

화장품용 유화 제조기술 최근동향

황소라, 남진오, 이병진, 송우호, 이창수*

Recent Emulsion Technology in Cosmetics

Sora Hwang, Jin-Oh Nam, Byung-Jin Lee, Woo-Ho Song, and Chang-Soo Lee*

접수: 2012년 8월 9일 / 게재승인: 2012년 8월 20일
© 2012 The Korean Society for Biotechnology and Bioengineering

Abstract: Emulsions are mixture of immiscible liquids in which one is dispersed in all over the other. They have been applied to many applications including cosmetics, foods, drug delivery system (DDS), fine chemicals, and chemical separations. Especially, emulsion technology is one of the most useful technique to formulate cosmetics such as eye cream, foundation, and foam cleansing. In general, the emulsions can be generated by mechanical agitation of two immiscible fluids. However, the emulsions obtained by conventional method have limited in stability, monodispersity, and complicate process. We describe here preparation techniques of representative cosmetic emulsions such as liposome, liquid crystal emulsion, nanoemulsion, multiple emulsion, and pickering emulsion. Furthermore, various factors which can control the physical properties of each cosmetic emulsions are briefly discussed.

Keywords: Cosmetic emulsion, surfactant, monodispersity, emulsion stability, multiple emulsion

1. 서론

화장품이란 신체를 청결하게 하거나 미화하는 물질로서 일반적으로 피부를 투과하여 효능을 내는 외부 활성 물질이다. 하지만 피부는 일정 두께의 각질층으로 덮여 있기 때문에

화장품의 활성 물질을 피부 속으로 투입시키기 어려운 문제가 있다. 이러한 한계점을 극복하기 위해 다양한 유화 제조기술이 개발되었고, 더 나아가 피부 흡수율이 좋고, 고효능을 가지는 기능성 화장품들이 활발히 연구되고 있다 [1].

최근 주목을 받고 있는 화장품용 유화 제조기술로는 리포솜, 액정유화, 나노유화, 다중유화, 피커링 유화 등이 있다. 각 유화 법은 제조 조건 및 환경에 따라 다양한 형태의 유화를 제조할 수 있다. 안전성, 안정성 및 기능성 등을 목적으로 하는 유화 제조기술은 화장품뿐만 아니라 의약품, 식품, 도료 등의 분야에서도 다양하게 사용되고 있다.

본 논문에서는 사용하는 계면활성제의 종류에 따른 유화의 물성 변화 및 최근 유화 제조기술의 동향을 소개하였다. 또한 다양한 물성 및 높은 안정도를 가지는 기능성 화장품용 유화를 제조하기 위한 최적화 조건에 대해 간략히 보고하고, 앞으로의 연구 전망을 하고자 한다.

2. 화장품용 계면 활성제

유화의 형성에서 계면 활성제는 친수성과 친유성의 성질을 함께 가지는 양쪽 친매성 물질로서 용액 속에서 계면에 흡착하여 섞이지 않는 유상 및 수상 용액의 혼합을 위해 사용되며 유화 표면 에너지를 변화시켜 안정성을 높여준다. 이는 화장품, 도료 (페인트), 식품, 의약품, 섬유, 농약 등 다양한 산업 분야에서 이용되고 있으며, 화장품 제조에 있어서 필수적인 물질이다. 계면활성제는 구조적인 형태에 따라서 음이온, 비이온, 양이온 및 양쪽성 계면활성제로 나뉘는데 화장품용 유화에는 일반적으로 비이온 및 음이온 계면활성제가 가장 많이 사용된다. 또한 계면활성제는 그 역할에 따라서도 여러 종류가 다양하게 사용되어진다 (Table 1). 이는 인체에 직접적으로 닿는 제품이므로 기본적으로 안전성

충남대학교 화학공학과
Department of Chemical Engineering, Chungnam National University,
220 Gung-Dong, Yu-Seong Gu, Daejeon 305-764, Korea
Tel: +82-42-821-5896, Fax: +82-42-821-5681
e-mail: rhadum@cnu.ac.kr

Table 1. Surfactant type and its features

종류	기능	예
거품촉진제	거품 형성 능력 증대	디소디올라우레스 설푸석시네이트 (Disodium Lauryl Sulfosuccinate)
세정제	세정 작용	리놀레익 एस이드 (Linoleic acid)
용해보조제	비가용성 물질 용해 증대	폴리소르베이트 60 (Polysorbate 60)
유화제	표면장력 감소 작용	글리세릴리시놀리에이트 (glyceryl ricinoleate)
친수제	수용성 증대	라우라민옥사이드 (Lauramine oxide)
현탁화제	불용성 고체 분산 작용	벤잘코늄클로라이드 (Benzalkonium chloride)

을 최우선으로 한다. 여기서 화장품용 유화 형성에 사용되는 일반적인 계면활성제 및 기능성 계면활성제의 종류 및 특징에 관하여 간단히 소개하였다.

2.1. 계면활성제

계면활성제는 분자의 이온 형태에 따라 이온 계면활성제와 비이온 계면활성제로 분류되며, 이온 계면활성제는 음이온, 양이온 및 양쪽성 이온 계면활성제로 분류된다. 비이온 계면활성제는 수용액 중에서 이온화하지 않고, 전체 전하가 0을 유지하는 물질을 말하며 이는 대부분의 식품, 의약품 및 화장품에 사용된다. 이온 계면활성제에서 음이온 계면활성제는 수용액 중에서 음이온 부분이 계면활성을 나타내는 물질로 세탁 및 주방세제 및 비누로서 가장 많이 쓰이고, 양이온 계면활성제는 대전방지작용 특성을 가지고 있어 린스, 염색과 같은 대전방지제로써 널리 사용되고 있다. 양쪽성 계면활성제는 분자 내에 양이온 및 음이온을 함께 가지고 있는 물질로 입욕제 및 자극완화제로서 사용된다. 이러한 계면활성제들은 친유성 부분의 탄화수소 길이에 따라 임계 미셀농도 (CMC)가 바뀌게 된다 [2].

2.2. 혼합 계면활성제

유화의 안정성은 사용되는 계면활성제의 혼합비, 즉 HLB (Hydrophilic lipophilic balance)에 따라서 변화하게 된다. 장기간 보관할 수 있는 안정한 화장품용 유화의 제조를 위해서는 HLB 값을 최적으로 얻을 수 있는 혼합비를 필요로 하게 된다. 즉, 계면활성제는 각 물질을 단독으로 사용하는 경우보다 서로 다른 계면활성제를 일정비로 혼합한 경우 더 큰 안정성을 얻을 수 있다. 비이온 계면활성제의 경우는 친유성계 (Span계) 및 친수성계 (Tween계)의 혼합, 음이온 계면활성제의 경우는 보조 계면활성제와의 혼합 계면활성제가 가장 큰 안정도를 나타내는 것으로 알려져 있다 [3].

2.3. 생체 계면활성제

환경오염에 대한 환경문제들이 대두되면서 환경 친화적인 물질을 요구하는 경향은 최근까지도 계속해서 증가하고 있다. 이는 화장품 산업에서도 마찬가지로 합성 계면활성제가 아닌 생체 계면활성제의 사용이 각광받고 있는 추세이다. 생체 계면활성제는 스테롤 (Sterol), 레시틴 (Lecithin), 사포닌 (Saponins), 라놀산 (Lanolic acid) 등의 천연 계면활성제

와 미생물을 통해 생산되는 화합물을 말한다 [4]. 그 중에서도 인지질 (Phospholipid)은 박테리아나 효모를 이용하여 얻을 수 있으며 리포솜 (Liposome)과 같은 소포체 형성 시 순하게 피부에 흡수시킬 수 있어 기능성 화장품 제조에 적합한 물질임이 널리 알려져 있다 [5]. 생체 계면활성제는 피부 자극성이 없고 안정한 유화를 형성할 수 있어 화장품 산업에서 많이 사용되고 있지만, 합성 계면활성제에 비해 많은 비용을 필요로 한다는 큰 단점을 가진다. 이러한 관점에서 환경 친화적이고 저렴한 생체 계면활성제의 개발은 계속해서 연구가 필요한 부분이다 [6].

3. 화장품용 유화 제조기술 및 안정성

화장품용 유화는 안전성뿐만 아니라 제품의 기능성, 안정성을 기본으로 한다. 특히 유화의 안정성을 높이기 위한 연구는 현재까지도 많이 연구가 되고 있는데, 이는 열역학적으로 불안정한 유화의 성질을 극복하기 위해 필수적인 연구이다. 형성된 유화는 일정시간이 지나면 상분리가 일어나게 되고 그 시간을 최대한으로 늘리기 위해서는 유화 형성 조건이 중요하다. 여기서 최근 화장품용 유화의 제조 방법 및 안정한 유화 형성을 위한 조건을 나타내었다.

3.1. 리포솜 (Liposome)

리포솜은 인지질로 구성되어 자기 스스로 이중층을 형성하는 구형 인지질 소포체 (Vesicle)로 정의된다. 이는 인지질의 종류, 크기 및 형태에 따라 여러 가지로 분류 될 수 있다 (Fig. 1). 자발적으로 이중층을 형성하는 성질은 생성되는 리포솜의 크기를 균일하게 만들기 어렵다는 단점도 있지만, 외부 에너지를 필요로 하는 다른 유화 형성 방법보다 매우 유용하다는 장점을 가진다 [7]. 또한, 인지질의 이중층 내부에는 속이 빈 형태로 내부에 약물 및 영양소를 함유할 수

있어 물질 전달체로서 많은 연구가 진행되고 있다. 주로 약물을 전달하기 위한 Drug delivery systems (DDS) [8-9]에 사용되어 왔으며 최근 화장품 산업에서는 친유성 및 친수성 물질을 동시에 포집할 수 있는 특성을 이용하여 주름 개선 및 미백효과 등 높은 기능성을 추구하는 화장품 연구에 접목되고 있다 [10]. 하지만 리포솜 막을 구성하는 불포화 인지질의 산화 및 가수분해 반응으로 인한 불안정한 상태가 유도될 수 있으므로 정제시 불안정요소들을 최소화 시키는 과정을 필요로 한다 [11]. 리포솜의 안정성 증대를 위해 최근에는 리포솜 정제과정에 나노기술을 접목시켜 안정성 뿐만 아니라 피부 흡수율도 높일 수 있는 나노리포솜에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다 [12].

3.1.1. 염 (Salt) 에 의한 영향

유화는 열역학적으로 불안정한 상태이기 때문에 시간에 지남에 따라 그 안정성이 변하게 된다. 리포솜 형성 시 사용되는 완충용액 (buffer)은 일정 농도의 염을 포함하고 있는데 염의 농도가 높을 경우 리포솜을 불안정하게 만들 수 있다. 이는 리포솜 막을 형성하고 있는 인지질의 친수성 부분의 전하를 상쇄시켜 인지질간의 반발력을 감소시킨다. 그로인해 리포솜 막이 좀 더 조밀한 구조를 형성하게 하여 소포체 전체 크기가 작아지게 된다. 또한 인지질의 전하가 상쇄됨으로서 리포솜 전체 표면전위가 감소하게 되고 반발력을 감소시켜 리포솜간의 응집현상을 유도할 수 있어 안정도가 떨어진다 [13]. 따라서 리포솜 형성시 사용되는 용매는 완충작용이 일어날 수 있는 완충용액을 사용해야하며 그 중에서도 염의 농도가 적은 buffer를 선정해야한다.

3.1.2. 인지질 및 유상의 종류에 의한 영향

리포솜 형성에 사용되는 인지질은 그 종류가 다양한데 하나의 요인으로서 인지질에 함유된 물질간의 이중 결합력에 따라 리포솜의 안정도가 결정될 수 있다. 시간이 지남에 따라 막 사이에서 이중결합은 산화되고 그 사슬의 길이가 짧아지게 되면 막이 구조적으로 약해지고 이는 리포솜의 안정성을 떨어뜨리게 된다. 또한 화장품용 유상의 선정에 있어서 중요한 요인은 인지질과의 결합력과 극성이다. 인지질과 결합력이 큰 유상일수록 높은 안정성을 가지지만 극성이 큰 유상은 리포솜간의 융합현상을 유도하여 안정성을 떨어뜨린다. 화장품에 많이 사용되는 유상은 Caprylic-capric triglyceride (MCT), Liquid paraffin (LP), Silicone oil (DC 345) 등이 있다 [14].

3.2. 액정유화 (Liquid Crystal Emulsion)

액정유화는 액정상 (Liquid crystal phase)을 먼저 형성한 후 유상 및 수상을 순서대로 첨가하여 얻을 수 있다. Alkyl phosphate은 액정유화 제조시 함께 가장 많이 사용되는 계면활성제로 부드럽고, 좋은 피부 촉감을 나타낼 뿐만 아니라 피부에 수분보급을 함으로서 크립화에 널리 쓰이고 있는 대표적인 물질이다 [15-16]. 액정은 수분보급뿐만 아니라 유화계의 안정도를 강화시키는 역할을 한다. O/W 유화 계에서 유상과 수상의 계면에 액정이 존재하고 유화로 형성된 유상

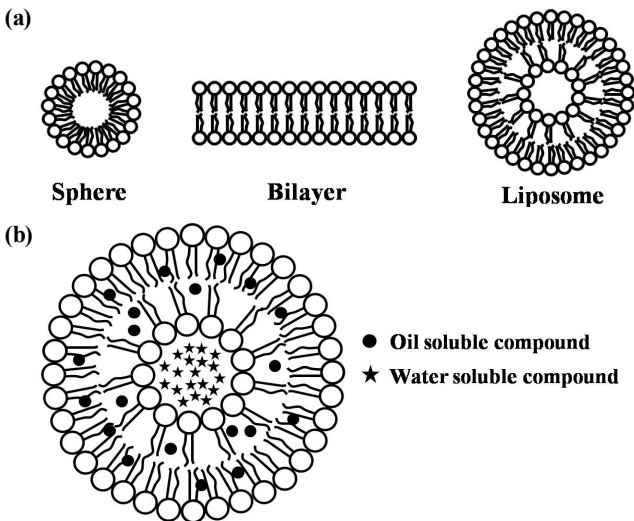


Fig. 1. (a) Various structures formed by amphiphilic surfactant molecules. (b) Liposome in which artificial vesicles containing oil and water soluble compound.

간의 반데르발스 (Van der waals) 인력을 감소시켜 합일현상이 일어날 가능성을 줄이고 안정도를 강화시키는 특성으로 이에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다 [17] (Fig. 2).

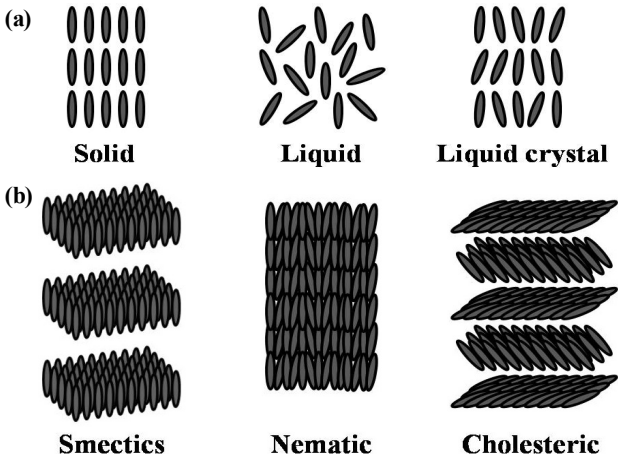


Fig. 2. (a) The schematic diagram of solid, liquid, and liquid crystal. (b) Various liquid-crystalline: smectics, nematic, and cholesteric.

3.2.1. 유상 함량에 의한 영향

액정유화 제조 과정에서 액정상을 제조한 후 유상을 첨가할 때 용액의 탄성은 급격히 감소하게 되는데 이는 유상의 함량이 일정농도로 증가할 때 까지 지속적으로 증가한다. 액정은 입자 형태로 용액 내부에 존재하게 되는데 유상이 첨가되면서 액정상 내부에 유상이 들어가게 되고 그로 인해 응력을 받아 탄성이 증가되는 것으로 보고된다. 이 때문에 액정 입자 크기 또한 커지게 된다 [18]. 다시 말해서 첨가하는 유상의 함량이 증가할수록 액정 외상 구조의 모듈러스 값은 증가되며 최종적으로 형성되는 액정유화는 높은 점탄성을 가지게 된다.

3.2.2. 수상 함량에 의한 영향

액정상에 일정 함량의 유상을 교반한 후 수상을 첨가하게 되는데 낮은 함량의 수상은 액정 유화가 형성되지 않지만 일정 함량 이상에서 백탁 현상이 일어나며 O/W 유화가 형성된다. 첨가되는 수상의 함량에 따라 최종적으로 형성되는 액정유화의 크기가 달라지는데 그 값은 수상의 함량이 일정 농도로 증가할 때 까지 지속적으로 증가한다. 형성된 액정유화는 장기간동안 높은 안정성을 나타내지만 수상의 함량이 너무 클 경우에는 단기간에 상 분리 현상이 일어나게 된다 [18]. 원하는 물성의 액정유화를 형성하기 위해서는 유상 및 수상의 함량 조절이 중요하다.

3.3. 나노유화 (Nanoemulsion)

나노유화는 20~200 nm의 작은 입자 크기를 가지며 육안으로 투명 또는 반투명으로 보인다. 입자의 크기가 매우 작기 때문에 침전 및 엉김현상에 영향을 받지 않으며, 유화의 응집현상이 일어나지 않아 장기간 안정한 상태를 유지할 수 있어 화장품뿐만 아니라 식품, 의약품 산업 등 다양한 분야에서 연구되고 있다 [19-21]. 작은 크기의 유화 생성을 위한 기존의 대표적인 기술로는 D상 유화법 (D-phase emulsion

method) [22]으로 단순히 계면장력을 낮추는 원리이다. 이와 같은 원리로 작은 O/W 유화를 제조할 수 있지만, 특정 기기 없이 나노 크기의 유화를 만들기는 어렵다 [1] (Fig. 3). 다시 말해서 나노유화는 특정 유화 제조기기를 필요로 하기 때문에 높은 비용이 드는 단점이 있다. 최근에는 이러한 한계점을 해결하기 위해 기계적 제조방법이 아닌 자발적 유화 방법 및 저에너지 유화법 또한 연구되고 있다 [23].

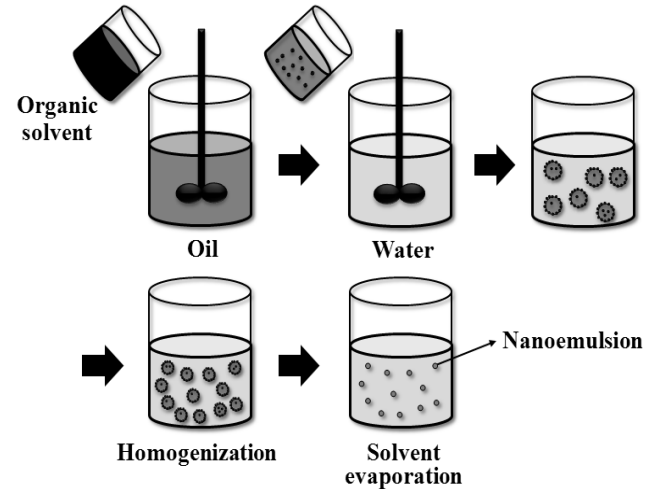


Fig. 3. Schematic diagram of the nanoemulsion preparation by D-phase emulsion method containing homogenization and solvent evaporation steps.

3.3.1. 냉각방법에 의한 영향

나노유화는 일정온도 이상 가열한 유상과 수상의 혼합물을 교반과 동시에 냉각하여 얻을 수 있다. 이 때 냉각방법으로는 일반냉각과 급속냉각이 있다. 일반냉각은 유화를 실온의 물중탕을 통해 실온까지 냉각하는 방법이고, 급속냉각은 얼음을 채운 물중탕을 통해 실온까지 냉각하는 방법이다. 이러한 냉각과정은 최종 유화의 점도를 조절할 수 있는데 그 시간이 짧으면 점성이 낮은 유화 제품이 얻어지고, 냉각하는 시간이 길면 점도가 높은 유화 제품이 얻어지므로 제조하고자 화장품의 물성에 따라 냉각속도를 조절해 주는 것이 중요하다. 이는 냉각방법에 따라 형성되는 입자의 크기가 달라서 일어나는 결과로 일반냉각의 경우가 급속냉각의 경우보다 더 큰 나노유화를 형성하여 더 큰 점도를 나타내는 것으로 보인다 [24].

3.3.2. 유상(수상) 및 계면활성제의 종류에 의한 영향

제조하고자하는 화장품의 종류 및 기능에 따라서 사용되는 유상 및 수상의 종류는 바뀌게 되는데 이에 따라 첨가되는 계면활성제의 종류 및 농도 또한 달라져야 한다. 동일한 조건에서 유상의 종류만 바뀌도 나노유화가 형성되지 않고, 유화간의 응집현상이 나타나거나 마이크로유화가 형성될 수 있다. 또한 기존에 혼합 계면활성제가 사용되어 왔던 화장품 혼합물은 보조 계면활성제를 제외한 경우 유화가 생성되지 않고, 상 분리 현상이 일어난 연구 결과도 있다 [25]. 이처럼 유상 및 수상 용액과 계면활성제가 가장 우수한 물성

을 나타내는 유화를 형성할 수 있는 조성을 사용해야 안정한 최적의 나노유화를 얻을 수 있다.

3.4. 다중유화 (Multiple emulsion)

다중유화는 서로 섞이지 않는 액체를 물리적으로 혼합할 경우 하나의 유화가 더 작은 크기의 유화를 함유한 상태로 다른 액체에 분산되어 있는 콜로이드 계이다. 다중유화는 한 가지 종류가 아닌 여러가지 고효율성 물질을 하나의 유화에 캡슐화 할 수 있어 화장품 산업 및 의약품 산업에서 물질 전달체로서 응용이 되고 있다 [26-27]. 기존의 다중유화 제조기술은 계면활성제 및 액체들을 순서대로 단순히 교반하는 원리이다. 이는 매우 간단한 공정이지만 형성된 유화의 다분산성 (Polydispersity)은 해결해야 할 중요한 과제였다. 이러한 기존의 문제점은 유리 모세관을 이용해 만든 칼집유동 (Sheath flow) 기반 장치를 이용함으로써 해결 할 수 있다 [28] (Fig. 4(b)). 또 다른 방법으로는 Poly (dimethylsiloxane) (PDMS) 고분자를 사용한 미세유체 칩으로 일반적으로 약 50 μm의 균일한 다중유화를 형성 할 수 있다 (Fig. 4(a)). 이는 유리 모세관을 이용한 경우보다 훨씬 작은 크기의 유화를 만들 수 있는 장점을 가진다 [29-32]. 더 나아가 이러한 다중유화는 마이크로 리액터 등 새로운 반응 템플릿으로써 활발히 연구되고 있다.

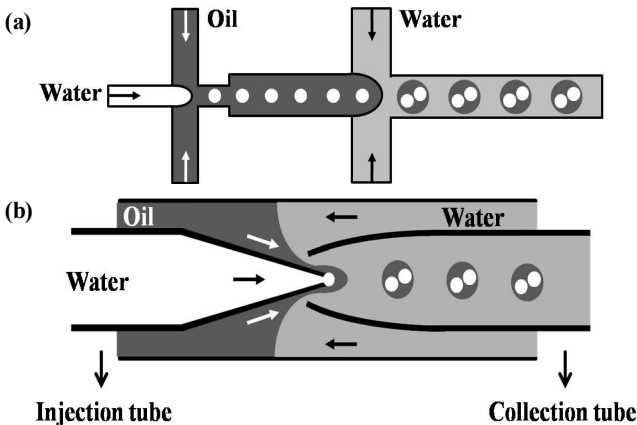


Fig. 4. Generation of multiple emulsions in microfluidic device. (a) Schematics of PDMS-based microfluidic device, and (b) Microfluidic capillary device for preparation of W/O/W multiple emulsion.

3.4.1. 삼투압에 의한 영향

W/O/W 다중유화는 계면활성제로 이루어진 막이 내상과 외상을 구분하는 형태로 외부수상과 유상의 계면에는 친수성 계면활성제가, 유상과 내부수상의 계면에는 친유성 계면활성제가 존재하게 된다. 이 때 사용되는 내부수상과 외부수상간의 삼투압이 클 경우 다중유화의 안정도가 크게 떨어지는 현상이 발생하는데, 친수성 및 친유성 계면활성제의 혼합에 의한 상 반전 혹은 유화 내 외부수상의 유입으로 인한 부피 팽창, 그로 인한 내부수상과 외부수상의 합일 및 확산 현상에 의해 내부수상이 방출되는 것을 유도한다. 삼투압 차를 최소화 하기 위한 연구로는 소량의 NaCl, 전해질을 내부수상으로서 사용하여 다중유화의 안정도를 향상 [33] 혹은 외부수상에 보습제 (Betaine, Trehalose, Butylene glycol)와

글루코스당 (Glucose)을 투입하고 다중유화를 제조하여 결과적으로 삼투압을 감소시키고 유화 안정성을 높이는 연구 결과가 보고되었다 [34]. 이처럼 외부수상과 내부수상간의 삼투압은 다중유화의 안정도에 큰 영향을 주는 요인이고, 화장품의 장기간 사용을 위해 개선되어야 할 부분이다. 최근에는 이를 역으로 이용하여 다중유화 내 고기능성 화합물의 방출제어 기술이 연구되고 있다 [35].

3.4.2. 계면활성제 농도에 의한 영향

다중유화가 불안정한 상태가 되면 가장 흔히 일어나는 현상은 내부수상 및 외부수상간의 합일 및 응집 현상이다. 이러한 현상을 최소화하고 안정한 구조의 다중유화를 제조하기 위해서 사용되는 계면활성제는 그 농도에 따라서 다른 양상의 다중유화를 형성한다. 유화를 안정화 시킬 수 있는 계면활성제의 농도는 사용되는 유상 및 수상의 종류에 따라서 달라지는데 전체적인 경향성은 다음과 같다. 너무 낮은 농도의 계면활성제의 경우 합일 및 응집 현상이 매우 빠르게 일어나 결과적으로 W/O 혹은 O/W와 같은 단일유화 구조로 바뀌게 된다. 반면에 일정농도를 사용할 경우는 다중유화의 전체 크기는 작아지지만 안정도가 향상되어 최종적으로 원하는 다중유화를 얻을 수 있다. 여기서 더 고농도의 계면활성제를 사용하면 유화의 점도가 급격히 높아지면서 구형이 아닌 벌레 모양의 길쭉한 다중유화가 형성된다 [36]. 이렇듯 계면활성제는 유화의 안정도뿐만 아니라 그 모양까지도 영향을 주게 된다. 그 양이 많아질수록 유화의 안정도는 더 높아질지라도 인체에 직접적으로 사용하는 화장품용 유화로서는 단점이 될 수 있다. 따라서 다중유화를 안정하게 유지시켜주는 최소 농도의 계면활성제 조건을 연구하는 것이 중요하다.

3.4.3. 수상 용해 물질 첨가에 의한 영향

W/O/W 다중 유화에서 내부수상에 수상 용해 물질을 첨가할 경우 유상의 막 두께가 증가한다. 두꺼워진 막은 계면활성제 층을 파괴하기 위해 수상 용해 물질이 없는 경우보다 더 큰 에너지가 필요하기 때문에 결과적으로 안정된 유화 상태가 된다. 다시 말해서 다중 유화에 글루코스당 및 염화나트륨 (NaCl)과 같은 물질을 가했을 때, 이들의 분자 또는 이온이 계면활성제의 친수성 부분을 가수분해하게 되고 계면활성제 분자는 친유성이 증가한다. 따라서 유상과 내부수상의 표면 곡률이 감소하면서 더 견고한 계면활성제 분자 층을 형성하기 위해 계면활성제 분자들의 상호작용이 증대된다.

3.5. 피커링유화 (Pickering emulsion)

일반적으로 계면활성제는 용액 내에서 생성된 유화의 계면을 안정화시키는 역할을 한다. 하지만 계면활성제는 일정 농도 이상의 용액 중에서 마이셀 (Micelle)을 형성하고, 자체적으로 응집체를 형성하는 단점을 가진다. 이에 대한 방안으로 계면활성제 대신 고체입자를 사용하여 안정화된 유화를 피커링 유화라고 한다. 피커링 유화 제조 방법은 Fig. 5와 같이 크게 두 가지로 높은 압력을 통한 호모지나이저 (Homogenizer) 교반방법, 미세유체 칩을 이용한 방법이 있다 [37]. 고체입자는 계면활성제와 같이 양친매성 성질을 띠지 않지만, 계면

에 흡착이 되고 그 접촉각 값에 따라 O/W 혹은 W/O 유화를 형성할 수 있다 [38]. 유화의 안정성을 보다 높이기 위해서 표면 처리된 입자를 사용할 경우, 제조 환경의 변화 (pH, 온도, 전해질 등)에 따라 고체입자간의 응집 정도를 조절하여 기존의 유화보다 탄성을 가지고, 안정한 유화를 얻을 수 있다. 이는 자외선 차단 제품 및 메이크업 제품 등 화장품 산업에서 응용 가능성이 크다. 하지만 외부 환경 변화에 따른 유화의 안정도가 파괴될 위험성이 큰 단점이 있어 이에 대한 연구가 더 필요하다 [39-40].

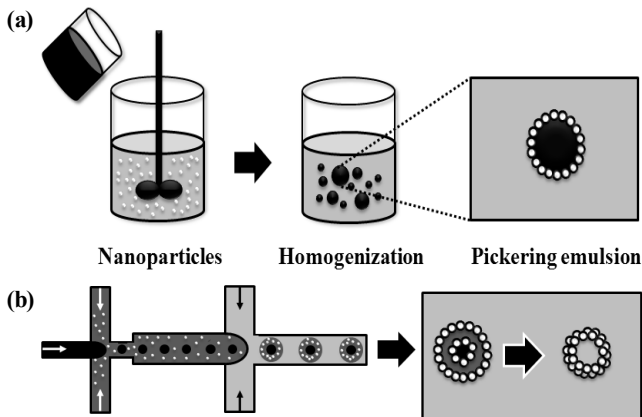


Fig. 5. The methods for pickering emulsion generation: (a) Homogenizer approach, and (b) Microfluidic approach.

3.5.1. pH에 의한 영향

표면처리를 한 양친매성 고체입자를 사용하여 형성된 유화는 유화간의 융합이 일어나지 않고 높은 안정성을 보인다. 고체입자 표면은 전하가 0인 상태를 유지하고 있지만 수상의 pH를 바꿀 경우 입자 표면의 전하도 변화하게 된다. 수상의 pH가 높은 값을 가질수록 표면처리 된 고체입자 표면은 음전하 (Negative charge)가 증가하게 되고 이는 입자들 간의 정전기적 흡착을 유도하여 보다 안정한 상태의 유화를 얻을 수 있다. 다시 말해서 고체 입자들의 정전기적 흡착으로 인해 입자의 전하밀도를 낮춰주고 소수성 성질을 증가시켜서, 두 상의 표면에서 균일한 젖음성을 나타낼 수 있게 해준다. 반면에 낮은 pH의 수상의 경우 계면에 존재하는 입자의 표면 전위 (Surface potential)가 낮아져 불안정한 상태가 된다 [41-43].

3.5.2. 전해질에 의한 영향

고체입자 표면의 전하는 pH 변화와 함께 전해질 첨가에 따라 조절할 수 있다. 낮은 pH의 수상에서 입자는 불안정한 상태이지만 여기에 전해질을 첨가하게 되면 계면에 존재하는 입자간의 응집현상을 유도하여 안정하고, 밀집된 구조의 피커링유화를 형성할 수 있다. 하지만 이미 높은 응집력을 가지는 높은 pH의 수상에서 전해질을 첨가할 경우 입자간의 응집력이 너무 강해져 딱딱한 표면이 만들어지는데 이는 유화의 안정성을 급격히 떨어뜨리는 요인이 된다 [44]. 안정한 피커링유화 형성을 위해 전해질을 사용할 경우 pH와의 알맞은 조성을 사용해야한다.

3.5.3. 입자 농도에 의한 영향

고체입자의 농도는 형성되는 피커링 유화의 크기 및 크기 분포도에 영향을 준다. 일반적으로 유상 (외상)에 분산시킨 입자의 농도가 증가함에 따라 피커링유화는 작게 형성된다 [45]. 하지만 일정 농도 이상의 유상은 입자가 과다 분포하여 점도가 높아지고 수상 (내상)과의 계면으로 확산이 적어지게 된다. 그로 인해 유화가 불안정한 상태가 되고 유화간의 융합현상이 일어나면서 피커링유화의 크기가 크게 형성된다. 또한 고체입자의 농도는 형성되는 피커링 유화의 크기 분포에 영향을 주는데 농도가 낮을 경우 다분산성 (Polydispersity)을 보이지만 농도가 증가함에 따라 단분산성 (Monodispersity)을 나타낸다. 이 또한 마찬가지로 일정 농도 범위에서 보여지는 결과이다 [40]. 원하는 크기의 단분산성 피커링 유화를 얻기 위해서는 고체입자 농도 조절이 중요한 인자가 된다.

3.5.4. 온도에 의한 영향

피커링 유화는 상온에서 높은 안정도를 나타내지만 사용된 고체입자의 종류에 따라서 온도에 의한 영향이 있을 수 있다. 이는 온도 의존성 불안정화라고도 말할 수 있는데 O/W 유화에서 특정 온도까지 열을 가했을 때 유상의 부피가 증가하면서 입자는 수상에 잠기는 형태가 되고 이 때 고체입자가 유상과 수상의 계면을 모두 채울 수 없는 상태가 된다. 피커링 유화는 계면에 존재하는 고체입자가 서로 조밀한 구조를 이뤄 높은 안정도를 나타내는 원리이므로, 입자가 그 계면을 다 채우지 못할 경우 굉장히 불안정한 상태가 된다. 이를 보상받기 위해 유화들은 서로 합일하려는 힘이 강해지게 되고 결과적으로 유화들의 크기 분산도가 증가하게 된다 [46]. 따라서 사용되는 고체입자의 종류는 유화의 균일도 및 안정도에서 중요한 요인이 되고, 화장품 산업 분야에 좀 더 폭넓게 적용되기 위해서는 앞으로 더 연구가 되어야 할 부분이다.

4. 결론

최근 한국 화장품에 대한 관심이 세계적으로 증가하면서 기능성 및 환경 친화적 화장품 개발이 더욱 요구되고 있는 추세이다. 안전성 및 안정성뿐만 아니라 기능성이 우수한 제품이 소비자의 이목을 끄는 현재, 특히 노화방지를 위한 기능성 화장품의 개발이 주로 이루어지고 있다. 앞으로는 기존의 화장품 보다 더 큰 효능을 나타내기 위해 친환경적인 새로운 화합물들의 개발을 우선적으로 해야 할 것이고, 이러한 고효율의 화합물을 안정하게 유화로 형성시키기 위한 핵심 기술 연구도 계속 이어질 전망이다. 최근에는 친수성 및 친유성 유효성분의 안정화 및 지속성 등의 부분을 개선하기 위해 피부 지질구조와 유사한 구조로 피부에 자극을 주지 않고, 경피 투과율 (흡수율)을 높일 수 있는 리포솜 (소포체) 혹은 한 번에 서로 다른 다수의 화합물을 함유함으로써 여러 가지 효능을 기대 할 수 있는 다중유화의 형태로 화장품 유화가 주로 제조되고 있다. 이를 기반으로 한 기능성 화장품들의 개발 및 그 응용 가능성이 기대된다.

감사

본 연구는 2011년도 정부 (교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구이며 (NO. 2011-0017322), 또한, 한국연구재단을 통해 교육과학기술부의 우주기초원천기술개발사업 (NSL, National Space Lab)으로 부터 지원받아 수행되었습니다 (20100026155).

References

- Kyong, K. Y. and C. K. Lee (2006) Development and prospect of emulsion technology in cosmetics. *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea* 32: 209-217.
- Kang, H. H. (2001) Recent studies and applications of surfactants in cosmetics. *Prospectives of Industrial Chemistry* 4: 17-25.
- Lee, D. Y., C. N. Jung, K. D. Suh, H. K. Choi, and Y. H. Park (1995) Studies on the presentation of silicone emulsions using mixed surfactants and its stability. *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry* 6: 1124-1133.
- Jeon, J. C. and K. H. Lim (2001) Biosurfactants and their applications. *Prospectives of Industrial Chemistry* 4: 1-8.
- Lautenschlager, H. (1990) Liposomes in dermatological preparations-Part. 1. *Cosmet. Toilet.* 105: 89-96.
- Kim, K. J. (2000) *Biosynthesis of sophorolipids in a jar-fermenter and interfacial properties of acidic sophorolipids*. M.S. Thesis. University of Chungang, Seoul, Korea.
- Kim, J. D. and J. H. Jung (2004) Surface chemistry in biocompatible nanocolloidal particles. *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea* 30: 295-305.
- Shek, P. N. (1995) Liposomes in biomedical applications. *Harwood Academic Publishers* 6: 85-199.
- Huang, S. K., P. R. Stauffer, and D. Papahadjopoulos (1994) Liposomes and hyperthermia in mice: increased tumor uptake and therapeutic efficacy of doxorubicin in sterically stabilized liposomes. *Cancer Research* 54: 2186-2191.
- Meyer, R. (2005) *Delivery System Handbook for Personal and Cosmetic Products*. William Andrew Publishing, NY, USA.
- Yoo, J. Y. (2002) *A Study on the Preparation and Characterization of Liposome using PVA Hydrogel*. M.S. Thesis. University of Dongduck, Seoul, Korea.
- Yoo, J., S. Kim, E. Cho, E. Cho, S. Choi, Y. Jeong, B. Ha, and H. J. Chae (2010) Stabilization of astaxanthin using nanoliposome. *KSBB Journal* 25: 130-136.
- Won, D. H., S. Y. Kim, G. N. Lim, and S. N. Park (2011) A study on the stability of DOPC liposome. *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea* 37: 55-60.
- Kim, S. H. (2002) *Study on the stability of liposome containing retinol or ascorbic acid*. M.S. Thesis. University of Yonsei, Seoul, Korea.
- Oh, Y. K. (2009) *Studies on the characteristics of liquid crystalline cream and its formation by various cosmetic emulsifiers*. M.S. Thesis. University of Konkuk, Seoul, Korea.
- Miller, D., E. M. Wiener, A. Turowski, C. Thunig, and H. Hoffmann (1999) O/W emulsions for cosmetics products stabilized by alkyl phosphates - rheology and storage tests. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 152: 155-160.
- Choi, M. J., Y. M. Lee, and B. S. Jin (2004) Studies on the formation of liquid crystal and the stability in W/O emulsion systems using beeswax and silicone surfactant. *J. Korean Oil Chemists' Soc.* 21: 279-288.
- An, B. J., J. T. Lee, I. C. Lee, J. H. Kwak, J. M. Park, and C. I. Park (2004) Preparation and stabilization of an O/W emulsion using liquid crystalline phases. *J. Korean Oil Chemists' Soc.* 21: 31-36.
- Delmas, T., H. Piraux, A. C. Couffin, I. Texier, F. Vinet, P. Poulin, M. E. Cates, and J. Bibette (2011) How to prepare and stabilize very small nanoemulsions. *Langmuir* 27: 1683-1692.
- Ugelstadt, J., M. S. El-Aassar, and J. W. Vanderhoff (1973) Emulsion polymerization: initiation of polymerization in monomer droplet. *J. Polym. Sci.* 11: 503-513.
- Gutierrez, J. M., C. Gonzalez, A. Maestro, I. Sole, C. M. Pey, and J. Nolla (2008) Nanoemulsions: new applications and optimization of their preparation. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 13: 245-251.
- Troncoso, E., J. M. Aguilera, and D. J. McClements (2012) Fabrication, characterization and lipase digestibility of food-grade nanoemulsions. *Food Hydrocolloids* 27: 355-363.
- Cho, W. G. (2011) Nanoemulsions: a novel vehicle for cosmetics. *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea* 37: 1-21.
- Monheim, M. M., A. B. Bottrop, S. Duesseldorf, G. Duesseldorf, and I. Ambler (2007) Nanoemulsion. *US Patent* 0,160,651.
- Lee, D. R. and W. G. Cho (2010) Stability of nano-emulsions prepared by solubilization method. *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea* 36: 265-269.
- Nisisako, T. (2008) Microstructured devices for preparing controlled multiple emulsions. *Chem. Eng. Technol.* 31: 1091-1098.
- Sun, B. J., H. C. Shum, C. Holtze, and D. A. Weitz (2010) Microfluidic melt emulsification for encapsulation and release of actives. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2: 3411-3416.
- Kang, S. M., C. H. Choi, S. Hwang, J. M. Jung, and C. S. Lee (2012) Microfluidic preparation of monodisperse multiple emulsion using hydrodynamic control. *Korean Chem. Eng. Res.* 50: 1-5.
- Hwang, S., C. H. Choi, H. C. Kim, I. H. Kim, and C. S. Lee (2012) *In situ* microfluidic method for the generation of monodisperse double emulsions. *Polymer (Korea)* 36: 177-181.
- Hwang, S., C. H. Choi, and C. S. Lee (2012) Regioselective surface modification of PDMS microfluidic device for the generation of monodisperse double emulsions. *Macromol. Res.* 20: 422-428.
- Lee, C. S. and S. Hwang (2010) Selective surface modification method for microfluidic chip channel and microfluidic chip for double emulsion thereby. *Korea Patent* 10,2010,0007649.
- Lee, C. S. and S. Hwang (2011) Method for selective surface modification of microfluidic chip channel and preparation of microfluidic chip for multiple emulsion. *Korea Patent* 10,2011,0022823.
- Collings, A. J. (1971) Improvements in or relating to sustained release preparations. *British Patent* 1,235,667.
- Shin, J. J., G. S. Lee, K. C. Kang, and H. B. Pyo (2000) The effect of osmotic pressure in W/O/W multiple emulsion. *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea* 26: 139-148.
- Yoo, Y., E. J. Lim, T. Y. Kim, and D. C. Kim (1997) Stabilization and drug release of water/oil/water multiple emulsions: effect of glucose in the outer aqueous phase on osmotic pressure reduction. *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry* 8: 715-721.
- Jiao, J. and D. J. Burgess (2003) Rheology and stability of water-in-oil-in-water multiple emulsions containing span 83 and tween 80. *AAPS Pharm. Sci.* 5: 1-12.

37. Lee, D. and D. A. Weitz (2008) Double emulsion-templated nanoparticle colloidosomes with selective permeability. *J. of Adv. Mat.* 20: 3498-3503.
38. Cho, W. G. (2010) Cosmetic emulsions: Stabilization by particles. *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea* 36: 1-16.
39. Nonomura, Y., N. Kobayashi, and N. Nakagawa (2011) Multiple pickering emulsions stabilized by microbowls. *Langmuir* 27: 4557-4562.
40. Kim, J. H., S. E. Kim, K. Y. Kyong, E. J. Lee, and M. S. Yoon (2004) Effect of aqueous phase composition on the stability of a silica-stabilized water-in-oil emulsion. *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea* 30: 353-359.
41. Levine, S., B. D. Bowen, and S. J. Partridge (2001) Stabilization of emulsions by fine particles I. Partitioning of particles between continuous phase and oil/water interface. *Colloid and Surfaces A*. 38: 325-343.
42. Tambe, D. E. and M. M. Sharma (1993) Factors controlling the stability of colloid-stabilized emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* 157: 244-253.
43. Li, J. and H. D. H. Stover (2008) Doubly pH-responsive pickering emulsion. *Langmuir* 24: 13237-13240.
44. Binks, B. P. and S. O. Lumsdon (1999) Stability of oil-in-water emulsions stabilized by silica particles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1: 3007-3016.
45. Binks, B. P. and C. P. Whitby (2004) Silica particle-stabilized emulsions of silicone oil and water: aspects of emulsification. *Langmuir* 20: 1130-1137.
46. Tsuji, S. and H. Kawaguchi (2008) Thermosensitive pickering emulsion stabilized by poly (N-isopropylacrylamide)-carrying particles. *Langmuir* 24: 3300-3305.