

## Solubility parameter를 이용한 다층 클렌징 오일에 관한 연구

박찬익\* · 김보애 · 양재찬†

대구한의대학교 화장품약리학과\*, LG생활건강 화장품연구소†  
(2009년 5월 28일 접수 ; 2009년 9월 22일 채택)

### Study of Multi-layer Cleansing Oil Using Solubility Parameter

Chan-Ik Park\* · Bo-Ae Kim · Jae-Chan Yang†

\*Department of Cosmeceutical Science, Daegu Hanny University, 290 Yugok-dong,  
Gyeongsan-si, Gyeongsangbuk-do 712-230, Korea

†LG Household & Health Care, 84 Jang-dong Yusung-gu, Daejeon 305-353, Korea  
(Received May 28, 2009 ; Accepted September 22, 2009)

**Abstract :** The purpose of this study is to develop a method to evaluate solubility parameter interactions of cosmetic ingredients in formulations. This experimentation relates to the fabrication of new multi-layer cleansing oil which can remove make-up products such as lipstick, foundation, mascara, eye shadow, etc., and also can wash away dirt and sebum from the skin just in one stage process. Solubility parameter and specific gravity of various cosmetic ingredients are measured to explain the cleanliness of interface, detergency of make-up cosmetics on the skin surface. The results suggest that it is possible for cosmetic chemists to use solubility parameter of cosmetic materials for fabrication of new formulation of 3-layer cleansing oil.

**Keywords :** multi-layer cleansing oil, solubility parameter (S.P.), specific gravity, HLB, surfactant

### 1. 서 론

세안제는 화장의 첫 단계에서 사용되는 제품으로서 과잉 피지, 오래된 각질, 먼지, 오염, 메이크업 잔유물 등을 제거할 목적으로 사용된다. 과잉의 피지, 노폐물, 오염물질 등이 피부에 오래 존재하게 되면 이들이 산패되거나 미생물이 서식하게 되어 피부에 나쁜 영향을 미치기 때

문에 이들을 효과적으로 제거하는 것이 피부에 있어서 매우 중요하다[1]. 메이크업은 미적으로 외모를 개선시켜주는 하지만 색조화장품은 피부 표면에 부착되어 피부자체 생리기능으로 분비되는 땀, 피지, 각질, 노폐물 등과 어우러져 피부가 더러워진다. 특히 립스틱, 파운데이션 등 대부분의 메이크업화장품에 지방성분이 첨가되며 이는 시간이 지나면 냄새가 나고 변색이 되어 산화반응이 빨리 진행되어 피부표면에 과산화물이 생성된다. 또한 색조화장품에 다량

†교신저자 (e-mail : jcyang@lgcare.co.kr)

포함되는 안료 및 색소도 피부에 좋지 않은 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다[2]. 이러한 더러움은 피부의 정상적인 분비작용과 신진대사 등의 생리기능을 방해하여 여드름, 피부노화, 색소이상 등의 문제를 야기 시킨다[3]. 이러한 요인들이 건강한 피부에 영향을 미치므로 효율적 피부 관리를 위하여 각 단계별 세분화되고 전문화 된 제품 개발이 요구된다.

최근 여성들의 여가활동 및 사회활동 증가로 화장뿐만 아니라 다양한 패턴의 메이크업 화장을 하는 여성들이 점점 늘어나고 있다[4]. 이에 따라 신속하고 깨끗한 클렌징에 대한 요구가 증가하고 있다. 실제로 화장을 깨끗이 지워내지 않으면 피부 모공 속에 잔존해 있는 노폐물 등으로 피부질환 등을 유발할 수 있다. 이전부터 메이크업을 제거하는 데는 주로 에멀전 타입의 크림이나 로션 또는 폼, 젤, 워터 등이 주로 사용되어지고 있다[5]. 그러나 이러한 크림이나 로션의 경우 보통 30~40%의 오일을 함유한 에멀전 제형으로 피부 퍼짐성이 좋지 않아 오랫동안 문질러야 전상이 되어 유성의 메이크업들을 녹여내어 제거할 수 있으며 대부분이 사용 후에 티슈 등으로 닦아내야하는 불편함이 있다. 이 과정에서 피부 내 지질성분까지 모두 녹여내어 세안 후에 피부가 당기거나 건조해지는 현상이 나타나며, 피부자극이나 2차오염 등이 유발될 수 있다. 물로 헹궈낼 수 있는 크림이나 로션이 있으나 이것은 친수성 계면활성제 함량이 높아 메이크업 제거력이 떨어지는 단점이 있다. 또한 기존의 오일타입의 메이크업 제거 화장료의 경우 피가용화물이 가용화되는 양에 따라 행굼성 및 온도안정성이 좌우되었다. 낮은 HLB의 계면활성제를 사용하면 피가용화물의 가용화 없이도 투명하고 안정한 제품을 얻을 수 있으나 이 경우 계면활성제의 소수성이 클에 따라 행굼성이 떨어지며, 높은 HLB의 계면활성제를 사용하면 행굼성을 높일 수 있으나 상이 흐려지거나 고온에서 분리나 전상이 되는 단점이 있다. 최근 클렌징 후 물로 바로 씻어낼 수 있는 클렌징 오일 (cleansing oil)이 간편성의 장점이 있어 클렌징 시장에서 비중이 점점 증가하고 있다[6-7]. 그러나 시중에 판매되는 2상(2-phase) 클렌징 오일은 눈과 입술화장과 같은 포인트 메이크업 제거에 비중을 둬으로써

베이스 메이크업은 별도로 제거해야하는 불편함이 있다. 그러므로 베이스 메이크업 및 포인트 메이크업을 동시에 효과적으로 제거하는 클렌징 오일의 필요성이 요구된다.

본 연구는 유성성분의 메이크업을 피부에 유해한 부작용을 남기지 않고 물로 헹구어내어 용이하게 제거할 수 있는 메이크업 제거용 화장료 조성물의 새로운 처방 개발을 목표로 한다. 서로 다른 특성을 나타내는 물질을 혼합한 후 분리가 되도록 하는 기술로 종래 제품의 경우에는 물과 기름의 분리 특성을 이용한 2상(2-phase)의 개발이 많이 이루어져 왔으며 그 대부분은 포인트 메이크업 리무버 또는 헤어스프레이 등으로 개발된 것이다. 기존의 2상(2-phase)과는 달리 구성 성분들의 비중 및 solubility parameter (S.P.)를 근거로 계면활성제, 오일, 물, 폴리올의 다양한 농도의 설정에 따른 3층(3-phase) 구성 다층 제형을 개발하였다. 실제 화장품에 사용되는 다양한 성분들은 다층 제형의 각 층을 이루는 기본적인 요소로 작용하는 비중 (Specific gravity)과 수성성분들의 혼합 및 명확한 층 분리에 관여하는 중요한 요소로써 S.P.를 고려해야하며 그 대표적인 예는 Table 1과 같다[8-10]. 또한 이러한 고유 특성을 이용하여 상의 분리 및 상의 위치 변화가 가능하며 S.P.는 분자량과 기화열에 영향을 받으므로 아래와 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\delta = (\Delta E_v / V)^{1/2}$$

$$\begin{aligned} \delta &= \text{Solubility parameter} \\ V &= \text{molecular weight/density} \\ \Delta E_v &= \text{heat of vaporization} \end{aligned}$$

그 결과 구성 성분들의 비중 및 S.P.에 따라 층의 분리 양상이 다르게 나타났으며 액/액 계면의 불순물은 S.P.를 적절하게 조절함으로써 제거가 가능하였으며 층 사이의 계면(interface)이 선명하고 깨끗하게 오염 없이 형성되는 처방을 획득할 수 있었다. 제형 안정성과 클렌징 후 Wash-off 기능을 고려하여 최적의 계면활성제로 Polysorbate 80이 적합하였으며 시판제품과 클렌징 효과 평가 비교결과 우위의 결과를 나타내었다.

Table 1. Specific Gravity and Solubility Parameter of Some Cosmetics Materials

ICID Name	Specific gravity	Solubility parameter
Squalane	0.81	6.03
Isononyl Isononanoate	0.85	-
Octyldodecanol	0.84	8.92
Cyclomethicone (D5)	0.95	5.77
Castor oil	0.95	8.90
Polysorbate 80	1.08	10.50
Glycerin	1.25	16.26
Propylene Glycol	1.04	14.00
Ethanol	0.81	12.55
Water	1.00	23.40

## 2. 실험

### 2.1. 시약

실험에 사용된 시료는 squalane (Kishimoto, Japan), castor oil (Itoh oil chemicals, Japan), octyldodecanol (Cognis, Germany), isononyl isononanoate (Nisshin oillio fine chemicals, Japan), glycerin (LG Chem, Korea) propylene glycol (SK, Korea), polysorbate 80 (Uniqema, England), PEG-7 glyceryl cocoate (Cognis, Germany), sorbeth-30 tetraoleate (Uniqema, USA), ethanol (Korea Alcohol Industrial Co, Ltd., Korea), D.I. water를 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

### 2.2. 시료의 제조

오일, 폴리올 및 계면활성제의 비중, solubility parameter를 고려하여 실온에서 AGI-Mixer (Tokushu kika, Japan)를 사용하여 500rpm으로 3분간 균일하게 혼합한 뒤 1일 이상 경과 후 분리 및 계면상태를 평가하였다.

### 2.3. 클렌징 효과 평가

피시험자의 하박부위에 2cm×3cm의 영역을 설정하여 오염물질로 립라이너 (lip liner)를 0.5 mg/cm<sup>2</sup>으로 도포하고 상온에서 15분간 건조한 뒤 만능시험기(Vitrodyne, V1000, Chatillon, U.S.A) 원통형 probe에 퍼프를 부착하고 시판 제품 과 본 연구의 3층 클렌징 오일 시료를 각

각 1ml 적용하여 3.0cm/sec의 일정한 속도로 3회 마찰 왕복하여 닦아낸 후 상온의 흐르는 물 아래 세정부위를 위치하고 동일한 힘을 사용하여 손으로 가볍게 3회 문지르고 티슈를 시험부위에 놓고 티슈위에 20g 추를 5초간 올려놓아 물기를 가볍게 없앤 후 티슈를 제거하고 색차계로 세정력 수준을 수치화 하였다 [11].

## 3. 결과 및 고찰

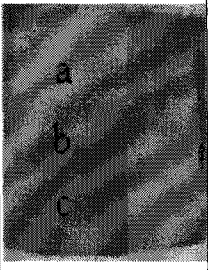

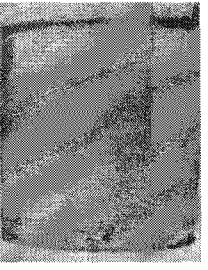
### 3.1. 기본 제형

먼저 다층 제형이 가능한 몇 가지 오일로 기본적인 3층 클렌징 오일을 제조하였다. 그 결과 S.P.가 7정도이며 비중이 낮은 오일이 최상층을 이루며 S.P.가 10 정도인 계면활성제가 중간층을, 그리고 비중이 크고 S.P.가 높은 폴리올이 최하층으로 구성되었으며 제형의 조성 및 결과는 Table 2와 같다.

### 3.2. 폴리올의 영향

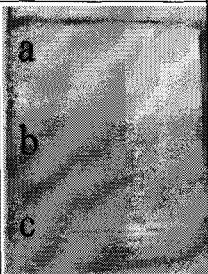
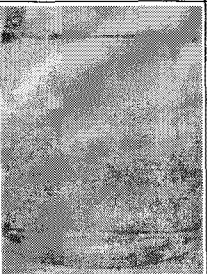
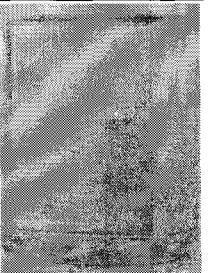
Glycerin과 Propylene glycol을 다양한 농도로 적용하여 층의 변화를 관찰하였다. 그 결과 Glycerin 보가 S.P.가 낮은 Propylene glycol은 유화제 층으로 배분되어 단일층을 형성하였으며 Propylene glycol 양이 증가하면 하층의 S.P.가 감소되면서 계면활성제 층으로 배분되어 한 층으로 섞이는 것을 확인할 수 있었다. 제형의 조성 및 결과는 Table 3과 같다.

Table 2. Formation of Multi-layer Containing Various Oils (w/w %)

ICID Name	A	B	C
Squalane	17.5	17.5	17.5
Isononyl Isononanoate	17.5	-	-
Octyldodecanol	-	17.5	-
Castor oil	-	-	17.5
Polysorbate 80	25.0	25.0	25.0
Glycerin	30.0	30.0	30.0
Ethanol	10.0	10.0	10.0
Results			

a: oil layer, b: surfactant layer, c: polyol layer.

Table 3. Formation of Multi-layer Containing Glycerin and Propylene Glycol of Various Concentration (w/w %)

ICID Name	D	E	F
Squalane	17.5	17.5	17.5
Isononyl Isononanoate	17.5	17.5	17.5
Polysorbate 80	25.0	25.0	25.0
Glycerin	30.0	-	15.0
Propylene Glycol	-	30.0	15.0
Ethanol	10.0	10.0	10.0
Results			

### 3.3. 에탄올과 물의 영향


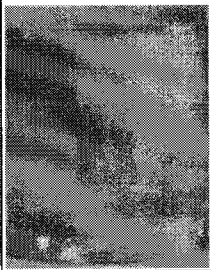
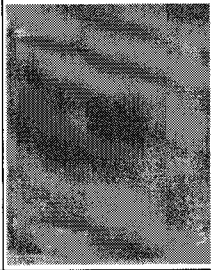
다층 제형 제품의 품질 수준을 높이기 위해서는 액/액 계면 (interface)이 깨끗한 층을 이루는 것이 관건이며 Figure 1과 같이 계면 사이에 불순물이 존재할 경우 상품으로써의 가치가 떨어지게 된다. 본 실험은 하층의 S.P를 최

적화 시켜 적절하게 조절함으로써 액/액 계면의 불순물제거가 가능하였으며 층 사이의 계면 (interface)이 선명하고 깨끗하게 오염 없이 형성되는 적정농도를 밝혀내었다. 제형의 조성 및 결과는 Table 4와 같다.

Table 4. Influence of Adding Ethanol and Water of Various Concentration to Multi-Layer (w/w %)

ICID Name	G	H	I
Squalane	17.5	17.5	17.5
Isononyl Isononanoate	17.5	17.5	17.5
Polysorbate 80	25.0	25.0	25.0
Glycerin	30.0	30.0	30.0
Ethanol	7.0	5.0	3.0
Water	3.0	5.0	7.0

Results			

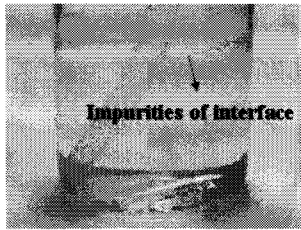


Figure 1. Impurities of interface.

3.4. 계면활성제의 선택

물과 쉽게 유화되어 워시블 (washable)이 가능하며 상온에서 액상을 유지하는 다층 제형을 만들기 위해서는 HLB (Hydrophilic lipophilic balance)가 높은 계면활성제를 검토하여야 하여야 한다[12-13]. Polysorbate 80, PEG-7 glyceryl cocoate, sorbeth-30 tetraoleate의 phase diagram은 Figure 2와 같이 표현할 수 있다. 제형 안정성과 클렌징 후 씻어내는 (wash-off) 기능을 고려하여 최적의 계면활성제로 polysorbate 80이 가장 좋은 결과를 나타내었으며 이와 소량의 PEG-7 glyceryl cocoate가 혼합되는 영역에서 안정한 3층 오일이 형성되었다. 제형의 조성 및 결과는 Table 5와 같다.

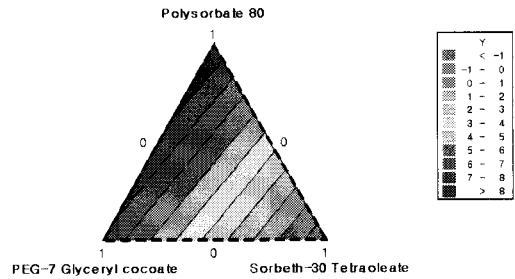


Figure 2. Phase diagram of polysorbate 80 / PEG-7 glyceryl cocoate / sorbeth-30 tetraoleate.

3.5. 3층 클렌징 오일의 제조

최적의 3층 클렌징 오일의 제조를 위해서 위의 실험결과들을 종합해본 결과 Table 6의 조성이 가장 적합하다는 결론을 얻을 수 있었다. 상층은 오일층, 중간은 유화제층, 하층은 폴리에틸렌옥사이드 성분들의 비중 및 S.P.등의 특성치를 조절하여 선명하고 깨끗한 3층 클렌징 오일을 제조할 수 있었으며 Figure 3에서 혼합전과 혼합후의 뚜렷한 차이를 관찰할 수 있다.

Table 5. Formation of Multi-Layer Containing Various Surfactants (w/w %)


ICID Name	J	K	L
Squalane	17.5	17.5	17.5
Isononyl isononanoate	17.5	17.5	17.5
Polysorbate 80	12.5	4.2	-
PEG-7 Glyceryl cocoate	12.5	16.6	-
Sorbeth-30 tetraoleate	-	4.2	25.0
Glycerin	30.0	30.0	30.0
Ethanol	10.0	10.0	10.0
Results			

Table 6. Optimum Formation of Multi-Layer Cleansing Oil

ICID Name	w/w (%)
Squalane	17.5
Isononyl Isononanoate	17.5
Polysorbate 80	25.0
Glycerin	30.0
Ethanol	7.0
Water	3.0

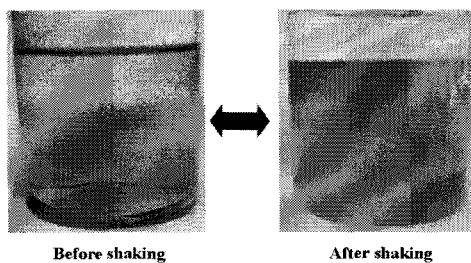
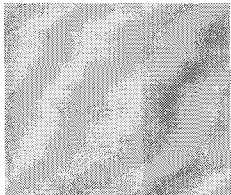
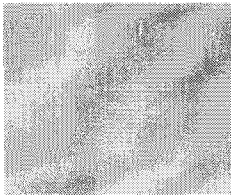


Figure 3. 3-layer cleansing oil of before shaking and after shaking.

Table 7. Comparison of Cleansing Efficacy (%) for Multi-layer Cleansing Oil

Sample	A	B
Elimination Ratio (%)	96.7±1.7	95.3±1.9
Comparison of Image After Cleansing		
$\Delta L$	65.17	67.29

※A:3-layer Cleansing oil of a goods on the market, B:3-layer Cleansing oil of this study

### 3.6. 클렌징 효과 비교

시판제품과 인체 피부 (*in vivo*)로 클렌징 효과를 비교 평가한 결과 두 시료 모두 95% 이상의 높은 세정력을 보였으며 본 연구의 클렌징 오일이 시판제품과 비교 시 동등이상의 세정력을 나타내었다 ( $p < 0.1$ ).

## 4. 결론

본 연구는 다층 클렌징 오일의 조성을 위해 기존의 2상 (2-phase)과는 달리 화장품 조성물의 비중(Specific gravity)과 명확한 층 분리에 관여하는 중요한 요소로써 solubility parameter (S.P.)를 고려하여 상품화 가치가 높은 3층 클렌징 오일의 최적 처방을 결정하였다. 다층 제형이 가능한 몇 가지 오일을 적용해본 결과 S.P.가 7정도이며 비중이 낮은 오일이 최상층을 이루며 S.P.가 10 정도인 계면활성제가 중간층을, 그리고 비중이 크고 S.P.가 높은 폴리에틸렌 옥사이드가 최하층이 되었다. 폴리에틸렌 옥사이드 중에 glycerin 보다 S.P.가 낮은 propylene glycol은 유화제 층으로 배분되어 단일층을 형성하였으며 propylene glycol 양이 증가하면 하층의 S.P.가 감소되면서 계면활성제 층으로 배분되어 한 층으로 섞이는 것을 확인할 수 있었으며 하층의 S.P.를 최적화 시켜 적절하게 조절함으로써 액/액 계면의 오염 없이 형성되는 적정농도를 밝혀내었다. Polysorbate 80, PEG-7 glyceryl cocoate, sorbeth-30 tetraoleate와 같이 HLB (hydrophilic lipophilic balance)가 높은 계면활성제를 적용함으로써 제형의 안정성을 높였으며 클렌징 후 씻어내는 (wash-off) 기능을 고려하여 적합한 계면활성제로써 polysorbate 80이 가장 좋은 효과를 나타내었다. 또한 소량의 PEG-7 glyceryl cocoate가 혼합되는 영역에서 안정한 3층 오일이 형성되었다. 이어 시판제품과 *in vivo*로 클렌징 효과를 비교 평가한 결과 본 연구의 클렌징 오일이 시판제품과 비교하여 동등이상의 세정력을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구와 관련하여 기존의 물과 기름의 두 층 분리에 대한 실험과 연구가 계속 진행되어 왔으나 3상으로 분리가 되는 제품의 연구는 거의 이루어지지 않았다. 하지만 이번 연구 결과는 3상뿐만 아니라 그 이상의 변화도 가능하리라 예상되며 또한 상의 분리에 있어서

방법을 달리 한다면 각각의 상을 이루고 있는 특성에 따라서 위치의 변화도 고려할 수 있을 것이라 판단된다.

## 참고문헌

1. 강윤석, 화장품·생활건강용품 과학1, p.68, 신평출판사, 서울 (2008).
2. 이회경, 김재연, 김태진, 강수정, 이재영, 원성호, 김남기, 김철결, 고창웅, 화장품부작용의 대응방안, *한국EHS평가학회지*, 1(1), 101 (2003).
3. 김춘자, 피부미용학, p.115, 훈민사, 서울 (2003).
4. 심미자, 김금희, 전문직 여성의 피부관리 및 화장유형에 관한 연구, *한국인체예술학회지*, 4(2), 211 (2003).
5. 김종업, 세안에 대한 연령별 인지도 조사연구, *대한피부미용학회지*, 5(2), 15 (2007).
6. K. Watanabe, M. Masuda, K. Nakamura, T. Inaba, A. Noda, T. Yanagida and T. Yanaki, A new makeup remover prepared with a system comprising dual continuous channels (bicontinuous phase) of silicone oil and water, *IFSCC Magazine*, 7(4), 143 (2005).
7. Tsuda, H., Market and technical trend of cleansing oils, *International Journal of Cosmetic Sci.*, 27(4), 251 (2005).
8. Jhon Burke, Solubility parameters: Theory and application, *A/C book*, 3, 13-58 (1984).
9. C. D. Vaughan, Using solubility parameters in cosmetics formulation, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 36, 319 (1985).
10. C. D. Vaughan, Solubility Parameters for Characterizing New Raw Materials, *C&T*, p.57, 108, (1993).
11. David H. Pashley, Kelli A. Agee, Ricardo M. Carvalho, Kwang-Won Lee, Franklin R. Tay, Terry E. Callison, Effects of water and water-free polar solvents on the tensile properties of demineralized dentin, *Dental Materials*, 19(5), 347 (2003).

12. Hee-Jung Yang, Jae-Hyun Kim, Wan-Goo Cho, Soo-Nam Park, The Stability of Emulsions Formed by Phase Inversion with Variation of HLB of Surfactant, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **26(2)**, 117 (2009).
13. W. C. Giffin, Classification of Surface Active Agents by HLB, *J. Cosmet. Chem.*, **1**, 311 (1949).