

化粧品에서 알코올성化粧水の安定도에 관한 研究

성기천 · 김기준 · 이후설

대전대학교 공과대학 화학공학과

A study on the stability of alcoholic toilet water in cosmetics

Sung, Ki Chun. Kim, Ki Jun. Lee, Hoo Seol.

Dep. of Chemical Engineering, Dae Jin University, Po-Chun, Korea

(Received Oct., 10, 1996)

ABSTRACT

It is the problem point of stability for this study to produce cosmetics and to occur in the circulation process, and specially in a case of alcoholic toilet water the precipitation materials to float on content materials has study on the solubility of perfume, and it has practiced in order to examine the problem point whether the raw materials of plastic vessel is or not harmful in content materials.

In testing result, A study on stability of alcoholic toilet water is above all the precipitation materials which floats in content materials, and It is appeared by combination ratio to the raw materials of perfume, ethanol, solubilizer and refining water etc's, and in second the alkali degree which has gushed out of glass vessel can understand the thing that the change of PH is largely increased following to the passage of time, and in third the harmful component of content materials out of raw material in plastics vessel must certainly consider a stability and a safety in quality control of products.

I. 序 論

化粧品은 皮膚를 保護하는 製品으로서 원칙적으로 安定하고 安全하며 效果가 있어야 한다. 특히 알코올성化粧水の 경우全體化粧品の 使用量이 약 15%以上을 占有하고 있는바 良質의 製品生産이 그 무엇보다도 중요하다.

化粧品の 品質은 製品을 生産-出荷-使用이란 流通過程에서 變質, 脫色, 分離 및 沈澱現象이 發生할 우려가 있으며 보다 安定한 製品流通이 必要하다고 본다.

오늘날 國際競爭에서 製品の 品質은 創意性, 安定性, 安全性, 便利性, 有效性을 갖는 製品이어야 이길 수 있으며 특히 어느 地域에서도 安定해야만 한다.

알코올성化粧水¹⁾는 알코올이 含有된 透明化粧水로 主成分이 香料, 可溶化劑, 에탄올, 精製水 등으로 安定하게 配合되어야 한다. 溶質과 溶媒가 均一하게 溶解되어 있지 않을 경우 混濁現象이 일어나며 이를 可溶化시키기 위해서는 可溶化劑의 量을 溶質의 3~4배 程度를 添加해주면 다시 微粒子 狀態로 溶解되어 透明하게 된다. 一般的으로 알코올성化粧水の 경우 混濁液에 粒子的 크기는 0.1 μ 이상을 말하며 可溶化되었을 경우에는 0.05 μ 이하로 規定²⁾한다.

溶質이 溶媒에 可溶化되어 있지 않을 경우 이들 粒子는 시간이 經過함에 따라 沈澱浮遊物이 生成되고 沈澱粒子的 核도 成長을 하게 된다.

Weimarn³⁻⁴⁾은 沈澱浮遊物이 生成되는 速度式을 $V = K(Q-S)/S$ (V=沈澱浮遊物의 生成速度, K=常數, S=溶解度, Q=過飽和溶液中 沈澱浮遊物의 量,

Q-S=過飽和度)로 나타냈으며 여기서 溶解도가 적고 過飽和도가 크게 되면 沈澱浮遊物の 生成速度가 增加함을 알 수 있다.

沈澱結晶⁵⁾은 核心成長과 粒子成長의 두 단계로 구분되며 前者는 溶液中 分子들이 작은 應集體를 形成하는 過程이며 後者는 核에 많은 分子들이 모여 沈澱結晶을 形成하는 過程이다. 過飽和도가 높은 溶液에서 核心成長速度가 粒子成長速度보다 빠르다. 또한 化粧品에 使用되는 副資材 容器로는 硝子容器와 플라스틱 容器가 주로 使用된다. 硝子容器의 경우, 時間이 經過함에 따라 硝子の 原料에서 湧出되는 알카리도에 의해 內容物의 PH가 變化함으로서 製品의 品質에 影響을 미치는 경향이 있다. 그리고 플라스틱 容器의 材質⁶⁾에는 熱可塑性 樹脂와 熱硬化性樹脂가 있으며 前者는 폴리에틸렌(P.E) 및 폴리프로필렌(P.P) 樹脂로 暖房用 파이프, 生活用品類에 使用되지만 後者는 尿素 및 페놀알데히드 樹脂等으로 電氣製品, 醫藥 또는 化粧品 容器類에 使用되어 진다. 이들 容器의 材質에서 有害成分이 溶出되어 內容物에 접촉됨으로서 皮膚에 자극을 주는 경우가 있다.

本 研究는 알코올性 化粧水가 製品을 生産하여 使用

하기 까지 流通過程上 內容物에서 沈澱浮遊物 生成과 硝子 容器에서 湧出되는 알카리性이 內容物에 미치는 영향 및 플라스틱 容器의 材質에서 溶出되는 有害成分이 內容物 또는 皮膚에 미치는 영향 등을 考察해 보 고저 하였다.

II. 材料 및 方法

1. 材料 組成

알코올性 化粧水의 原料⁷⁾는 Table 1에서와 같이 香料, 에탄올, 精製水, 기타 添加劑들과 이들 原料를 可溶化시키는 可溶化劑로 組成되어 있다. 親水性 可溶化劑의 HLB값은 12~17의 範圍인바 W. C. Griffin의 實驗報告⁸⁻⁹⁾에 의하면 最適可溶化劑의 HLB값이 15.0~18.0로 보고 되어 있어 本 實驗에서는 이 條件에 適合하며 HLB값이 16.0인 Polyoxyethylene Lauryl ether(非이온 界面活性劑)를 可溶化劑로 選擇하여 使用하였다.

非이온 界面活性劑는 親水性 原子團(Hydrophilic group)과 親油性原子團(Lipophilic group) 또는 疎水性 原子團(Hydrophobic group)과 이를 同時에 만

Table 1. 알코올性 化粧品の 原料組成

Classification	Raw Material	Composition (%)	USE	Manufacturing Maker
1. Water phase	Ethanol(93%)	Variable	Astringent or Germicide	Han Kuk Ethanol Co.
	Vitamine B ₆	0.025	Nutritive agent	
	Allantoin	0.05	Healing agent of inflammation	
	Methyl Paraben	0.1	antiseptic agent	
	EDTA-2Na	0.05	Softer agent of hard water	
	Blue #1. 0.1% Sol	0.05	Color	Bolac perfume Co.
	Yellow #203. 0.1% Sol	0.05	Color	Bolac perfume Co.
	Water	Variable		
2.Oil phase	propylene glycol	5.0	Moisturing agent	Dow Corning Co.
	polyoxyethylene lauryl ether	Variable	Solubilizer	Nihon Emulsion Co.
3. perfume	Rose oxide N-5	Variable	perfume	Nihon Ogawa Co.
	Total	100.0		

Table 2. 原料의 配合比率變化 및 放置時日

原料名	含量(%)	Fig 1	Fig 2	Fig 3	Fig 4	放置時日(日)
1 Rose oxide N-5		0.2, 0.4, 0.6	0.2	0.2	0.2	
2 Ethanol(93%)		20.0	20, 30, 40	20.0	20.0	
3 Water		70.0	70.0	60, 70, 80	70.0	(3, 6, 9, 12, 15)
4 Polyoxyethylene lauryl ether		0.5	0.5	0.5	0.3, 0.5, 0.8	
5 其他 添加劑		Table 1과 같음	左 同	左 同	左 同	

족하는 소위 兩性物質 (Amphoteric Substance)이 있다. 여기서 HLB란 親水親油性 바란스로 HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance)를 0~20으로 구분하고 界面活性劑를 일반적으로 0~12(乳化劑), 12~17(可容化劑), 17~20(洗劑)로 구분한다.

$$HLB = 20(1 - (S/A)),$$

여기서 A ; 原料脂肪酸의 中和價

S ; Ester의 檢化價

$$\text{또는 } HLB = (E+P) / 5,$$

여기서 E ; 酸化 ethylene의 重量(%)

P ; 多價 alcohol의 重量(%)

界面活性劑에는 anion 界面活性劑, Cation 界面活性劑, Amphoteric 界面活性劑, Nonion 界面活性劑가 있다. 香料는 Rose Oxide N-5(日本 Ogawa), 에탄올은 93% 韓國酒精, 및 精製水는 ion 交換樹脂를 통과한 물 (非抵抗 : 50만 Ω cm, PH=6.5)을 使用하였다.

2. 製造方法

먼저 反應槽(Batch Reactor)에 Table 1의 水相原料와 油相原料를 常溫(20℃)에서 Agitating mixer機로 約 3時間동안 2,000RPM의 攪拌速度로 溶解시킨 후, 200mesh(0.5μ)로 不溶性 浮遊沈澱物 및 不純物을 濾過한 半製品을 3日間 常溫에서 熟成시켜 다시 精密濾過機(Model NRK-Filter)로 20Kg /Cm² 壓力下에서 0.05μ 程度크기의 粒子들을 精密濾過시켜 만든 透明溶液을 容器에 注入하여 製品化한다.

3. 安定度 試驗

1) 內容物에서 沈澱浮遊物

上記 製造方法에 의해 얻어진 內容物의 沈澱浮遊物

은 原料의 配合比率에 따라 生成되며 香料, 에탄올, 精製水 및 可溶化劑의 含量을 Table 2와 같이 變化시켜 沈澱浮遊物을 試驗하였다.

同 沈澱浮遊物의 生成¹⁰⁾은 UV-Visible Spectrophoto Meter(Model No. Hitachi-120)에 의하여 混濁度를 標準溶液의 吸光度曲線과 比較하여 積分함으로써 求하였다.

2) 硝子容器의 原料組成은 Table 3에서와 같이 各社마다 다르며 內容物을 注入한 製品이 硝子容器의 알카리도에 의해 時間이 經過함에 따라 內容物의 pH變化를 國內 3社와 日本容器를 比較하여 容器에서 湧出되는 內容物의 pH를 測定하였다.

여기에서 同 容器의 알카리 湧出量은 유리 容器의 알카리 試驗法¹¹⁾(大韓藥典一般試驗法)에 의하여 黃酸

Table 3. 硝子容器의 原料成分(國內 硝子容器 3社)

Raw Materials	Composition Ratio(%)		
	K社	S社	D社
SiO ₂	63.2	61.2	58.2
CaCO ₃	4.7	4.7	4.7
Na ₂ CO ₃	16.7	18.7	21.7
Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	8.0	8.0	8.0
CaF ₂	41.2	1.2	1.2
KNO ₃	1.4	1.4	1.4
HASO ₃	0.4	0.4	0.4
Pb ₃ O ₄	0.5	0.5	0.5
Al ₂ O ₃	0.7	0.7	0.7
BaSO ₄	0.5	0.5	0.5
K ₂ CO ₃	1.0	1.0	1.0
B ₂ O ₃	1.2	1.2	1.2
Cu ₂ O	0.2	0.2	0.2
Cr ₂ O ₃	0.3	0.3	0.3
Total	100.0	100.0	100.0

消費량을測定하였고 內容物の pH變化는 pH-Meter(Model No. HM-5A)를 사용하여 放置時日에 따라測定하였다.

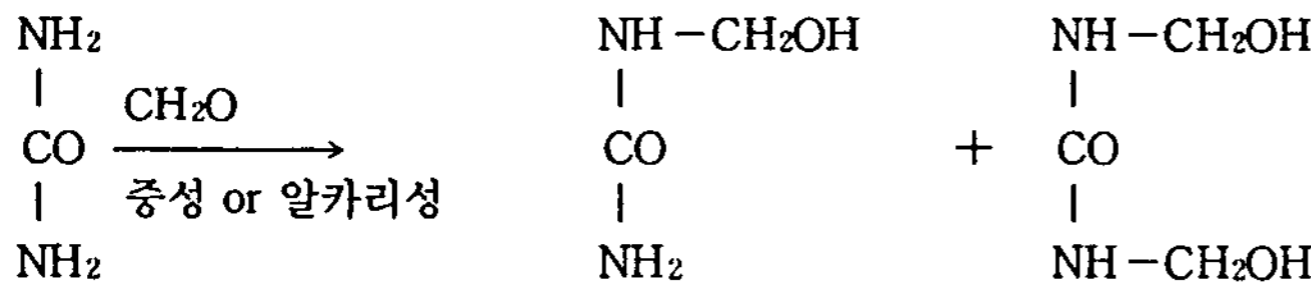
3) 플라스틱 材質에서 有害成分 溶出

플라스틱 容器的 材料는 熱可塑性樹脂(P.E, P.P)와 熱硬化性樹脂가 있으며, 특히 化粧品 容器로 使用되는 熱硬化性樹脂는 尿素와 포름알데히드가 附加, 縮合反應하여 合成樹脂가 된다. 尿素-포름알데히드 樹

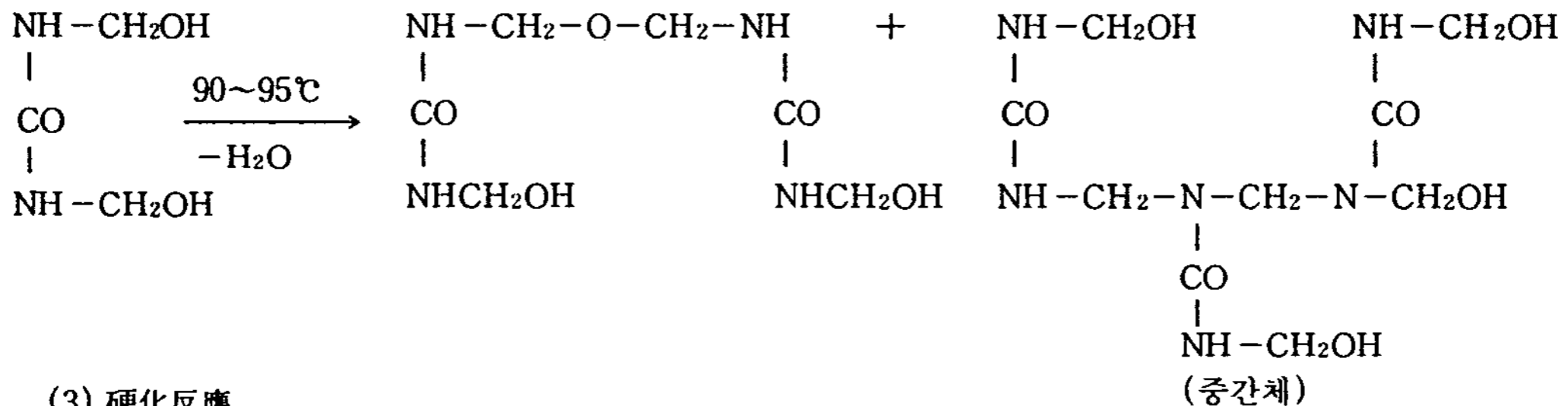
脂의 縮合過程에서 成形溫度가 낮거나 完全 縮合되지 않을 경우 유리된 포름알데히드가 內容物에 溶出되어 皮膚를 자극시킬 우려가 있으며 添加제로 使用된 着色劑는 時間이 經過함에 따라 溫度變化 또는 紫外線에 의해서 內容物에 溶出되는 경우가 있다.

基礎적인 尿素-포름알데히드 樹脂의 合成反應은 다음과 같다.

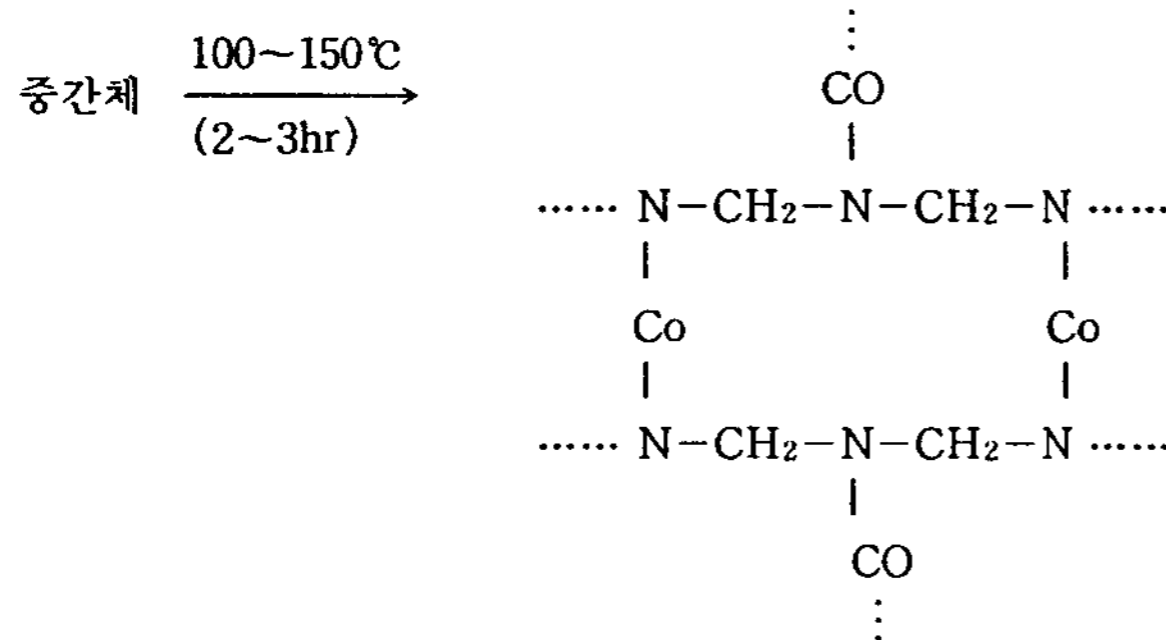
(1) 附加反應



(2) 縮合反應



(3) 硬化反應



III. 結果 및 考察

1. 內容物에서 沈澱浮遊物 實驗

알코올성 化粧水의 內容物에 대한 沈澱浮遊物은 Table 2와 같이 原料의 配合比率 및 放置時日의 變化에 따라 測定하였으며 먼저 Fig. 1에서 香料(Rose

Oxide N-5)의 含量이 0.2% 以下에서는 時間經過에 關係없이 沈澱浮遊物이 生成되지 않는 반면, 0.4% 以上에서는 時間經過에 따라 沈澱浮遊物의 量이 현저히 增加하고 있음을 알 수 있다. 그러나 0.2% 以下에서는 安定하나 製品의 品質이 低下되므로 本 實驗에서는 0.25%를 選擇하여 實驗하였다.

Fig. 2는 에탄올의 配合比率를 20%, 40%, 60%로

變化시킨 결과, 同製品에서 에탄올의 含量을 增加 시키면 沈澱物의 量은 減少 하지만 20% 以上 使用할 경우 皮膚에 자극을 주는 副作用과 經濟性이 低下되어 本實驗에서는 20%를 選擇하여 實驗하였다.

精製水の 配合比率에 대한 變化는 Fig. 3에서와 같

이 同 含量을 增加할 경우 時間經過에 따라 沈澱浮遊物의 量도 增加하였으며 60% 以下에서는 적은 量을 나타냈으나 本實驗에서는 73.625%로 實驗하였다.

그리고 原料組成에서 添加劑의 量은 5.325%로 이들 原料의 溶解度試驗結果 沈澱物의 生成에는 영향을

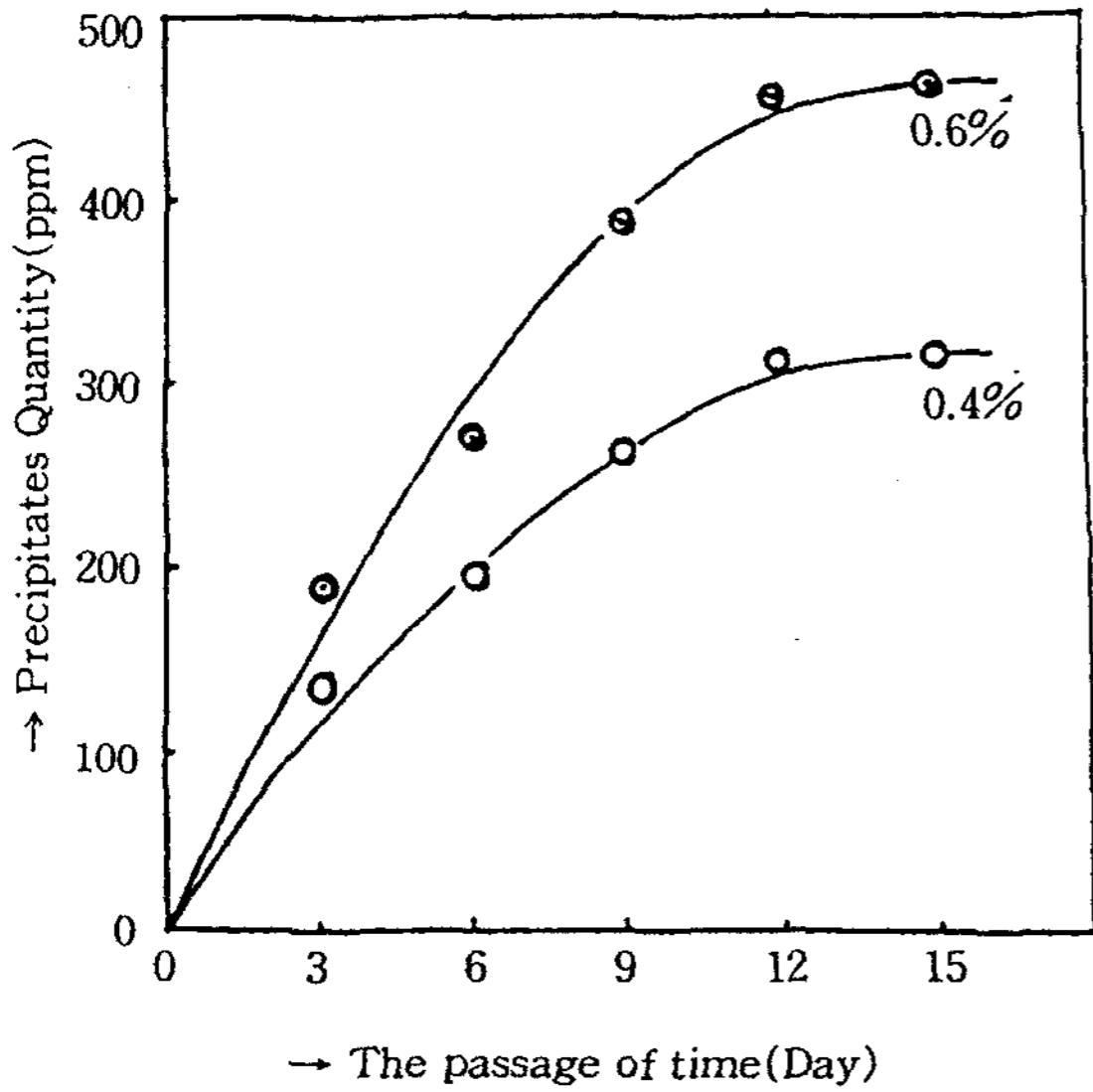


Fig. 1. The Quantity of the Precipitation with the Change of the Rose oxide N-5 Content.

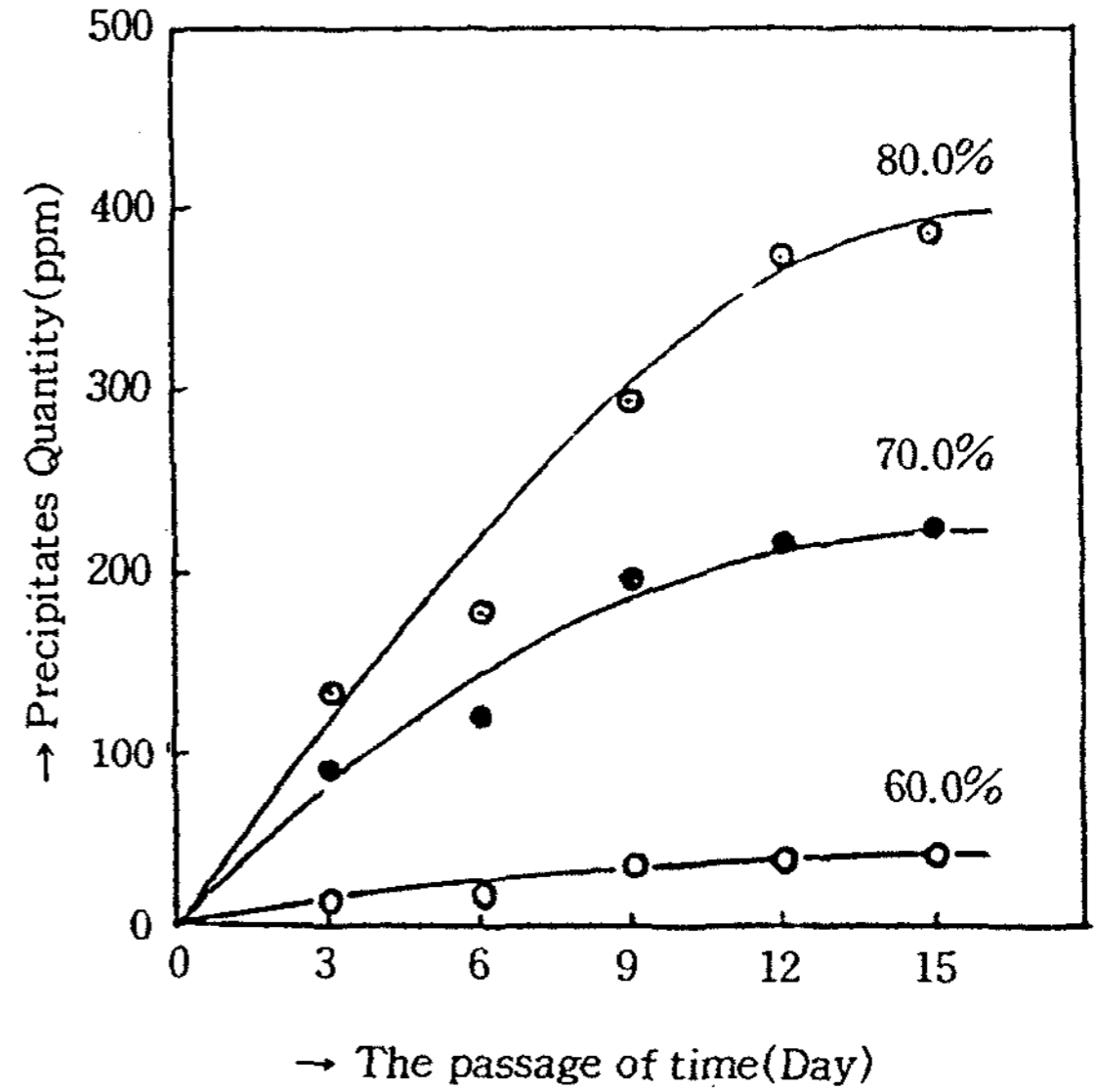


Fig. 3. The Quantity of the Precipitates with the Change of the Water Content.

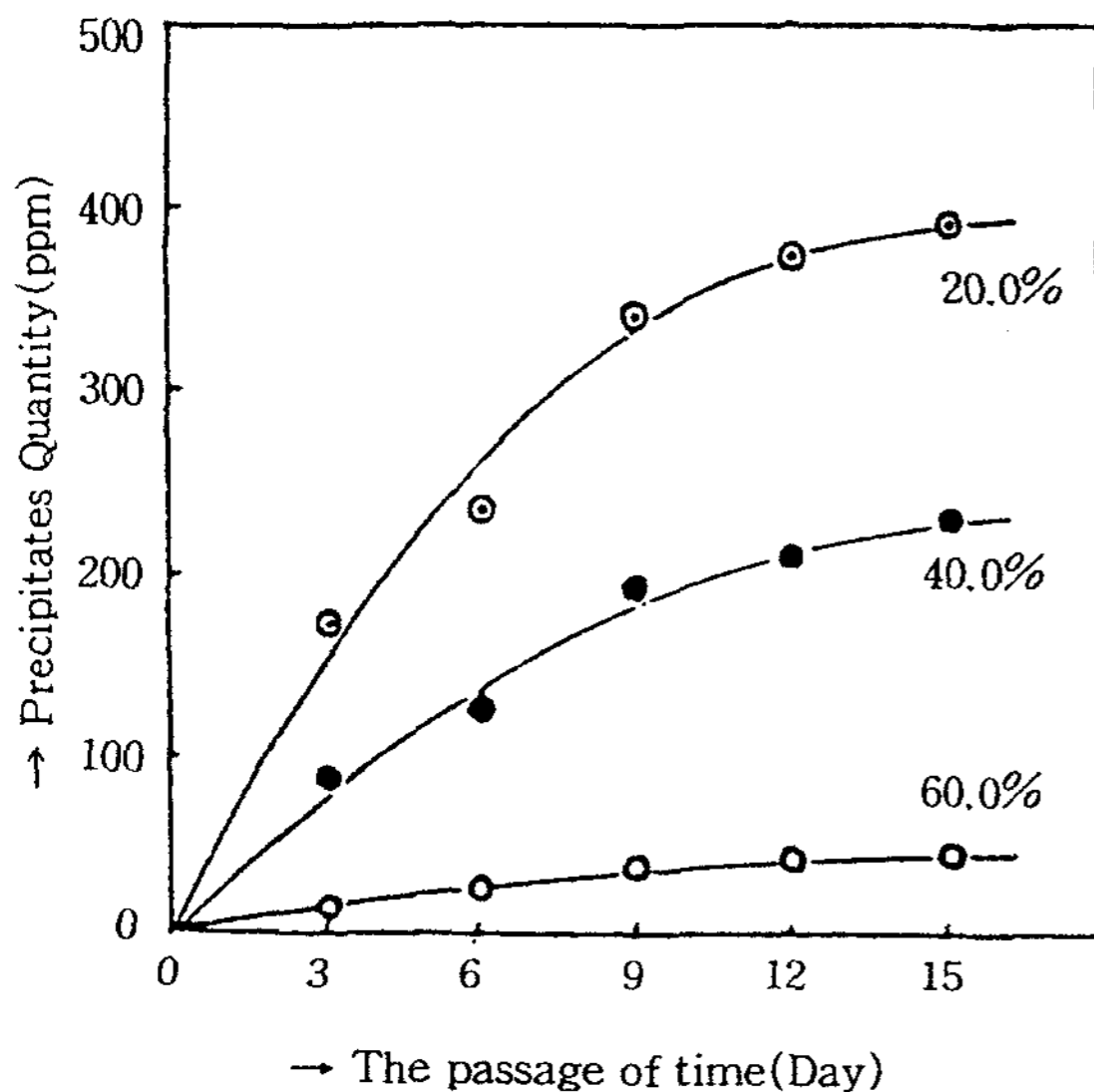


Fig. 2. The Quantity of the Precipitates with the Change of the Ethanol Content.

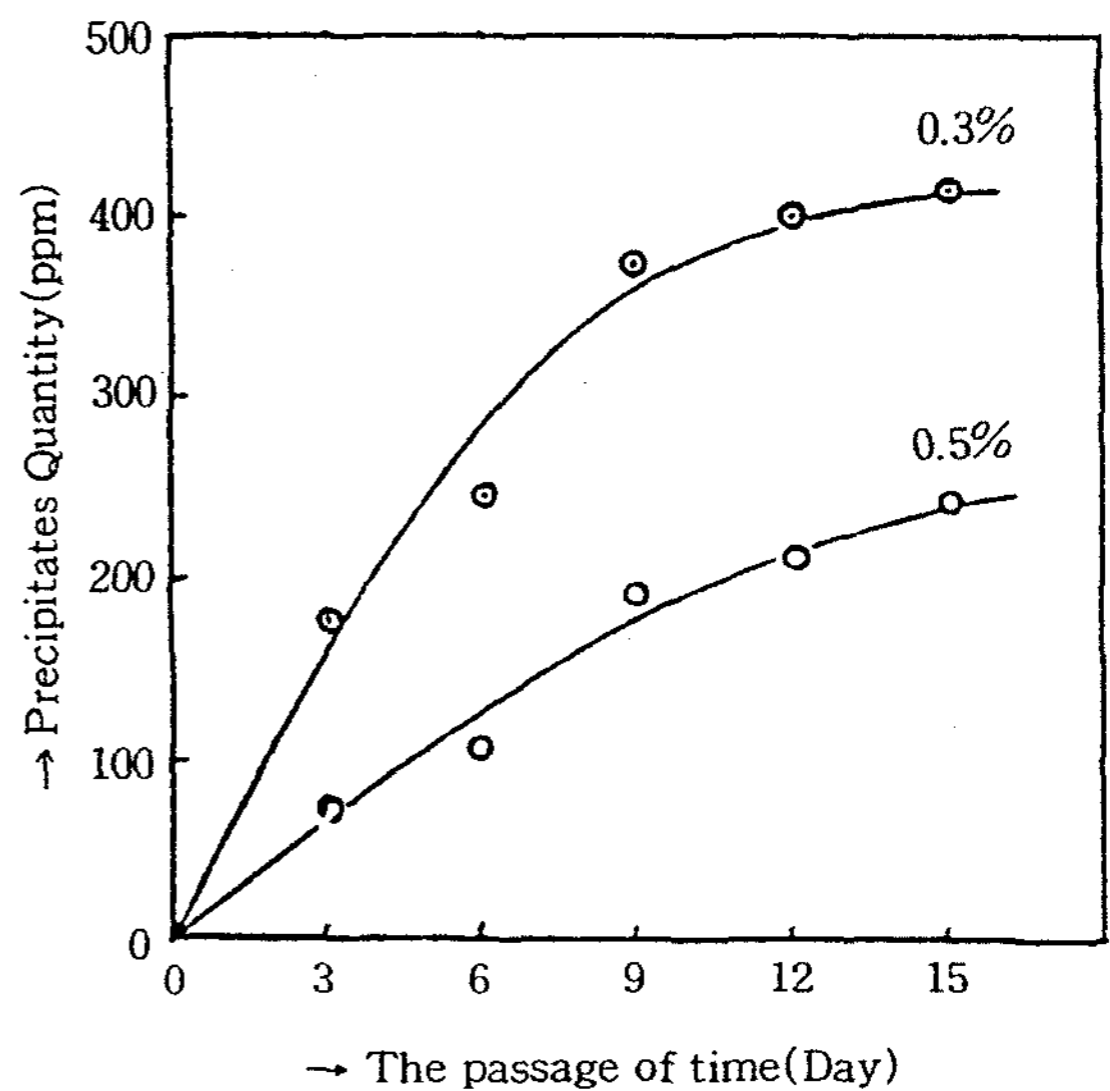


Fig. 4. The Quantity of the Precipitates with the Change of the Polyoxyethylene lauryl ether Content.

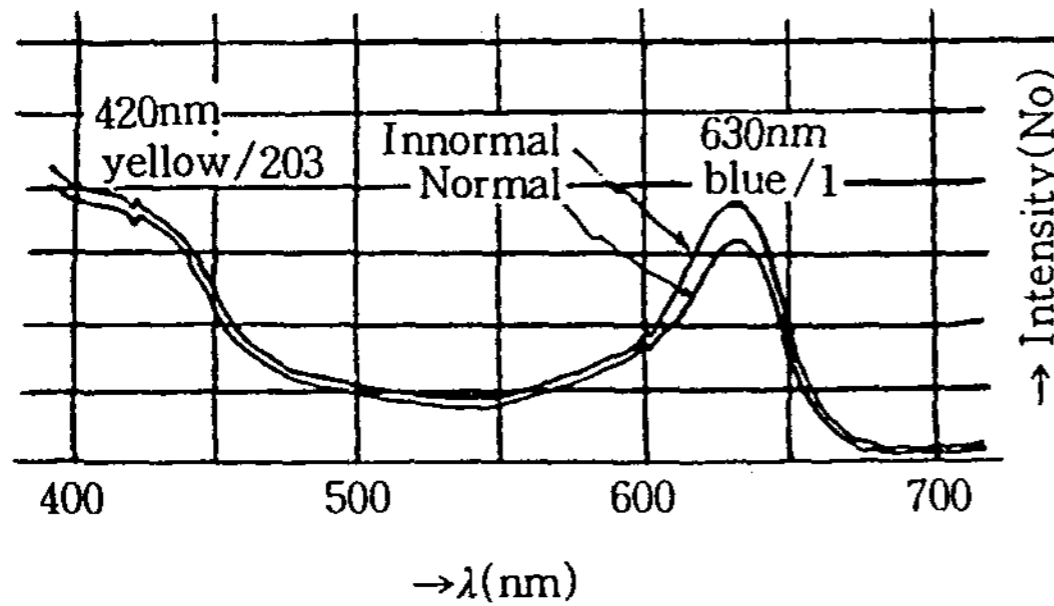


Fig. 5. Absorbance Curve in Normal and Innormal Solutions.

주지 않았으므로 본 실험에서는 생략하였다. 지금까지 Fig. 1에서 Fig. 3까지의 原料配合比率의 變化를 考察하였으며 總 原料比率을 100%로 하였을 경우 香料 (Rose Oxide N-5) 0.25%, 에탄올(93%) 20%, 精製水 73.625% 및 添加劑 (Table 1 참조) 5.325%의 組成하에서 可溶化劑인 Polyoxyethylene Lauryl ether를 Fig. 4에서와 같이 0.3~0.8%의 配合比率로 變化하여 實驗하였다.

그 結果 可溶化劑의 量이 增加함에 따라 沈澱浮遊物의 量도 時間經過에 따라 현저히 감소함을 알 수 있었으며 可溶化劑의 含量이 0.8% 以上일 경우에는 沈澱浮遊物이 전혀 生成되지 않는 透明化粧水를 얻을 수

있었다.

따라서 알코올性 化粧水의 경우, 原料의 配合比率變化는 原價的인 면과 品質的인을 考慮하여 香料 0.25%, 에탄올 20%, P-Water 73.625%, Polyoxyethylene Lauryl ether 0.8%일 때 時間經過에 따라 安定한 內容物을 얻을 수 있다.

Fig. 1에서 Fig. 4까지의 原料 配合比率 및 時間經過에 따른 沈澱浮遊物의 生成量은 Table 4에 綜合的으로 表示하였고 Fig. 5에서는 沈澱浮遊物이 없는 正常的인 內容物과 沈澱浮遊物이 있는 非正常的인 內容物을 UV-Visible Spectrophotometer로 吸光度曲線을 비교하였는 바 非正常的인 內容物은 正常的인 內容物보다 沈澱浮遊物에 의해 吸光度가 커짐을 알 수 있다.

2. 硝子 容器에서 알카리 湧出 實驗

硝子容器의 原料成分 (Table 3)에서 알카리 湧出實驗은 유리 容器의 알카리 시험법에 따라 實施되며 國內 3個社(K社, S社, D社) 및 日本容器(J社)를 임의로 選定하여 時間이 經過함에 따라 pH값의 變化與否를 測定하여 Table 5에 나타내었다.

여기에서 國產容器들은 日本容器에 比하여 pH값이 크게 상승되고 있었으며 특히 國產容器中 D社의 容器

Table 4. 原料配合比率 및 放置時日의 變化에 따른 沈澱浮遊物의 生成量

原料名	放置時日 含量(Wt.%)	0	3	6	9	12	15	香料	에탄올	精製水	可溶化劑	添加劑
香料 (Rose oxide N-5)	0.2	-	-	-	-	-	-	Variation	20.0%	73.625%	0.8%	表 1의 含量 을 添加함
	0.4	-	134	198	265	311	316					
	0.6	-	188	271	387	452	461					
에탄올(93%)	20.0	-	173	236	341	375	392	0.2%	Vari- ation	73.625%	0.8%	·
	30.0	-	88	125	192	211	230					
	40.0	-	16	25	38	43	45					
	60.0	-	14	19	36	38	40					
精製水	70.0	-	88	120	197	217	224	0.2%	20.0% Variation	0.8%	·	
	80.0	-	135	178	296	372	385					
	可溶化劑 (Poly oxyethylene lauryl ether)	0.3	-	178	247	375	401					416
0.5	-	71	106	190	212	243						
0.8	-	-	-	-	-	-						

Table 5. 容器에 内容物を 注入할 때 pH값(25℃, 恒温槽)

會社	PH/放置時日	PH/放置時日					
		0	5	10	15	20	25
國 産	K 社	4.9	5.0	5.3	5.4	5.4	5.5
	S 社	4.9	6.8	7.4	7.5	7.6	7.9
	D 社	4.9	8.2	8.9	9.1	9.4	9.6
日 産	J 社	4.9	5.1	5.2	5.2	5.3	5.4
容器에 内容物を 注入하지 않은 상태		4.9	5.0	5.1	5.2	5.2	5.2

Table 6. 카드뮴(Cd)의 溶出量(25℃, 恒温槽)

溶 制	카드뮴 안료(PPM)	溶出 時日			備 考
		1 Day	2 Day	3 Day	
精 製 水	Yellow	0.01	0.01	0.02	비교적 안정함
	Red	0.01	0.01	0.01	
40% 에탄올	Yellow	0.00	0.00	0.00	
	Red	0.01	0.01	0.02	
4% CH ₃ COOH	Yellow	0.03	0.06	0.06	초산에 溶出이 잘됨
	Red	0.05	0.08	0.08	

에서 매우 높은 알카리가 湧出됨을 알 수 있다.

그리고 内容物の pH값이 製造후 4.9에서 時間이 經過함에 따라 9.6까지 變化함을 알 수 있는데 最適原料 配合比率로 生産된 内容物の pH基準은 4.5~5.5로 이 는 製品의 安定도에 큰 문제점이 되고 있다.

3. 플라스틱 材質에서 有害成分溶出

熱硬化性 樹脂에는 尿素-포름알데히드 樹脂, 페놀-포름알데히드 樹脂, 멜라민-포름알데히드 樹脂가 있고 이중에 尿素-포름알데히드 樹脂는 縮合過程에서 成形溫度가 90~95℃로 他 樹脂에 비하여 낮으며 完全縮合되지 않는 遊推 포름알데히드가 溫度變化 또는 紫外線에 의해 内容物에 溶出되어 皮膚를 자극시켜 皮膚에 炎症을 일으키게 된다.

또한, 化粧品 容器는 外觀이 아름다워야 하는바 대부분 많은 量의 着色制를 添加制로 使用된다. 플라스틱 容器에 使用되는 着色制¹²⁾에는 染料에 金屬 Al, Pb, Zn, Cd 成分등을 化合物로 合成한 有機顔料를 使用하며 비교적 熱이나 紫外線等에도 安定하다.

그러나 이 着色制가 時間經過에 따라 Table 6과 같이 極少量이 内容物에 溶出될 경우 重金屬成分이 皮膚

에 影響을 미치게 된다.

IV. 結 論

本 研究은 알코올성化粧水の 安定도에 관한 内容으로 첫째 同 製品의 内容物에서 沈澱浮遊物生成, 둘째 硝子 容器에서 알카리 湧出, 셋째 플라스틱 容器에서 有害成分의 溶出에 關하여 結論을 내리면 다음과 같다.

1) 同 製品의 沈澱浮遊物生成은 原料成分의 配合比率關係로 香料, 에탄올, 精製水, 可溶化制의 含量을 變化시켜 時間經過에 따라 沈澱浮遊物의 量을 測定한 結果 香料, 精製水의 含量減少와 에탄올, 可溶化制의 含量을 增加할 경우 沈澱浮遊物의 量이 減少함을 알 수 있다.

그러나 本 實驗에서 製品의 品質的인 면과 原價的인 면을 考慮하여 可溶化制(Poly Oxyethylene Lauryl Ether)의 量을 0.8% 以上 添加하면 沈澱浮遊物이 없는 安定한 製品을 얻을 수 있다.

2) 本 製品에 使用하는 硝子 容器는 硝子 原料에서 湧出되는 알카리성이 内容物の pH에 影響을 주어 時

間이 經過함에 따라 增加現象을 보였으며 특히 國產 硝子容器(S社, D社)의 PH는 製品의PH 基準(4.5~5.5)보다 높았으며 이는 熱에 安定한 硝子 容器의 品質改善이 必要하다고 본다.

3) 同 製品에 使用되는 프라스틱 材質인 尿素-포름알데히드 樹脂는 縮合過程에서 成形溫度를 낮게 反應시킬 경우 縮合되지 않는 Monomer 狀態의 포름알데히드가 溶出되고 時間이 經過함에 따라 溫度變化 또는 紫外線等에 의해 材質에서 有害한 포름알데히드가 溶出되는 경우가 있어 100~150℃ 정도의 成形溫度로 완전히 縮, 重合하여 硬化시키는 것이 필요하다.

또한 프라스틱 材質에 사용되는 着色劑는 有害한 重金屬(Pb, Cd等)이 內容物에 溶出되지 않도록 熱에 安定한 有機 顏料를 選擇하여 使用해야만 한다.

文 獻

1. 池田鐵作, 化粧品學, p.270, (1964).
2. 尹能民, 溶劑, p.67, (1974).
3. CHoong Yul Joo, Analytical Chem., p.287, (1976).
4. 김강진, 定量分析, pp.87~88, (1994).
5. 김강진 外3人, Quantitative Chemical Analysis pp.141~142, (1994).
6. 金昌培 外 2人, 定量分析, pp.259~260, (1981).
7. 保社部, 化粧品 原料基準, (1979).
8. 廣田博, 化粧品을 爲한 油脂, 界面活性劑, pp.13~20, (1974).
9. 山口昌夫 外 6人, Daniel C Harris Drug Cosmeticsmaterials Hand book Nikkol Chemical Co. pp.192~193.
10. 石關忠一, Fragrance Journal, Vol. 1, pp.20~26, (1973).
11. 大韓藥社會, 大韓藥典, p.967, (1975).
12. 花田豊, 失作瑛其著; 着色劑 39.