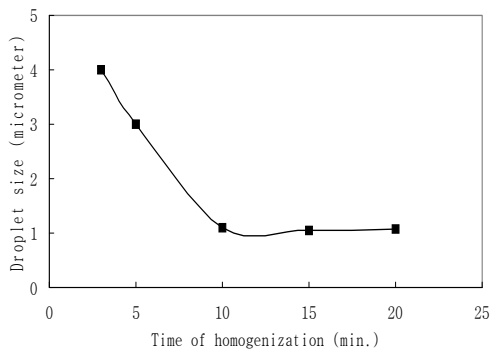


Fig. 9. Change of emulsion droplet size against time of homogenization (sample No. 11).

었고 유화 시간이 10분 이상에서는 유화 입자

크기 변화를 관찰할 수 없었다. 유화 시간이 5분에서는 유화 입자가 상당히 크고 유화물의 경시 안정성도 감소하였다. 따라서 유화 시간은 10분이 적당한 것으로 판단되었다.

시간 경과에 따른 안정성은 오일의 함량, 유화기의 rpm 변화 및 유화 시간에 따라 에멀전의 안정성에 차이를 나타내었다. 처방 조건이나 공정에 따라 다소 변동은 있지만 오일의 함량 변화에서는 오일 함량이 25.0~26.0 wt% 이상에서는 상이 분리 되었고, 호모믹서의 rpm 변화에 따라 상 분리 현상이 관찰 되는데 호모믹서의 rpm이 2,500 이하에서는 유화 입자가 커지면서 상이 분리 된다. 그리고 유화 시간에 따라서도 경시 안정성 차이를 보였고 유화 시간이 5분 이하에서는 마찬가지로 유화 입자가 커지면서 상 분리 현상이 일어난다. 따라서 저점도 W/O 에멀전의 안정성을 높이기 위해서는 처방에서 오일의 함량, 유화기의 rpm 변화 및 유화 시간 등에 의해 많은 영향을 미침을 알 수 있었다.

유상에 수상을 첨가하여 유화를 시킬 경우 호모믹서에 의한 유화물의 혼합되는 정도를 나타내는 유동도는 오일의 함량이 21.0~22.0 wt% 이하에서는 유동성이 불량으로 혼합이 잘 되지 않아 제조가 어려울 것으로 판단되었다.

W/O 에멀전을 용기에 투입하여 용기 내에서 흘러내리는 정도를 나타내는 흐름성은 점도가 4,500~5,000 cps 이상의 점도에서는 흐름성이 낮았는데 이것은 DDC와 MAS에 의해 생성된 유화물과 비교해서 흐름성이 다소 양호함을 알 수 있었다.

### 3.3. DDC, MAS 및 QH를 첨가한 에멀전의 물성

Table 4의 14~17과 같이 DDC, MAS 및 QH를 첨가한 시료를 제조하여 물성을 관찰하였다. DDC와 MAS의 함량 변화에 따른 점도 변화는 Fig. 10에 나타난 바와 같이 함량 증가에 따라 점도가 서서히 증가함을 알 수 있다.

Table 4의 시료 16을 이용하여 제조된 유화물의 시간 경과에 따른 점도 변화는 Fig. 11에서와 같이 초기 5일간 점도 변화가 심하나 5일 이후로는 점도가 거의 일정하게 유지되었다.

시간 경과에 따른 경시 안정성은 넓은 오일 함량 범위에서 상 분리 없이 안정한 상태를 유지하는데 이것은 소량의 DDC와 MAS에 의해

서도 경시 안정성이 좋은 것으로 판단된다.

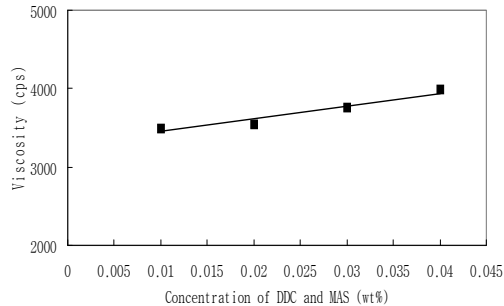


Fig. 10. Viscosity change of emulsions against concentration DDC and MAS.

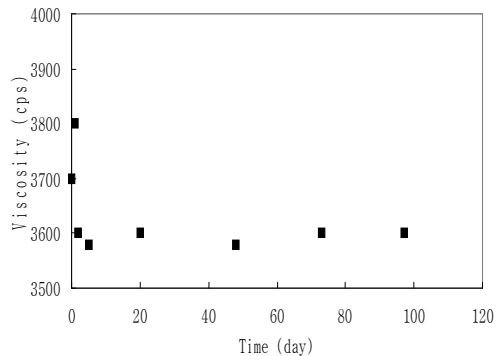


Fig. 11. Viscosity change of emulsions against time (sample No. 16).

#### 4. 결론

이상의 실험결과에 따라 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. DDC와 MAS을 첨가한 에멀전에서는 강력한 gel network 형성으로 시간이 변함에 따라 점도는 초기 3,800 cps에서 120일 후에는 5,800 cps로 증가하였으며 안정성은 넓은 오일 함량 범위에서 안정하였다. 그러나 강력한 gel network 형성으로 흐름성이 떨어지는 단점이 있었다.
2. QH는 DDC와 MAS처럼 증점제로서 널리 사용되는 물질이지만 DDC 및 MAS와 비교할 때 gel 형성능력이 상대적으로 약했다. 따라서 시간 경과에 따라 점도는 3,450

cps에서 150일 후에는 2,500 cps로 하강하였다. 오일 함량이 많을 때는 상 분리 현상도 관찰되었다.

3. DDC, MAS를 QH와 혼합 사용하여 에멀전을 구성한 경우 초기 에멀전의 숙성 기간에는 점도의 변화가 있었으나 숙성 후부터 150일까지는 3,500 cps의 점도를 유지하였으며 또한 상 분리 현상도 관찰되지 않았다.

#### 참고문헌

1. D. J. Miller, T. Henning and W. Grunbein, Phase Inversion of W/O Emulsions by Adding Hydrophilic Surfactant - a Technique for Making Cosmetics Products, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **183-185**, 681 (2001).
2. H. C. Park and S. C. Kim, The Characteristic Control of Spherical Silica Particle Using by W/O Type Emulsion(I); The Analysis of Particle Shape and Size Distribution of Silica as a Function Mixing Speed, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **23(1)**, 1 (2006).
3. D. H. Kang, Preparation of Poly (oxypropylene-oxyethylene glycol) Block Copolymers Oil Dispersant and Characteristics of W/O Emulsion to Weathering Crude Oils, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **2(3)**, 204 (2003).
4. M. M. Alam and K. Aramaki, Hexagonal Phase Based Gel-Emulsion (O/HI Gel-Emulsion): Formation and Rheology, *Langmuir*, **24**, 12253 (2008).
5. G. A. van Aken and F. D. Zoet, Coalescence in Highly Concentrated Coarse Emulsions, *Langmuir*, **16**, 7131 (2000).
6. B. Tal-Figiel, The Formation of Stable W/O, O/W, W/O/W Cosmetic Emulsions in an Ultrasonic Field, *Trans IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design*, **85(A5)**, 730 (2007).

7. C. H. Villa, L. B. Lawson, Y. Li, and K. D. Papadopoulos, Internal Coalescence as a Mechanism of Instability in Water-in-Oil-in-Water Double-Emulsion Globules, *Langmuir*, **19**, 244 (2003).
8. J. M. Williams, High Internal Phase Water-in-oil Emulsions: Influence of Surfactants and Cosurfactants on Emulsion Stability and Foam Quality, *Langmuir*, **7(7)**, 1370 (1991).
9. J. Czarnecki and K. Moran, On the Stabilization Mechanism of Water-in-Oil Emulsions in Petroleum Systems, *Energy & Fuels*, **19(5)**, 2074 (2005).
10. E. C. Rojas and K. D. Papadopoulos, Induction of Instability in Water-in-Oil-in-Water Double Emulsions by Freeze-Thaw Cycling, *Langmuir*, **23**, 6911 (2007).
11. D. Arla, A. Sinquin, T. Palermo, C. Hurtevent, A. Graciaa, and C. Dicharry, Influence of pH and Water Content on the Type and Stability of Acidic Crude Oil Emulsions, *Energy & Fuels*, **21**, 1337 (2007).
12. C. Lin, G. He, C. Dong, H. Liu, G. Xiao, and Y. Liu, Effect of Oil Phase Transition on Freeze/Thaw-Induced Demulsification of Water-in-Oil Emulsions, *Langmuir*, **24**, 5291 (2008).
13. M. G. Song, S. H. Jho, J. Y. Kim, and J. D. Kim, Rapid Evaluation of Water-in-Oil (w/o) Emulsion Stability by Turbidity Ratio Measurements, *J. Colloid Interface Sci.* **230**, 21 (2000).
14. M. Fingas, B. Fieldhouse and J. V. Mullin, Studies of Water-in-Oil Emulsions: Stability Studies, *Spill Science & Technology Bulletin*, **3(4)**, 189 (1996).
15. M. Srinivasan, H. Singh and P. A. Munro, The Effect of Sodium chloride on the Formation and Stability of Sodium Caseinate Emulsions, *Food Hydrocolloids*, **14**, 497 (2000).