

액화석유가스를 이용한 파우더 함유 화장품의 분사안정성에 관한 연구

박 찬 익* · 배 원 · † 김 화 용

*대구한의대학교 화장품공학과, 서울대학교 응용화학부/화학공정신기술연구소
(2003년 10월 16일 접수, 2003년 11월 25일 채택)

Study on the sprayability of the skincare product with powders using LPG as propellant

Chanik Park*, Won Bae and Hwayong Kim

*Department of Cosmetic Engineering, Daegu Haany University, 290
Yugok-Dong, Kyungsan, Kyungbuk, 712-715, Korea
School of Chemical Engineering and Institute of Chemical Processes,
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
(Received 16 October 2003 ; Accepted 25 November 2003)

요 약

고압가스나 액화석유가스를 분사제로 사용하는 화장품에서는 원액의 안정성 및 용기의 안정성 뿐만 아니라 원액이 완전히 소진될 때까지 분사가 이루어져야 하며 특히 내용물에 파우더나 고분자 물질이 함유되어있을 경우 노즐이 막히게 될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 액화석유가스를 분사제로 활용하는 화장품에 파우더가 함유되어있을 경우 분사안정성에 관해 제형 설계를 이용하여 노즐의 막힘 현상을 없애는 연구를 수행하였으며 또한 완전분사가 가능한지 여부를 실제 실험으로 확인하였다. 노즐의 막힘 현상을 없애기 위해서는 원액과 액화석유가스가 적어도 분사하는 시간동안은 균일하게 섞여있는 상태인 유화상태로 존재하여야 함을 알 수 있었으며 이러한 상태는 폴리올의 양 및 계면활성제의 양 등에 의해 결정되었다. 사용감 및 자극 등의 화장품적 특성을 고려할 때 계면활성제의 양을 조절함으로써 효과적으로 원액과 액화석유가스의 균일한 유화상태를 얻을 수 있었으며 이때 파우더가 가장 균일하게 분산되며 따라서 노즐의 막힘 현상이 최소화됨을 알 수 있었다.

Abstract - In the quality control of the aerosol skincare products containing powders, it is essential to guarantee that the contents in the bottle can be completely used without leakage or clogging of the nozzle. In this paper, the clogging caused by powder was investigated and the clogging can be effectively removed by emulsifying the contents containing powder with the LPG using a proper surfactant. And the spraying test shows that the contents in the bottle are completely propelled to outside by LPG when properly emulsified by POE(40) HCO.

Key words : Quality control, Clogging, Powder, LPG, Simulation

I. 서 론

에어졸은 물리화학적으로 '기체 중에 고체 또는 액체의 미립자가 분산하고 있는 콜로이드 상태'를 말한다. 최초로 개발된 살충제, 헤어스프레이가 본래 의미로서의 에어졸이지만 가스의 압력을 이용하여 내압 용기로부터 액 등을 토출하는 제품도 충칭하여 에어졸이라 부른다. 현재 에어졸 제품은 기능의 편리성으로 인해 화장품 제형에 널리 이용되고 있으며 그 예로서 냉감효과를 이용한 얼음이 어는 화장수[1], 머리 형태를 고정시켜 주는 무스나 젤 형태의 제품 등을 들 수 있으며 미스트 타입의 스킨 제품 등에도 이용되고 있다[1,2]. 미스트 타입의 스킨은 화장단계에서 스킨의 대응으로 사용되며 산뜻한 사용감과 수분 공급의 제형으로 이용된다. 현재 미스트 타입의 스킨 제형은 주로 화장수와 같이 점도가 낮은 액상 제형이 이용된다.

현재 화장품의 고기능화 현상에 따라 화장수에 사용감의 개선이나 기능성을 부여하기 위하여 파우더나 폴리머 등의 물질을 추가하는 경향이 증가하고 있다. 이중 파우더는 피지 흡착 등의 작용으로 인해 지성 피부를 갖는 이들을 위한 지성용 화장품에 많이 이용되며 파우더의 성상에 따른 사용감 변화에도 많은 기여를 한다. 특히 산화아연(ZnO)과 같은 파우더는 사용감 개선 뿐 아니라 자외선 차단 효과가 있어 화장품에서 많이 이용되고 있다. 이러한 파우더를 함유한 화장품을 일반 용기에 담을 경우에는 크게 문제될 소지가 없지만 에어졸 제품의 원액으로 사용한다면 노즐 등의 입구를 막히게 하는 현상(clogging) 등을 유발하여 제품에 큰 하자를 일으킬 수 있다. 한편 무스나 젤 에어졸 제품에 많이 사용되는 폴리머의 경우에는 에탄올에 분산성이 우수하여 큰 문제가 되지 않지만 일반 화장수에 분산된 수분산성 파우더의 경우 분사 안정성을 확보하는 것이 필요해진다.

에어졸에 사용되는 분사제(Propellant)로는 크게 압축가스와 액화가스의 두 가지로 나누어 볼 수 있다. 압축 가스(compressed gas)는 질소가스, 탄산가스 등의 상온, 저압 하에서는 액화되지 않는 가스를 말한다. 용기에 압축된 상태로 충전된 가스는 원액에 용해하지 않고 원액상부의 기상으로부터 압력을 가하는 작용을 한다. 액화가스와 비교하여 상용성, 반응성, 가

연성 등의 문제는 없으나 사용함에 따라서 용기내의 압력이 저하되기 때문에 화장품용 에어졸 설계에 있어 특수 밸브 및 버튼의 검토가 필요하다는 단점이 있다. 액화가스(liquefied gas)는 상온에서 기체로 존재하지만 압력을 가하면 용이하게 액화하는 가스로서 밀폐된 용기 내에서는 액체와 기체가 공존하기 때문에 안정한 압력이 얻어지는 장점이 있다[3,4].

이러한 성질을 갖는 액화 석유 가스를 화장품용 에어졸 제품에 이용할 때 일반적으로 고려해야 할 사항으로는 크게 캔의 부식, 안정성, 고온에서의 물리적 안전성(캔의 변형, 폭발 등의 방지), 원액인 화장수의 완전 분사를 가능하게 하는 것 등을 들 수 있다. 이중 캔의 부식 안전성은 액화 석유 가스보다는 원액의 성분이나 원액의 완전 분사 여부는 액화 석유 가스의 성질에 크게 의존한다. 따라서 액화 석유 가스의 물리적 성질(혼합물의 증기압, 액상의 밀도 등)에 대한 정확한 정보와 지식을 이용하여 제품의 안정성을 확보할 수 있고 제품 개발의 시간을 단축할 수 있다. 특히 화장품의 품질 관리(quality control) 측면에서는 이러한 안전성과 관련된 부분과 아울러 에어졸 용기 내에 들어있는 원액이 완전히 분사되는지 여부도 매우 중요하다.

따라서 본 논문에서는 산화아연을 함유하는 화장수의 분사 안정성에 관해 유화 시스템 설계를 이용하여 노즐의 막힘 현상을 없애는 연구를 수행하였으며 이를 통한 원액의 완전 분사가 가능한지 여부를 실험으로 확인하였다.

II. 실험

1. 원액의 제조 및 액화석유가스의 충전

파우더를 함유한 화장수는 일정시간이상 정체시 수상(water phase)과 파우더 상의 두 층으로 나누어진다. 본 실험에서는 화장품에서 주로 사용하는 수분산성 파우더 가운데 자외선 차단효과가 우수하고 피부자극성이 약한 파우더인 산화 아연(ZnO)을 이용하였다. 산화 아연은 선진화학(Korea)에서 만든 상품명 SUNZNO를 사용했으며 1차 입자의 크기는 300nm 이하이며 2차 입자의 크기는 2 μ m 이하이다[5]. 실험을 위한 화장수 원액의 처방은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Skincare formulation(wt%).

| Ingredients | #1 | #2 | #3 | #4 |
|------------------|--------|--------|--------|--------|
| Ethanol(95%) | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| POE(40) HCO | - | 1.0 | - | - |
| Emalex OD 16 | - | - | 1.0 | - |
| Emalex OD 25jj | - | - | - | 1.0 |
| Propyl paraben | q.s. | q.s. | q.s. | q.s. |
| Fragrance | q.s. | q.s. | q.s. | q.s. |
| D. I. water | to 100 | to 100 | to 100 | to 100 |
| Glycerin | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| Propylene glycol | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |

(q.s. : quantum sufficit)

Table.1 에서 polyoxyethylene (40 moles) hydrogenated castor oil(이하 POE(40) HCO, Nikkol), Emalex OD 16(Nihon emulsion, Japan), Emalex OD 25jj(Nihon emulsion, Japan) 는 계면활성제로서 사용하였으며 향 (fragrance)을 가용화시키는 역할을 수행한다 [6]. 한편 Table 2.에 나타난 가용화제 중에서 Emalex NP 12(Nihon emulsion, Japan)는 환경호르몬과 관련된 규제에 의해 현재 화장품에서의 사용이 배제되어 본 실험에서는 제외하였다.

Table 2. HLB values of various solubilizer[7,8].

| Solubilizer | HLB value |
|----------------|-----------|
| POE(40) HCO | 12.5 |
| Emalex OD 16 | 12 |
| Emalex OD 25jj | 13 |
| Emalex NP 12 | 14 |

Glycerin(LG화학)과 propylene glycol(SK 주식회사)은 보습효과를 목적으로 사용한 폴리올의 일종이다. Ethanol(대한주정)은 POE(40) HCO를 용해시키는 동시에 향을 가용화 시키기 위해 사용되었으며 propyl paraben(Inolex, 미국)은 방부제로서 사용되었다. 정제수는 Milli Q Plus system을 이용하여 정제한 물을 사용하였으며 물의 계면장력은 71.9 mN/m로서 문헌치와 일치하였다 [9].

이 성분들을 이용한 원액의 제조 방법은 참고문헌 1)과 동일하다. 우선 정제된 물과 glycerin, propylene glycol 등을 40℃에서 혼합 용해시킨 후 여기에 POE(40) HCO와 ethanol, propyl paraben 등을 균일하게 용해시킨 액을 첨가한 후 10분간 다시 균일하게 섞어준다. 이후에 28℃까지 냉각시키고 프레서 테스트 보틀(pressure test bottle)에 넣은 후 원액 대 액화석유가스(LPG)의 무게비를 1 : 2로 충전하였다. 사용한 가스의 조성은 Table 3.과 같다.

Table 3. Composition of LPG used in this experiments in wt%.

| LPG | Contents |
|------------|----------|
| propane | 3 |
| iso-butane | 37 |
| n-butane | 60 |

2. 원액 분사 실험

Table.1에 나타난 원액 처방 중에서 계면활성제로서 Fig. 1.에 나타난 POE(40) HCO를 사용한 원액 처방을 이용하여 원액의 완전 분사 실험을 수행하였으며 원액 대 액화석유가스(LPG)의 무게비를 1 : 2 로 충전하였다.

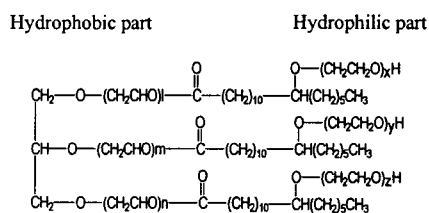


Fig. 1. Polyoxyethylene hydrogenated castor oil.

액화석유가스를 충전한 후 아래 위로 서너 차례 흔들어 균일한 상을 만든 후 5 - 10초간 분사하면서 그 상태를 체크하였으며 일정한 온도를 유지하기 위해 25℃항온실에 보관하면서 테스트를 진행하였다.

본 실험에서는 싱가포르 Precision valve co.에서 제조한 밸브를 사용하였으며 밸브의 구성요소인 액츄에이터(actuator)는 오리피스(orifice)가 0.47mm(= 0.018 inch)이며 외부 제

질이 PP로 이루어져있으며 스템(stem) 부분은 오리피스가 0.41mm(= 0.016 inch)였다. 튜브의 길이는 용기 바닥에 닿을 정도의 길이로 조절했으며 크리핑 디멘션(crimping dimension)은 높이가 5.0 ± 0.1 mm이며 지름은 27.0 ± 0.1 mm이다.

III. 결과 및 토론

1. 계면활성제가 미치는 영향

원액의 제조시 계면활성제는 1)초기 원액의 균일한 제조 및 2)액화 석유가스와의 혼합시 일정시간 동안 균일한 상을 유지시켜 주는 역할을 수행한다[1]. 즉 초기 원액의 제조시 물에 녹지 않는 성분인 유용성 향 등을 균일하게 분산시키기 위해 사용한다[1,10,11].

화장수 원액과 액화석유가스를 충전한 테스트 보틀을 서너차례 상하로 흔들면 계면활성제를 넣은 경우 원액과 액화석유가스의 액상이 Fig. 2.에서와 같이 섞이게 되어 백탁 현상이 나타나며 유화물이 생성된다[12].

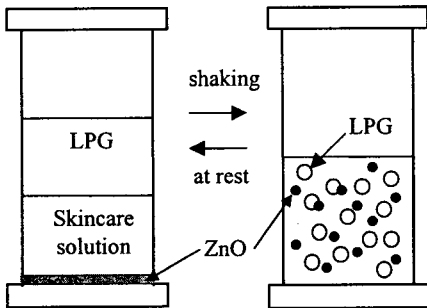
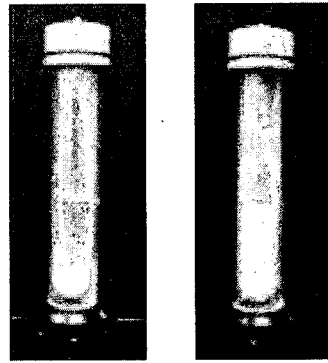


Fig. 2. Schematic diagram of emulsification process.

이 유화물은 시간의 경과와 함께 분리되며 원액 내의 계면활성제 및 폴리올 농도에 따라 분리되는 시간이 달라지게 된다. 그리고 Fig. 3. a)에서와 같이 계면활성제를 넣지 않은 경우 원액과 액화석유가스의 액상이 곧바로 두 층으로 분리되어 있음을 알 수 있으며 원액상의 경우 파우더는 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있다. 그러나 시간의 경과와 함께 이 원액층은 Fig. 2. 에서와 같이 파우더가 가라앉아 두 층으로 나누어지게 된다.

Table 1.의 처방으로 만들어진 네가지 원액을 충전한 네개의 테스트 보틀을 각각 분사할 경우 계면활성제를 넣지 않은 보틀의 경우 몇 차례 분사 후부터 노즐 입구가 막히게 되어 분사가 이루어지지 않는 현상이 발생했다. 계면활성제를 함유한 나머지 세 개의 보틀에서는 막힘 현상이 적었다. 계면활성제를 넣은 경우와 계면활성제를 넣지 않은 경우 각 보틀을 수차례 흔든 후 10초 가량 방치해두면 Fig. 3.에서와 같은 현상이 나타난다.



a) without surfactant and
b) with surfactant.
Fig. 3. Preparation procedure of skincare solution

분사될 때 Fig. 3. a)에서와 같이 액화석유가스와 원액이 분리될 경우 밀도차에 의해 비중이 큰 원액이 먼저 분사가 되며 이때 원액 내부에서 밀도차에 의해 서서히 밀도가 큰 파우더가 가라앉기 시작한다. 따라서 분사될 때 아래 부분에 위치한 튜브 근처에서는 파우더의 농도가 상대적으로 커지게 되어 오리피스가 약 0.4 mm 인 밸브가 막히게 되는 현상이 나타나며 이러한 막힘 현상(clogging)은 화장품의 품질에 치명적인 손상을 주게 된다. 따라서 이러한 막힘 현상을 줄이기 위해서는 원액이 액화석유가스와 가능한 한 균일한 유화상태를 이루도록 유도하여 원액이 분사되는 시간동안 파우더의 농도가 균일하게 유지되도록 할 필요가 있다. 이러한 유화상태를 지속시켜주는 요소로는 계면활성제의 양과 폴리올의 양을 들 수 있

으며 이 논문에서는 적은 양으로도 이러한 유화상태를 지속시켜줄 수 있는 계면활성제의 사용에 초점을 맞추었다. 즉 계면활성제를 사용할 경우 유화상태를 원하는 만큼 지속시킬 수 있으나 계면활성제의 양을 증가시키면 피부 자극이 증가하는 문제가 발생할 수 있으므로 제품을 사용하는 시간인 5-10 초 정도 유화상태를 지속시켜줄 정도의 양을 사용하면 되기 때문이다[1]. 아울러 폴리올의 양을 증가시켜도 유화상태를 지속시키는데 도움을 줄 수 있으나 파우더를 함유한 화장수는 주로 지성용 제품으로 개발되므로 화장품이 갖추어야할 요건인 사용감에 나쁜 영향을 줄 수 있다. 따라서 화장품에서는 얼음을 열게 하거나 보습 효과를 증대시키는 등의 특수 목적이 없는 한 일반적으로 그 보습제의 사용량이 제형별로 제한된다.

한편 계면활성제를 사용한 세 개의 보틀중에서 POE(40) HCO를 제외한 나머지 두개 보틀에서는 분사시 다량의 기포가 발생하여 추가 분사를 할 때 분사량이 줄어드는 현상이 발생하여 분사 시간이 길어질 경우 화장수 원액의 분사량이 줄어드는 현상이 발생하게되어 결과적으로 분사 안정성에 나쁜 영향을 미침을 알 수 있었다.

따라서 세가지 계면활성제 중에서 가장 우수한 분사능을 보인 POE(40) HCO의 함량에 따른 원액과 액화 석유가스의 분리 시간을 측정하기 위해 원액과 추진제인 액화 석유가스를 투명 내압 용기에 넣고 아래위로 두 상이 섞이도록 여러 차례 흔든 후 원액과 액화 석유가스가 분리되는 시간을 측정한 결과 POE(40) HCO의 양이 0.5 wt%이하일 경우 5초 미만의 분리 시간이 나타났으며 POE(40) HCO의 양이 1.5wt% 이상일 경우 20초 이상의 분리 시간을 나타내었다. 이렇게 흔든 후 원액을 분사하는 시간을 측정한 결과 평균분사시간이 10초 이하이어서 원액에 사용한 계면활성제의 양을 1.0wt%로 결정하였다[1,13].

2. 원액의 분사 과정

적절한 계면활성제를 이용하여 파우더에 의한 막힘 현상이 없어진 것을 확인하기 위해서는 용기 속에 있는 원액이 완전히 분사될 수 있는지 여부를 확인하면 된다. 막힘 현상이 없을 경우 기상에 존재하는 액화석유가스의 양은 액상으로 존재하는 액화석유가스 양에 비해 매우 작으므로 원액의 완전분사를 추정할 수 있

기 때문이다. 따라서 분사할 때 파우더가 균일한 농도로 유지되면 막힘 현상이 발생하지 않기 때문에 모든 원액이 분사될 것이라는 가정하에 분사 실험을 수행하였다. 분사실험 결과인 액화석유가스와 원액이 분사되는 과정을 Fig. 4. 에 나타내었다. 원액과 액화 석유 가스는 균일한 상태로 존재하였으며 분사 후 항온 조건 하에서 방치하면 다시 분리되는 현상이 나타났다. 그러나 사용하기 전에 수 차례 용기를 흔들면 다시 Fig. 4. 에서와 같은 균일한 상태로 섞이게 되므로 본 제품과 같이 파우더를 함유한 제품의 경우 사용 전 용기를 흔들어 사용하도록 유도하는 것은 매우 중요한 일이다.

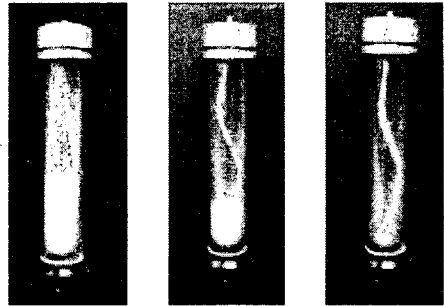


Fig. 4. Complete usage of skincare solution.

IV. 결론

파우더를 함유한 화장수 원액을 에어졸 제품으로 이용하기 위한 실험에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 원액에 파우더를 함유할 경우 파우더가 뭉치지 않도록 적절한 계면활성제를 선택하여, 액화석유가스와 원액이 균일하게 섞여있는 상태를 유지할 수 있도록 처방해야 한다.
- 2) 계면활성제는 액화석유가스와 원액의 유화상태 및 분사시 원액의 분출 형태를 종합적으로 판단하여 결정하여야 한다.
- 3) 분사제로서 액화석유가스를 사용할 경우 완전 분사가 가능하므로 올바른 사용법 유도를 통해 분사와 관련된 제품 하자를 줄일 수 있다.

감사의 글

본 연구는 교육인적자원부 BK21 사업의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] 박찬익, 배원, 김화용, “액화석유가스를 이용한 냉각 화장품 개발”, *한국가스학회지*, in print, (2003)
- [2] 이원경, *모발미용학*, 청구문화사, (1998)
- [3] *가스용어사전*, 한국가스안전공사, (1999)
- [4] J. M. Smith, H. C. Van Ness, M. M. Abbott, *Chemical Engineering Thermodynamics*, Mc Graw Hill, (2001)
- [5] <http://www.sunjinchem.co.kr/>
- [6] Sydney Ross, Ian Douglas Morrison, *Colloidal Systems and Interfaces*, Wiley, New York, USA, (1988)
- [7] <http://www.nikkol.co.jp/>
- [8] <http://www.nihon-emulsion.co.jp/>
- [9] Timmermans, J., *Physicochemical Constants of Pure Organic Compounds*, Elsevier, New York, USA, (1950)
- [10] 하병조, *화장품학*, 수문사, (1999)
- [11] S. D. Christian, J. F. Scamehorn, *Solubilization in Surfactant Aggregates, Vol. 55, Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, New York, USA, (1995)
- [12] Clarence A. Miller, P. Neogi, *Interfacial Phenomena Equilibrium and Dynamic Effects*, Marcel Dekker, New York, USA, (1985)
- [13] J. Sjöblom, *Emulsion and Emulsion Stability, Vol. 61, Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, New York, USA, (1996)