J. Soc. Cosmet. Sci. Korea
Vol. 47, No. 1, March 2021, 41-48

pISSN 1226-2587
eISSN 2288-9507
http://dx.doi.org/10.15230/SCSK.2021.47.1.41

화장품 제조에 쓰이는 Pigments가 수분산 제형에 미치는 영향에 대한 연구

김 현 지[*,†] · 오 지 원[*] · 곽 병 문[**] · 이 미 기[***] · 빈 범 호[**,†]**

[*]아주대학교 응용생명공학과, 대학원생
[**]세명대학교 한의과, 연구교수
[***]경기도경제과학진흥원
[****]아주대학교 응용생명공학과, 교수

(2020년 11월 15일 접수, 2021년 01월 26일 수정, 2021년 01월 26일 채택)

A Study on the Effect of Pigments used in Cosmetic Manufacturing on the Form of Water Dispersible Formulations

Hyun Jee Kim[*,†], Ji Won Oh[*], Byeong Mun Kwak[**], Mi Gi Lee[***], and Bum Ho Bin[**,†]**

[*]Department of Applied Biotechnology, Ajou University, Suwon, 16499, South Korea
[**]College of Korean Medicine, Semyung University
[***]Bio-Center, Gyeonggido Business and Science Accelerator
[****]Department of Applied Biotechnology, Ajou University, Suwon, 16499, South Korea

(Received November 15, 2020; Revised January 26, 2021; Accepted January 26, 2021)

요 약: 수분산 제형은 사용 시 가루 날림이 없고, 끈적이지 않으며 가벼운 사용감을 주면서 밀착력이 높은 특징이 있어 색조 화장품에 많이 이용된다. 하지만 색조 화장품에 사용되는 수분산 제형에서 안료가 미치는 영향에 관한 연구는 거의 검토되지 않았다. 이에 본 연구에서는 색조 화장품 제조에 주로 쓰이는 무기색소, 유기색소, 진주광택안료 등의 안료를 각각 분산시켜 만든 수분산 제형에서 안료가 제형에 미치는 영향에 대하여 외관의 변화, pH의 변화, 광안정성을 측정하고 분석하는 연구를 진행하였다. Carmine 또는 ferric ferrocyanide가 코팅된 이산화티탄 마이카 계 색소는 저점도 수분산 제형에서 수상에 색이 우러나오며, 광안정성이 좋지 않아 사용에 적합하지 않았다. 유기 색소는 수분산 제형에서 1%의 함량으로 광안정성은 양호했으나 수상에 색이 우러나오고, 파우더끼리 뭉쳐서 잘 분산되지 않으므로 사용에 적합하지 않았다. 진주광택안료, 무기 색소, 산화철이 코팅된 이산화티탄 마이카 계 색소는 수분산 제형에서 외관 및 광안정성이 우수하여 사용에 적합하였다. 또한 각각의 안료를 분산시킨 모든 시료의 pH는 모두 3.0 – 9.0 범위 안에 들어 화장품 법에 적합한 것으로 보인다. 이는 색조 화장품 중 수분산 제형에서 안료의 거동을 예상하고 안정한 색소를 선택 및 사용하여 안정한 수분산 제형의 색조 화장품을 제조하는데 도움을 줄 것으로 기대된다.

Abstract: Formulations which are dispersed in water are often used in color cosmetics because they are characterized by no powder flying, not sticky, and high adherence while giving a light feeling of use. However, little research has been considered on the effect of the pigment on the above formulations used in color cosmetics. In this study, experiments were conducted to measure and analyze the effect of pigments on the formulation of pigments, organic pigments, and pearl polish, which are mainly used in the manufacture of color cosmetics, on appearance changes, pH changes, and photometric stability. Carmine or ferric ferrocyanide coated titanium dioxide mica-based pigments were not suitable for

† 주 저자 (e-mail: mini5468@naver.com
call: 031-219-3579

use due to poor photostability, with colors appearing on the surface from low viscosity formulations. Organic pigments had a good photostability of 1% of the formulation which are dispersed in water, but were not suitable for use because they came out of color on the water surface and did not spread well due to the clumping of powders. The titanium dioxide mica system pigments coated with pearl polish, inorganic pigments, and iron oxide were suitable for use due to their excellent appearance and optical stability in the formulation. Furthermore, the pH of all samples distributed by each pigment seems to be within the range of 3.0 to 9.0, which is suitable for cosmetic applications. This is expected to help manufacture color cosmetics with a stable water dispersible formulations by selecting and using stable pigments in anticipation of the behavior of pigments in the formulations.

Keywords: *pigments, pH, aqueous dispersions, inorganic pigments, organic pigments*

1. 서 론

수분산 제형의 화장품은 정제수를 용제로 사용하며, 수용성 성분과 점증제 등을 분산시킨 제형이다(Figure 1). 수분산 제형은 주로 기초 화장품에 이용되어지나, 여러 가지 장점에 의해 수분산 제형에 안료(pigments)를 분산시켜 리퀴드 섀도우, 리퀴드 아이라이너 등 색조 화장품에도 널리 이용되고 있다. 해당 제형은 오일 성분을 사용하지 않아 피부에 산뜻함을 주며, 피부 자극이 상대적으로 적다. 사용시 가루 날림이 없고, 끈적이지 않으며 가벼운 사용감을 주면서 밀착력이 높은 특징이 있어 소비자들의 선호도가 높다[1]. 최근에는 Covid-19로 인해 마스크를 착용하게 되면서 마스크에 닿지 않는 부분인 눈 주변 색조 제품의 수요가 증가하였다. 아이 메이크업 제품의 수요가 증가하는 동시에 끈적이지 않고 가벼운 제형의 아이 메이크업 제품이 다양하게 출시되고 있다.

이와 같은 여러 가지 장점에도 불구하고, 수분산 제형에 pigments를 분산시킬 경우 수상에 사용할 수 있는 pigments의 종류와 범위 규명이 불분명하여 pH의 불안정화, 색소의 용출, 제품 외관의 컬러나 제형 변화 등의 문제가 발생하고 있다. 화장품은 일상생활에서 매일 혹은 오랜 시간에 걸쳐 사용되고 사용자별로 여러 가지 다른 환경에 노출되어 있기 때문에 사용자가 사용하기에 안전해야하며, 화장품의 제형 또한 안정해야 한다. 특히 화장품 법에 따르면 물을 포함한 액상제품의 pH 기준은 3.0 ~ 9.0 이어야 하며, 색조 화장품에서는 컬러 외관 변화나 제형의 변화가 있어서는 안 된다.

기존 다른 연구에서 페인트, 도료, 잉크 산업 분야에서 사용되는 안료의 분산에 대한 연구나 유기 용매에 안료를 분산시키는 연구는 많이 진행되었으나[2-6], 화장품에 사용되는 수분산 제형에서 안료가 제형의 외관, pH 변화, 광안정성에 미치는 영향에 관한 연구는 거의 검토되지 않았다. 화장품에 주로 쓰이는 파우더의 특징, 종류에 따른 분산에 관한 연구나 색조 화장에 사용되는 진주광택 안료의 특성에 관한 연구는 진행되었으나, 색조 화장품에 이용되는 안료의 안정성에 관한 연구도 거의 진행되지 않았다[7-9].

이에 본 연구에서는 색조 화장품 제조에 쓰이는 무기색소(산화철 색소, 군청, 감청 등), 유기 색소, 진주광택 안료 등의 pigments를 각각 분산시켜 만든 수분산 제형에서 pigments의 다양한 물리화학적 특성과 해당 제형에 미치는

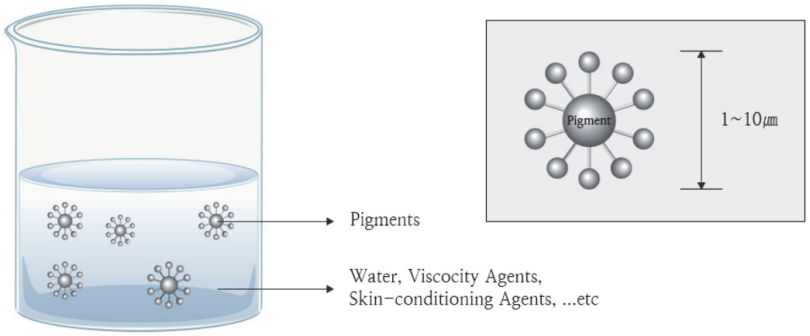

Figure 1. Systems of water dispersible formulations.

영향에 대해서 비교 분석하여 추후 수분산 제형 제품 개발을 하는데 있어 pigments의 선택 및 사용에 도움을 주는데 목적이 있다. 각 pigments에 따른 제형의 외관 변화, pH의 변화, 광 안정성을 평가한다.

2. 이론적 배경

화장품 제조에 사용되는 pigments는 크게 무기 안료, 유기 색소, 진주광택 안료로 나뉜다.

2.1. 무기 안료(Inorganic Pigments)

Iron, titanium, chromium 그리고 그들의 3 차원 구조와 같은 전이원소들과 같은 금속 이온을 기초로 한 불용성 혼합물을 무기 안료라 한다.

무기 안료들은 내광성(빛에 잘 견디는 성질), 내열성(열에 잘 견디는 성질) 등 비교적 안정성이 좋은 편이라 파운데이션, 파우더, 아이라이너, 아이브로우 등의 메이크업 화장품에 많이 사용된다. 용매에 녹지 않는 성질이 있는 반면, 선명도와 착색력은 유기 안료보다 떨어지며 색의 종류도 적다. 무기 안료는 사용 특성에 따라 4 가지로 분류할 수 있으며 Table 1에 나타내었다.

2.2. 유기 색소(Organic Pigments)

유기색소는 크게 레이크, 토너, 순수색소로 나눈다. 레이크(lake)는 수용성 안료들에 알루미나(Al)를 흡착한 것이고, 토너(toners)는 유기 바륨(barium)이나 칼슘(calcium) 염을 흡착한 것, 순수색소(true pigment)는 금속이온을 함유하지 않은 색소를 말한다.

순수 색소는 가장 안정하며 화장품에 아주 소량 사용된다. 그 다음으로 토너가 안정하며 알루미늄 레이크가 가장 불안정하다.

유기 안료는 무기 안료보다 색의 농도가 낮지만 밝은 특징이 있고 메이크업 제품에 광범위하게 사용된다. 유기 안료는 안정성이 좋지 않아 화장품 제형에 사용시 색소 분리, 색의 경시 변화 등의 문제가 생길 수 있으므로 주의하여 사용하고 안정도 체크에 유의해야한다.

2.3. 진주광택안료(Pearlessence Pigments)

진주광택안료라고 하는 광학적 특성을 나타내는 분체는 진주광택, 무지개 빛, 금속 광택 느낌을 주기 위해서 이용되는 광학적 효과를 갖는 안료이다.

일반적으로 안료에 의한 착색은 안료 미립자에 의한 광의 흡수 및 산란 현상을 이용한 것이다. 펄 안료의 경우는 파상의 결정 입자가 피착색물 속에서 규칙적으로 평행으로 배열, 광을 반사해서 반사광이 간섭을 일으켜 진주광택을 준다. 산화티탄 피복운모의 경우에는 운모와 산화티탄의 계면에서도 광이 반사되어서 간섭을 일으켜 산화티탄층의 두께에 따라서 간섭하는 광의 파장을 변화시켜서 여러 가지 간섭색이 얻어진다.

3. 재료 및 실험방법

3.1. 실험재료

수분산 제형의 제조에 사용된 원료들을 Table 2에 정리하였다. 정제수는 HDRO-1000 (Hyundai ENP, Korea) 장치를 통과시킨 것을 사용하였다. 실험에 사용한 pigment의 종류는 Table 3과 같다. 화장품 제조용 원료는 각 원료 업체로부터 받아 그대로 사용하였다. 수분산 제형을 제조 후 진주광택안료(calcium titanium (aluminum, sodium) borosilicate * titanium dioxide * tin oxide), 무기 색소(iron oxides, ultramarine, chromium oxide, manganese violet), 카민 또는 산화철, 감청이 코팅된 이산화티탄 마이카 계 색소(titamium dioxide * mica coated carmine (iron oxides, ferric ferrocyanide)), 유기 색소 등의 pigments를 각각 분산시킨다.

Table 1. Types of Inorganic Pigments

Type	Feature	Name
Extender pigment	Skeletal composition pigments	Talc, Kaoline, Mica, Calcium carbonate, Magnesium carbonate, Silica
White pigment	Pigments that give white	Titanium dioxide, Zinc oxide, Zirconium oxide
Color pigment	Pigment to give color	Iron oxides, Utramarine, Ferric ferrocyanide, Chromium oxide, Chromium hydroxide, Manganese violet
Pearl	Raw materials that give sparkle	Titanium dioxide, Mica, Bismuthoxychloride, Natural pearl(Guanine, etc), Titamium dioxide Mica coated Carmine, Titanium dioxide Mica coated Iron oxides

Table 2. List of Used Reagents

Trade name	INCI name	Company	Country
Aristoflex avc	Ammonium acryloyldimethyltaurate/vp copolymer	Clariant	Spain
Clewat n2	Disodium edta	Nagase ChemteX Corporation	Japan
Sodium chloride	Sodium chloride	Duksan	Korea
Cosdiol sa	1,2-Hexandiol	Sina BT	Korea

Table 3. List of Used Pigments

Trade name	INCI name	Company	Country
Cloisonne gold 222C	Mica*Titanium dioxide*Iron oxides(CI 77491)	BASF	Germany
Cloisonne red 424C	Mica*Titanium dioxide*Carmine	BASF	Germany
Cloisonne blue 626C	Mica*Titanium dioxide*Ferric ferrocyanide	BASF	Germany
Glare super glitter gold gl-7001g	Calcium titanium borosilicate*Titanium dioxide*Tin oxide	CQV	Korea
Diamond special flash red cosmi kc9815b	Calcium aluminum borosilicate*Titanium dioxide	Fuzhou Kuncai	China
Diamond special flash gold cosmi kc9805b	Calcium sodium borosilicate*Titanium dioxide	Fuzhou Kuncai	China
C694424 sun croma fd&c yellow 5 aluminum lake	CI 19140	Sun Chemical	USA
C394433 sun croma fd&c blue 1 aluminum lake	CI 42090	Sun Chemical	USA
C146623 sun croma d&c red 28 aluminum lake	CI 45410	Sun Chemical	USA
Tarox Iron Oxide ll-100hp	Iron oxides(CI 77492)	Titan Kogyo	Japan
C33134 sun croma black iron oxide	Iron oxides(CI 77499)	Sun Chemical	USA
C33128 sun croma red iron oxide	Iron oxides(CI 77491)	Sun Chemical	USA
Ultramarine blue ec-62	Ultramarines(CI 77007)	Ferro	Spain
Ultramarine violet	Ultramarines(CI 77007)	UnivarSolutions	Netherlands
Unipure green	Chromium oxide greens	Sensient	China
C43001 sun croma manganese violet	CI 77742	Sun Chemical	USA

3.2. 기기 및 장치

분산에 사용된 기기는 azi mixer (Direct driven digital stirrer, Poonglim Co., Korea)이다. pH 측정에 사용된 기기는 pH meter (Orion Star™ A211 pH benchtop meter, Thermo Scientific, USA)이다. 광테스트에 사용된 기기는 xenon lamp solar simulator (DXP500, DY Tech Co., Korea)이다. 색차계는 general colorimeter (JZ-300, Shenzhen Kingwell Instrument Co., China)를 사용하였다.

3.3. 실험방법

목표 제형은 수분산 제형에 각각의 pigments를 교반하며 분산시킨 제형이다. 정제수에 ammonium acryloyldimethyltaurate/vp copolymer를 분산시켜 약간의 점도를 형성시키고, disodium edta를 혼합한다. Disodium edta는 제조 공정에서 혼입될 수 있는 칼슘, 마그네슘, 철, 구리 등의 금속이온 및 금속염 등과 결합하여 유해물질이 생기거나 촉매작용을 하여 화장품의 제형 안정성에 영향을 미치지 못하도록 방지시키는 역할을 한다. Sodium chloride를 혼합하여 안료와 수상의 계면이 잘 분리되도록 한다[7]. 1,2-Hexandiol을 혼합하여 수분산 제형에 방부 효과를 준다. 분산은 direct driven digital stirrer를 사용하여 700 rpm으로 교반하며 각각의 원료를 첨가하면서 실온(27 ℃)에서 분산시켜 주었다. 제조에 사용된 원료 및 함량은 Table 4에 나타내었고 sample A는 pH 및 수상에서의 pigments 거동 측정을 위한 시료이며, sample B는 광안정성 테스트를 위해 sample A보다 점도를 높이고 pigments의 함량을 낮춰 pigments가 고르게 분산될 수 있게 만든 시료이다.

Sample A 시료를 제조한 뒤 1 일 후 pigments가 완전히

Table 4. Formulations of Differential Experiments

Ingredient	Content(g)	
	Sample A	Sample B
Water	to 100	to 100
Ammonium acryloyldimethyltaurate/vp copolymer	0.1	1
Disodium edta	0.05	0.05
Sodium chloride	1	-
1,2-Hexandiol	1.5	1.5
Pigments	20	1

가라앉아 수상과 분리되어 수상, 안료상으로 분리되면 투명한 액상을 분리하여 실온(27 ℃)에서 pH meter로 pH를 측정한다. pH는 3 회 이상 반복 측정으로 얻는 결과를 평균값으로 나타내었다.

Sample B의 각각의 시료를 제조한 뒤 투명한 용기에 담아 광테스트를 시행한 시료, 시행하지 않은 시료로 구분한 후 0.73 W/m^2, 420nm 세기의 xenon lamp를 이용하여 3 h을 1 일 이라고 가정하고, 총 21 h 노출 후 1 일, 2 일, 3 일, 7 일 일때 각 시료의 외관 컬러 변화를 관찰하고, 1 일과 7 일의 컬러의 L-value를 색차계를 이용하여 3 회 이상 반복 측정한 후 결과를 평균값으로 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 수분산 제형에서 Pigments의 외관 및 pH

Sample A의 함량대로 실험한 시료들의 이름은 편의상 S0, S1, S2, S3, … S16 으로 구분하였다. S0은 다른 시료와 비교를 위한 대조군 시료로 pigments를 분산하지 않은 수분산 제형의 시료로 pH는 3.99 이다. S1 - S3은 진주광택안료(calcium titanium (aluminum, sodium) borosilicate * titanium dioxide * tin oxide), S4 - S10는 무기 색소(iron oxides, ultramarine, chromium oxide, manganese violet), S11 - S13는 카민 또는 산화철, 감청이 코팅된 이산화티탄 마이카계 색소(titamium dioxide * mica coated carmine (iron oxides, ferric ferrocyanide)), S14 - S16은 유기 색소를 각각 분산한 시료들이다. Table 5에 샘플에 분산된 각 pigments 원료의 이름과 pH의 평균값, pH 변화값을 기재하고 Figure 2에는 각 samples의 pH값과 S0의 pH값인 3.99에 비해 얼마나 변화했는지 그 변화 정도를 그래프로 나타내었다.

Sample A의 각 시료들의 분산 상태를 제조 1 일 후 육안으로 관찰하였다. S1 - S3의 진주광택안료(calcium titanium (aluminum, sodium) borosilicate * titanium dioxide * tin oxide)들은 pigments상과 수상이 잘 분리되었고, 물 층에 안료가 떠있거나 색이 우러나는 현상없이 시료들 중 가장 투명하고 깨끗하게 관찰되었다. 외관상 제형을 해치는 요소가 없는 면에서 진주광택안료는 화장품 수분산 제형에서 사용이 안정한 것으로 생각된다[10-11]. pH는 S0에 비해 3 개의

Table 5. The pH and ΔpH of Samples

No.	Sample name	pH	ΔpH
S0	Controlled	3.99	-
S1	Diamond special flash gold cosmi kc9805b	8.84	+ 4.85
S2	Diamond special flash red cosmi kc9815b	8.15	+ 4.16
S3	Glare super glitter gold gl-7001g	6.98	+ 2.99
S4	Tarox iron oxide ll-100hp	5.50	+ 1.51
S5	C33128 sun croma red iron oxide	6.18	+ 2.19
S6	C33134 sun croma black iron oxide	7.49	+ 3.50
S7	Ultramarine violet	6.14	+ 2.15
S8	Ultramarine blue ec-62	7.33	+ 3.34
S9	Unipure green lc 788	4.80	+ 0.81
S10	C43001 sun croma maganese violet	3.96	- 0.03
S11	Cloisonne red 424C	6.56	+ 2.57
S12	Cloisonne gold 222 C	7.19	+ 3.20
S13	Cloisonne blue 626C	3.91	- 0.08
S14	C146623 sun croma d&c red 28 aluminum lake	5.36	+ 1.37
S15	C394433 sun croma fd&c blue 1 aluminum lake	6.24	+ 2.25
S16	C694424 sun croma fd&c yellow 5 aluminum lake	6.32	+ 2.33

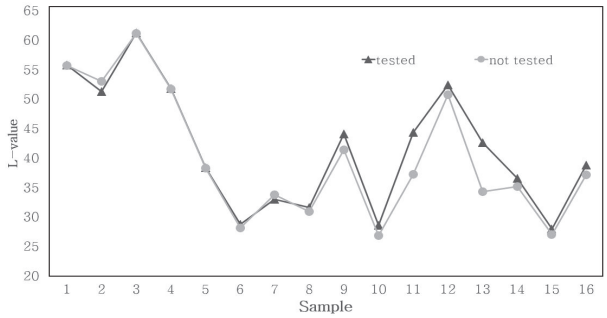

Figure 2. The pH of samples.

샘플 모두 각각 + 4.85, + 4.16, + 2.99로 비교적 많이 증가하였다. Calcium titanium (aluminum, sodium) borosilicate, tin oxide, titanium dioxide는 불용성으로 물에 용해되지 않으나, 이 중 calcium titanium (aluminum, sodium) borosilicate는 글라스 펄에 해당되는데 글라스 펄 류의 원료들은 알칼리성을 가진 알칼리 금속을 포함하고 있어 수분산 제형에서 pH를 증가시킨 것으로 보인다.

S4 - S10의 무기 색소(iron oxides, ultramarine, chromium oxide, manganese violet)들은 잘 가라앉지 않고 물 층에 뿌옇게 떠있는 상태로 관찰되었고, S4와 S5의 경우는 오랜 시간이 지나도 완전히 pigments가 가라앉지는 않고 일부가 둥둥 떠 있어서 물 층이 pigments의 색을 띄었다. pH 값은 S4 - S10 중 S10은 S0에 비해 − 0.03로 소폭 감소하였고 나머지는 pH 값이 S0에 비해 S4는 + 1.51, S5는 + 2.19, S6은 + 3.50, S7은 + 2.15, S8은 + 3.34, S9는 + 0.81 만큼 증가하였다. Iron oxides에 해당하는 S4, S5, S6의 화학식은 각각 FeOOH, Fe_2O_3, Fe_3O_4로 모두 철을 포함하고 있어 산에 약하다. 금속은 수용액에서 전자를 잃고 양이온이 되려는 성질을 띤다. 금속의 이온화 경향을 살펴보면 Li > K > Ca > Na > Mg > Al > Zn > Fe > Ni > Sn > Pb > (H) > Cu > Hg > Ag > Pt > Au로 Fe > H 즉, Fe가 H보다 이온화 경향이 크기 때문에 전자를 잃고 산화되기 쉽다[12]. 따라서 철이 수소보다 전자를 더 잃기 쉽기 때문에 수분산 제형에서 철은 전자를 잃고 철 이온이 되고 수소 이온은 전자를 얻어 수소 기체가 된다. 수소 이온의 농도가 감소하여 S4, S5, S6의 시료의 pH가 증가한 것으로 보인다. Ultramarine의 조성은 $3NaAl{\cdot}SiO_4{\cdot}Na_2S_2$, chromium oxide는 Cr_2O_3으로 두 원료 모두 금속을 포함하고 있어 쉽게 산에 약하다. 따라서 iron oxides와 마찬가지로 금속은 금속 이온이 되고 수소 이온은 수소 기체가 되어 S7, S8, S9의 pH가 증가한 것으로 보인다. Manganese violet의 조성은 $(NH_4)Mn(P_2O_7)$으로 산에는 강하지만 알칼리에는 약한 성향을 가지고 있어 약산을 띠는 해당 제형에서 pH는 오히려 감소한 것으로 보인다.

S11 - S13의 이산화티탄 마이카 계 색소들(titamium dioxide * mica coated carmine (iron oxides, ferric ferrocyanide))은 비교적 수상과 안료상이 잘 분리되어 물 층이 투명하게 관찰되었으나, S11, S13의 경우 물 층에 각각 carmine, ferric ferrocyanide의 색소에서 색이 우러나와 상아색 빛을 띠었다. S11과 S12는 pH가 S0에 비해 + 2.57, + 3.20 만큼 증가하였고, S13은 pH값이 S0에 비해 −0.08 감소하였다. Titanium dioxide, 마이카는 불용성이나 S11의 경우 carmine을 포함하는데, carmine은 카민산에 알루미늄 혹은 칼슘염을 반응시켜 얻은 레이크 염료로 금속을 포함하고 있어 위에 서술한 금속의 이온화 경향의 원리에 의해 pH가 증가한 것으로 보인다. S12의 경우 iron oxide를 포함하여 pH가 증가하였고, S13의 경우 ferric ferrocyanide를 포함하고 그 조성은 $Fe[Fe(CN)_6]$이다. Ferric ferrocyanide는 산에는 강하지만 알칼리에는 약한 특징을 가지고 있어 약산을 띠는 해당 제형에서 pH가 감소한 것으로 보인다.

S14 - S16의 유기 색소를 분산한 시료들은 파우더끼리 작은 알갱이처럼 뭉쳐서 가라앉았다. 또한 4 개의 시료 모두 물 층에 각각의 유기 색소가 물과 반응하여 색이 우러나와 물 층이 S14와 S17은 red, S15는 blue, S16은 yellow 색으로 관찰되었다. 이들은 수용성 색소에 Al를 흡착한 원료들로 저점도의 수분산 제형에서는 색이 우러나와 사용이 적합하지 않다. pH값은 S14, S15, S16 각각 + 1.37, + 2.25, + 2.33 만큼 증가하였다. Al 금속 이온을 포함하여 pH는 모두 증가한 것으로 보인다.

화장품 법에 따르면 물을 포함한 제형의 pH 범위는 3.0 - 9.0 이어야한다. Ultramarine 색소의 경우에 pH 7 미만에서 불안정하며, ferrocyanide 화합물의 경우 pH 7을 넘어서면 불안정해진다. 또한 유기색소의 경우 pH 4 미만, pH 9 이상에서 불안정하다. 그러므로 대부분의 pigments가 안정한 범위인 pH 5.0 - 6.0 사이의 값이 측정되기 위해 추후 제형의 변화가 없는 선에서 pH가 9.0 근처로 증가한 시료에는 약산성의 원료를 추가하여 주고, pH가 3.0 근처로 많이 감소한 시료에는 약알칼리성의 원료를 추가하여 pH를 안정한 범위로 맞춰주는 것이 좋을 것으로 보인다.

4.2. 수분산 제형에서 Pigments의 광안정성

Sample B의 함량대로 실험한 시료들은 광안정성 테스트를 진행하지 않은 시료와 광안정성 테스트를 7 일 진행한 시료로 나누어 색차계로 L-value 값을 측정하여 Table 6에 정리하고 그 차이를 Figure 3에 그래프로 나타내었다. L-value값이 높을수록 흰색에 가까우며 L-value값이 낮을수록 검정색에 가깝다. L은 명도, a는 적색도, b는 황색도를 나타내는 값으로 광테스트 진행시 외관 컬러가 화이트에 가까워져, 적색이나 황색의 변화는 의미 없는 값이기 때문에 명도값을 나타내는 L값만 측정하고, a, b의 값은 제외하였다.

육안으로 외관을 관찰했을 때 1 일에서 S11, S13의 시료

Table 6. The L-value of the Samples tested and not tested Photostability test

No.	Sample name	L-value	
		Not tested	Tested
S1	Diamond special flash gold cosmi kc9805b	55.60	55.74
S2	Diamond special flash red cosmi kc9815b	52.94	51.20
S3	Glare super glitter gold gl-7001g	61.10	61.17
S4	Tarox iron oxide ll-100hp	51.67	51.74
S5	C33128 sun croma red iron oxide	38.24	38.27
S6	C33134 sun croma black iron oxide	28.14	28.67
S7	Ultramarine violet	33.70	32.94
S8	Ultramarine blue ec-62	30.87	31.60
S9	Unipure green lc 788	41.34	44.00
S10	C43001 sun croma manganese violet	26.80	28.54
S11	Cloisonne red 424C	37.17	44.27
S12	Cloisonne gold 222 C	50.67	52.34
S13	Cloisonne blue 626C	34.20	42.54
S14	C146623 sun croma d&c red 28 aluminum lake	35.07	36.47
S15	C394433 sun croma fd&c blue 1 aluminum lake	24.97	27.94
S16	C694424 sun croma fd&c yellow 5 aluminum lake	37.14	38.74

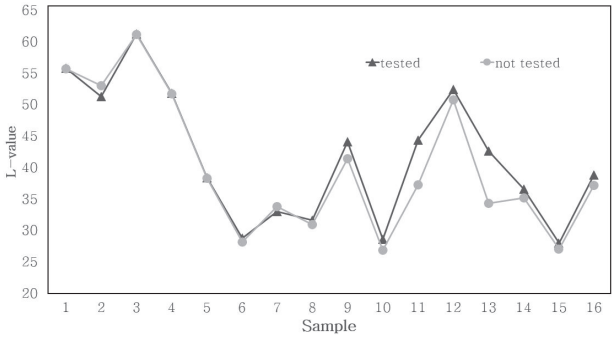

Figure 3. The L-value difference between the samples that have been subjected to the photostability test and those that have not been processed.

만 색이 약간 연해졌다. 2 일, 3 일에서는 S11, S13 시료의 색이 1 일 보다 더 연해졌다. 7 일 에서 S11, S13의 외관은 색이 완전히 빠져 화이트에 가까워졌다. 광안정성 테스트를 하지 않은 S11의 L-value는 37.17이었고 광안정성 테스트를 진행한 S11의 L-value는 44.27로 증가하여 색소가 빠져 흰색에 가까워진 것을 알 수 있다. S13의 L-value는 34.20에서 42.54로 증가하여 역시 색소가 빠져 흰색에 가까워졌다.

S11에 들어간 pigments의 경우 마이카와 titanium dioxide, carmine이 혼합된 색소로, 외관 컬러를 결정하는 색소는 붉은색을 띠는 carmine이다. Carmine은 금속 이온을 포함하고 있는 천연 유기 염료로 빛과 열에 약하여 광안정성 테스트를 진행하였을 때 열분해 및 중합반응에 의해 변색된 것으로 보인다. 따라서 carmine을 포함한 이산화티탄 마이카 계 색소는 광안정성이 좋지 않은 것으로 판단된다.

S13은 마이카와 titanium dioxide, ferric ferrocyanide가 혼합된 pigments를 분산시킨 시료이다. 외관 컬러를 결정하는 색소는 파란색을 띠는 ferric ferrocyanide ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$)이다. Ferric ferrocyanide는 서로 다른 산화 상태를 가지는 철 이온의 동종핵 간 전자 전이에 의해 색이 나타난다. 모든 철 이온이 Fe^{2+} 상태일 때 무색을 띠고, Fe^{3+}일 때 옅은 노란색을 띠게 된다. 광안정성 테스트를 진행하였을 때 빛 에너지에 의해 ferric ferrocyanide 내의 Fe^{2+}와 Fe^{3+} 사이에 전자가 이동하여 모든 철 이온이 Fe^{2+} 상태가 되어 S13의 시료가 화이트에 가까워진 것으로 보인다. 따라서 ferric ferrocyanide를 포함한 이산화티탄 마이카 계 색소 역시 광안정성이 좋지 않은 것으로 판단된다.

나머지 시료들의 외관 컬러는 거의 변화가 없었으며, L-value 역시 S11, S13 시료에 비해 큰 변화가 없어 광안정성이 좋은 것으로 판단된다.

5. 결 론

본 연구에서는 수분산 제형에서 pigments가 미치는 영향을 알아보기 위하여 수분산 제형에 각 pigments를 분산시켰을 때 제형의 pH 변화와 광안정성 테스트를 진행하였고 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 수분산 제형에서 진주광택안료(calcium titanium (aluminum, sodium) borosilicate * titanium dioxide * tin oxide), 무기 색소(iron oxides, ultramarine, chromium oxid, manganese violet), 산화철이 코팅된 이산화티탄 마이카 계 색소(titamium dioxide * mica coated iron oxides)는 수상에 색소가 우러나오지 않고, 비교적 안정한 거동을 보여

저점도 수분산 제형에 사용이 적합하였다. Carmine 또는 ferric ferrocyanide가 코팅된 이산화티탄 마이카 계 색소(titamium dioxide * mica coated carmine (ferric ferrocyanide)), 유기 색소는 수상에 색소가 우러나와 외관의 변화가 생기므로 저점도 수분산 제형에는 사용이 적합하지 않다.

2) 대부분의 시료의 pH는 대조군보다 높아졌으나, maganese violet과 ferric ferrocyanide가 함유된 이산화티탄 마이카 계 색소를 수분산 제형에 분산시켰을 때 pH가 낮아졌다. 이 두 종류의 pigments는 산에는 강하지만 알칼리에는 약한 특징을 가지고 있어 약산을 띠는 수분산 제형에서 pH가 감소하였다.

3) 수분산 제형에 carmine 또는 ferric ferrocyanide가 코팅된 이산화티탄 마이카 계 색소를 분산시킨 시료는 7일 광테스트 진행시 외관의 컬러가 화이트에 가까워져 광안정성이 좋지 않았다. 유기 색소의 경우 고점도의 수분산 제형에서 1%의 함량으로 광안정성은 양호했으나 저점도, 고점도 수분산 제형에서 모두 잘 분산되지 않고 파우더끼리 뭉치는 경향이 있기 때문에 사용하지 않는 것이 좋다.

위와 같은 결론들을 통해 수분산 제형에서 각 pigments의 특징과 제형 안정도에 미치는 영향에 대해 알 수 있었다. 물에 가까운 저점도의 수분산 제형에서는 carmine이나 ferric ferrocyanide가 코팅된 이산화티탄 마이카 계 색소, 유기 색소를 사용하면 분산된 수상의 외관 컬러를 해치기 때문에 사용하지 않는 것이 좋다. 또한 점도가 있는 수분산 제형에서 carmine이나 ferric ferrocyanide가 코팅된 이산화티탄 마이카 계 색소는 광안정성이 좋지 않으므로 사용에 주의해야 한다. 각각의 pigments를 수분산 제형에 분산시킨 모든 시료의 pH는 화장품 법에 고지되어있는 3.0 - 9.0 의 pH 범위 안에 들어 적합하나, pH가 3.0 혹은 9.0 근처로 측정된 시료에는 각각 약알칼리성, 약산성의 원료를 추가하여 pH 범위를 5.0 - 6.0 근처로 맞춰주는 것이 좋을 것으로 보인다. 이러한 결과를 통해 pigments의 거동을 예상하고 안정한 색소를 선택 및 사용하여 안정한 수분산 제형의 색조 화장품을 제조하는데 도움을 줄 것으로 기대된다.

References

1. Korea Patent 10,2008,0106036 (2008).
2. E. Makarewicz and A. Michalik, Research on the influence of the type of surfactant and concentrator in aqueous dispersion of pigments, *J. Surfactants Deterg.*, **17**(4), 773 (2014).
3. S. Farrokhpay, G. E. Morris, D. Fornasiero, and P. Self, Titania pigment particles dispersion in water-based paint films, *J. Coat. Technol. Res.*, **3**, 275 (2006).
4. J. Clayton, Pigment/dispersant interactions in water-based coatings, *Surf. Coat. Int.*, **80**, 414 (1997).
5. V. S. Nguyena, D. Rouxela, R. Hadjia, B. Vincenta, and Y. Fortb, Effect of ultrasonication and dispersion stability on the cluster size of alumina nanoscale particles in aqueous solutions, *Ultrason. Sonochem.*, **18**(1), 382 (2011).
6. D. W. Lee, Y. H. Kim, E. J. Jung, S. G. Lee, and H. B. Pyo, A study for polyol-in-oil type lip makeup cometics wih natural pigments, *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, **39**(1), 65 (2013).
7. S. Y. Kim, I. G. Kim, S. M. Choi, and S. M. Lee, A research on powder dispersion ability using several content, variety of powder and additive in aqueous system, *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, **38**(4), 271 (2012).
8. H. A. Kwak, E. Y. Choi, and B. S. Chang, Characteristics of pearlescent pigment using in make-up cosmetics, *Korean J. Microscopy*, **39**(1), 41 (2009).
9. Y. A. Lee and J. S. Kim, The effect of pmma in the color tone of color cosmetics, *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea,* **32**(3), 141 (2006).
10. H. H. Son, J. W. Yu, and K. S. Kim, Development of advanced manufacturing process light interference pearl pigment, *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, **41**(2), 121 (2015).
11. L. C. Becker, Safety assessment of borosilicate glasses as used in cosmetics, *Int. J. Toxicol.,* **32**(3), 65 (2013).
12. M. H. Seo, Master's Thesis Dissertation, Chungbuk National Univ., Cheongju, Korea (2007).