

직쇄 파라핀 왁스와 분지 왁스 사용에 따른 오일-왁스 겔에 미치는 왁스구조와 광택에 미치는 영향 연구

최기환[†] · 손홍하 · 이상민

엘지 생활건강 기술연구원 피부과학연구소
(2010년 6월 15일 접수, 2010년 6월 19일 수정, 2010년 6월 21일 채택)

The Effect of Glossiness and Lattice Structure of Wax Matrixes on Using n-Paraffin and Branched Wax

Khee-Hwan Choi[†], Hong-Ha Son, and Sang-Min Lee

LG Household & Health care Skin Science R&D Center 84, Jang-Dong, Yuseong-gu, Taejeon 305-343, Korea
(Received June 15, 2010; Revised June 19, 2010; Accepted June 21, 2010)

요약: 왁스 또는 긴사슬을 가지는 탄화수소는 동물, 식물, 광물 또는 합성에 의해 만들어 진다. 오일-왁스 겔은 립스틱과 같은 다양한 화장품 분야에 사용되어지고 있다. 예를 들면, 립스틱의 사용감촉은 오일-왁스 겔의 광택 정도에 크게 영향을 받는다. 여러 논문에서 단일 용매 또는 혼합된 용매에서의 왁스 구조에 대해서 연구가 진행되었다. 그러나 왁스 구조에 대한 연구 논문은 극히 소수에 불과하다. 이 논문의 목적은 세레신 왁스와 또 다른 왁스를 사용하여 오일-왁스 겔에서의 광택과 왁스 구조에 대한 관계를 연구하였다. 최근 들어 입술피부에서의 광택 효과는 아름다움의 척도로 알려지고 있다. 광택효과는 오일-왁스 매트릭스가 형성될 때 매트릭스 구조의 변화와 오일의 성질에 의해 좌우된다. 최근 연구에서는 세레신 왁스와 마이크로크리스탈린 왁스로부터 얻어진 오일-왁스 겔에서의 왁스 구조변화와 그에 따른 광택에 대한 영향을 보고하고 있다.

Abstract: Waxes, or long-chain hydrocarbons, may be obtained naturally from animals, vegetables, and mineral waxes, or may be synthesized. The oil-wax gels are widely applied to lots of cosmetics such as lipsticks. For example, the lipstick texture is strongly dependent on the glossiness of the oil-wax gels. Extensive research has been carried out to investigate the lattice structure of wax mixture in pure solvents (hydrocarbons) and defined mixtures. However, only a limited amount of work has been published on the lattice structure of wax matrixes in undefined mixtures. The objective of this study was to investigate the relationship between the lattice structure of ceresin wax and different wax mixtures and the glossiness of oil-wax gels. Recently visual factors such as the glossiness of skin are generally known as the words to express the beauty. The mechanism of glossiness has been suggested to understand the changes that occur in the lattice structure of the wax matrixes when they are forming gels and also the effects of the nature of solvent. The present work investigates the lattice structure of the wax matrixes and glossiness of oil-wax gels obtained from ceresin and microcrystalline wax as well as of the gels formed by different waxes in solvent.

Keywords: lattice structure, oil-wax gels, glossiness, branched wax, wax matrix

1. 서 론

왁스 또는 긴 사슬을 가지는 탄화수소는 동물, 식물,

광물 또는 합성에 의해 만들어진다[1].

석유 왁스의 결정은 침상(Needle Type), 판상(Plate Type), 그리고 무정형(Amorphous Type)의 3가지가 있으며, 직쇄 탄화 수소의 결정은 판상형이고, 측쇄 탄화 수소는 침상형 및 무정형의 결정을 취하고 있다.

[†] 주 저자 (e-mail: khchoi@lgcare.co.kr)

Table 1. Formula of Samples

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
Ceresin	15	14	13	12	14	12	10	8	6	14	12	10	8	6
Microcrystalline	-	-	-	-	1	3	5	7	9	-	-	-	-	-
n-Paraffin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	3	5	7	9
Cosmol 43	85	86	87	88	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
Hardness (gf) ¹⁾	179	164	142	122	179	178	154	142	118	180	175	164	156	141

¹⁾ 5회 측정 후 평균값임

파라핀 왁스는 판상 및 침상형의 결정이 대부분이고, 또한 결정이 크며, 마이크로 왁스는 주로 침상 및 무정형의 미세한 결정으로 되어 있다[2]. 왁스의 결정 형태는 왁스의 조성에 의해 좌우되며, 냉각 속도는 결정의 크기에 영향을 주며, 오일의 함량은 왁스의 결정 형태에 영향을 준다. 따라서, 왁스의 결정 구조는 탈납, 탈유 공정에 매우 중요한 인자이다.

여러 논문에서 단일 용매 또는 혼합된 용매에서의 왁스 구조에 대해서 연구가 진행 되어졌다[2-8]. 그러나 다양한 오일과 왁스가 사용되는 계에서의 구조에 대한 연구는 극히 소수에 불과하다. 오일-왁스 겔은 유동성 오일과 결정성 고상 오일로 구성된 유성 고형(oily solid)을 말한다[6].

오일-왁스 매트릭스는 립스틱과 같은 다양한 화장품 분야에 적용되어진다[9,10]. 특히 립스틱의 사용감측은 오일-왁스 매트릭스의 강도와 사용된 오일의 물성에 따라 크게 영향을 받는다.

본 논문은 오일-왁스 겔에서 왁스 구조변화에 따른 광택의 영향에 대해서 연구하였다. 광택을 조절하는 것은 립스틱의 품질 향상에 중요한 요인이다. 입술피부에서의 광택과 같은 시각적 효과는 아름다움을 평가하는 척도로 사용된다[11]. 광택 효과는 오일-왁스 겔이 형성될 때 왁스 구조 변화에 의해 영향을 받는다. 일반적으로 분지 왁스는 오일-왁스 겔의 경도를 조절하기 위해 개발되었다. n-파라핀 왁스에 분지 왁스를 소량 첨가 하는 것은 겔의 경도를 높이기 위해 사용되어졌다. 그러나, 겔의 경도는 분지 왁스의 함량에 매우 민감하며, 얻어진 겔은 항상 충분한 경도를 얻지 못했다[6,12]. 겔 경도의 변화는 오일-겔 구조와 관계가 있으며, 본 논문에서는 분지왁스와 n-paraffin을 사용함으로써 오일-왁스 겔의 구조변화가 광택에 어떤 영향을 미치는가에 대해서 연구하였다.

2. 재료 및 방법

오일-왁스 겔은 세레신왁스, 마이크로크리스탈린 왁스, 파라핀 왁스, Cosmol 43의 혼합에 의해 형성되었다. 세레신 왁스는 오조케라이트를 정제를 통해 얻어지며, 미황색의 왁스로 일본의 Nikkorica사의 것을 사용하였으며, 마이크로크리스탈린왁스는 Strahl&Pitsch사의 왁스를 사용하였고, 파라핀왁스는 국내의 Myungdo Industry사의 것을 사용하였다. 그리고 Cosmol 43, INCI명은 polyglyceryl-2tristearate으로 일본의 Nisshin Oillio사의 것을 사용하였다. 오일과 왁스를 적당량 취해서 100 °C까지 가열 후 균일하게 섞었다. 그 혼합물은 몰드에 붓고, 12 h 가량 숙성시켰다(Table 1).

DSC측정은 Hart DSC-II (DSC 4100, Calorimetry Sciences Co.)를 이용하여 측정하였고, 측정하고자 하는 샘플은 100 °C까지 2 °C/min으로 승온하고, 0 °C까지 2 °C/min까지 냉각하여 측정하였다[13-15].

레올로지 측정은 Paar Physica사의 USD 200 Universal Dynamic Spectrometer를 이용하였고, parallel plate geometry (serrated radius 5 mm)을 사용하였다. 모든 샘플들은 제작 된 후 1주 후에 측정되었다. 측정된 데이터는 저장탄성을 G'로 저장됐으며, 이는 샘플의 탄성 특성을 나타낸다. 오일-왁스 겔의 hardness는 Rheotec Co사의 Fudoh Rheometer RT-3005D 모델을 이용하여 측정하였고, 아답타 #30을 사용하였다. 샘플들은 12 mm 지름을 가지는 립스틱 형태로 몰딩 후 측정하였다. 오일-왁스 겔의 광택도는 Nippon Denshoku사의 VG 2000 gloss meter를 이용하여 측정하였다.

3. 결 과

분지왁스 또는 n-paraffin wax와 오일로 구성된 오일-왁스 겔의 경도는 Table 1에 보여진다. 세레신 왁스 에다 분지왁스와 n-paraffin wax의 함량을 추가하면 오

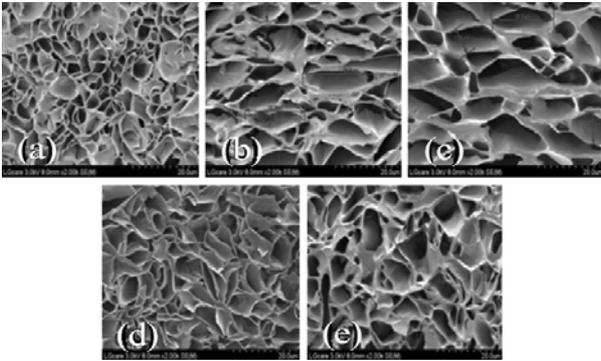


Figure 1. SEM images of oil-wax gels after extracted oil : (a) A, (b) F, (c) H, (d) K, and (e) M.

일-왁스 겔의 경도가 감소하는 경향이 있다. 이 결과는 왁스 결정의 변화와 관계가 있다 할 수 있다.

Yoshida *et al.*은 왁스 혼합물에서의 겔 경도와 분지 왁스 함량 사이의 관계에 대해서 연구하였다[12]. 그들은 결정크기와 결정화도가 분지왁스의 함량이 증가할수록 감소하는 경향이 있다고 발표하였다. 결정화도는 오일-왁스 겔의 경도가 감소함으로써 줄어든다고 발표하였다.

Figure 1은 순수한 세레신 왁스와 세레신 왁스에 분지 또는 직쇄 파라핀 왁스를 구성하는 왁스 구조를 SEM으로 분석한 결과를 보인다. 왁스의 격자 구조는 세레신 왁스와 비교하여 분지왁스의 함량이 증가할수록 크게 보인다. 그러나, 세레신 왁스에 직쇄 파라핀 왁스를 추가하는 왁스의 격자구조는 크게 변하지 않는다. 분지 왁스의 함량이 증가할수록 왁스 격자의 크기가 커지게 되며 이 결과는 결정화도의 감소에 기인한 오일-겔의 경도의 감소로 나타난다. 직쇄 파라핀 왁스의 함량이 증가 할 때, 왁스 격자 구조의 변화는 거의 없다 할지라도 오일-겔의 경도는 조금 감소함을 보인다.

오일을 둘러싼 왁스 격자 구조는 오일-왁스 겔의 광택에 중요한 인자이다. 광택은 왁스 구조 내의 오일의 함량에 결정된다 할 수 있다. 왁스 구조가 커지게 되면, 더 많은 양의 오일이 왁스구조 내에 들어갈 수 있고, 왁스 구조가 촘촘하게 되면, 오일의 함량이 적게 들어가게 되는 것을 Figure 1에 표현했다. Figure 2는 왁스 구조에 따른 오일-왁스 겔의 광택도를 나타냈다. 오일-왁스 겔의 광택도는 세레신 왁스의 함량이 감소함에 따라 증가하였고, 세레신 왁스에다 직쇄 파라핀 왁스의 함량을 증가 시킴으로써 증가하였다. 그러나, 세레신 왁스에다 분지 왁스의 함량이 3% 추가 시에 오일-왁스 겔의 광택도가 크게 증가함을 보였다. 이것은 오일-왁스 겔의 구조와 밀접한 관계가 있다. Figure 1의 SEM 결과는 분지 왁스의 사용이

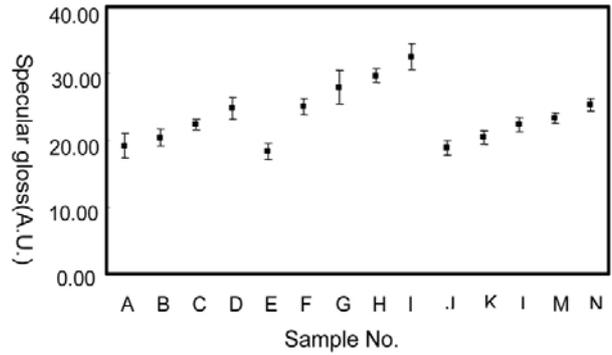


Figure 2. The glossiness of oil-wax gels.

왁스 구조를 느슨하게 하는 결과를 보임을 나타냈다.

느슨한 왁스 구조는 보다 많은 양의 오일을 가둘 수 있으며, 촘촘한 왁스 구조는 보다 적은 양의 왁스를 가두는 경향이 있음을 보인다.

오일-왁스 겔의 광택도는 오일 함량에 비례하기 때문에 오일-왁스 겔의 광택도 왁스 구조 내에 많은 오일을 가두고 있으면 광택이 증가하게 된다.

Imai *et al.*은 오일-왁스 겔의 경도와 왁스 결정의 표면 구조 사이의 관계에 대해서 연구하였다[6]. 그들은 오일-왁스 겔의 경도는 오일의 극성도와 왁스 결정에 따라 좌우된다고 발표하였다. 겔의 경도는 오일의 극성이 커지면 증가하고, 상용성이 떨어지는 서로 다른 왁스를 사용하면 증가하게 되며, 결정의 표면이 거칠면 증가한다고 발표하였다[6]. 세레신 왁스에다 분지왁스를 추가하는 것은 융점을 낮추는 역할을 하고 열용량을 줄여주는 역할을 함을 Figure 3(a)에 보였다. 열용량은 분지왁스의 함량이 3%가 넘어가면서 크게 감소함을 보였다. 이 의미는 이 분지 왁스가 세레신 왁스의 결정화도를 떨어뜨린 결과라 할 수 있다. 그러므로 세레신 왁스에다 분지 왁스의 함량이 증가 할수록 DSC의 peak가 곡선형태로 됨을 보이며, 이것은 왁스 결정 구조의 형태변화와 오일-왁스 겔의 광택도 변화에 영향을 미친다 할 수 있다. Figure 3(b)에서는 세레신 왁스에다 직쇄 파라핀 왁스의 함량을 더하게 되면 DSC peak의 곡선화와 융점변화는 거의 없음을 보인다. 직쇄 파라핀 왁스는 세레신 왁스와 비슷한 구조를 가지기 때문에 분지 왁스와 비교하면 세레신 왁스의 결정구조에 영향을 미치지 않음을 보인다. 왁스 격자 구조와 결정화도의 변화는 레올로지 특성에 영향을 미칠 수 있고 오일-왁스 겔의 표면 구조에 영향을 미친다.

Figure 4는 오일-왁스 겔에서 전단율에 따른 저장탄성율(G')의 변화를 보인다. 전체 전단율 내에서 저장탄성율

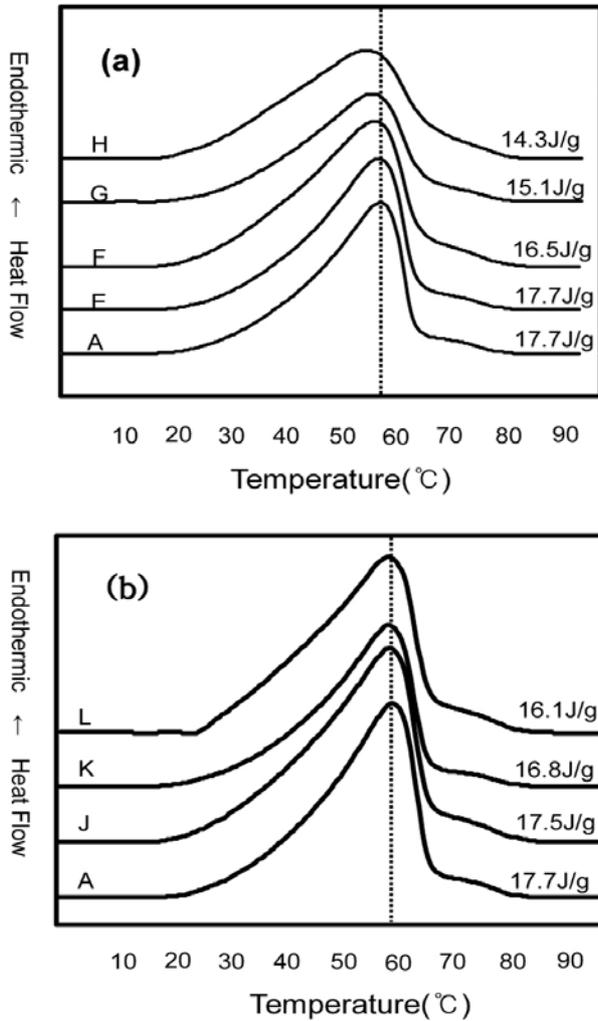


Figure 3. The DSC thermograms of ceresin/microcrystalline wax/cosmol 43 ternary systems (a) and ceresin/n-paraffine wax/cosmol 43 ternary systems (b) after storage at 25 °C and heating rate of 2 °C/min.

이 2단계 혹은 3단계의 변화를 보여준다. Figure 4(a)에서 보듯이 세레신 왁스에다 분지 왁스의 함량 추가는 첫 번째 단계의 큰 변화를 보여주는 것과는 대조적으로, 세레신 왁스에다 직쇄 파라핀 왁스를 추가하는 것은 분지 왁스를 추가하는 것보다 차이가 크지 않음을 보인다 (Figure 4(b)).

Figure 1에서 설명 했듯이 세레신 왁스에다 직쇄 파라핀 왁스의 추가는 촘촘한 왁스 구조를 형성하게 하고, 분지왁스의 추가는 느슨한 구조를 형성하게 한다. 첫 번째 전이현상은 오일-왁스 겔의 격자 구조가 느슨하게 됨을 보여주는 것이다. 그리고 첫 번째 전이 현상이 커지는 것은 오일-왁스 겔의 광택도가 증가하는 것을 보여준다.

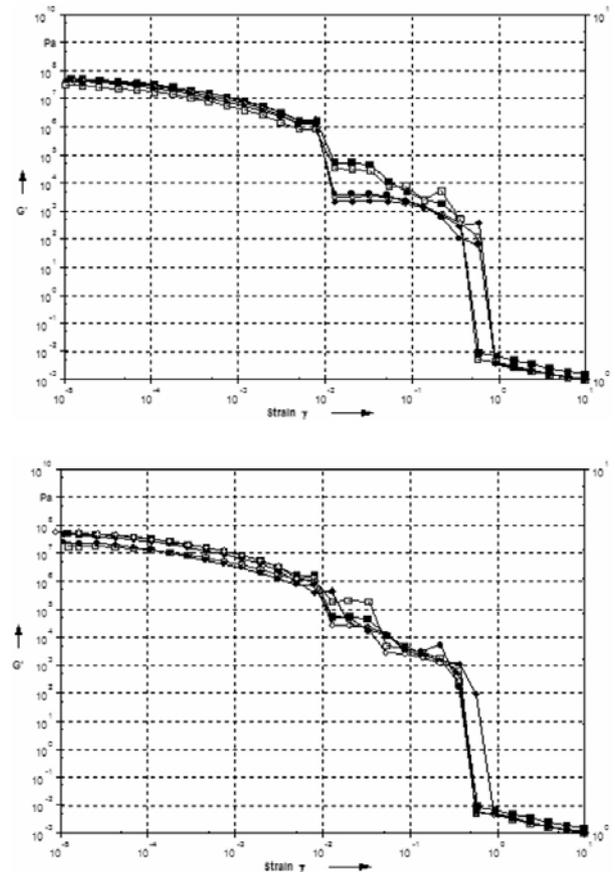


Figure 4. The storage modulus (G') as a function of shear strain (γ) for oil-wax gels : (a) : A(■), E(□), F(●), G(◇), H(◆), and (b) : A(■), J(□), K(●), L(◇), M(◆).

4. 결 론

오일을 둘러싼 왁스 격자 구조 연구는 오일-왁스 겔의 광택도의 중요한 인자이다. 세레신 왁스에다 분지왁스를 더하는 것은 왁스 격자구조를 느슨하게 하는 요인이며, 이 결과는 오일-왁스 겔의 높은 광택도의 결과로 나타났다. 그러나, 직쇄 파라핀 왁스를 첨가하는 것은 왁스 격자 구조를 촘촘히 하는 결과로 나타났으며, 오일-왁스 겔의 광택도를 떨어뜨리는 결과를 나타냈다.

References

1. A. S. Luyt and K. Ishripersadh, Comparative thermoanalytical investigation of the cross-linking behaviour of three different paraffin waxes in the presence of dicumyl peroxide, *Thermochimica acta*,

- 333, 155 (1999).
2. S. P. Srivastava, H. Jyoti, K. M. Agrawal, and G. C. Joshi, Phase-transition studies in n-alkanes and petroleum-related waxes-a review, *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, 639 (1993).
 3. A. Malik, A. F. Tariq, and R. Obaid, Solubility studies on a paraffin wax in base oils, *Fuel*, **69**, 293 (1990).
 4. S. P. Srivastava, R. S. Tandon, P. S. Verma, A. K. Saxena, and S. D. Phatak, Crystallization behaviour of n-paraffins in Bombay-High middle-distillate wax/gel, *Fuel*, **71**, 533 (1992).
 5. K. Michitomo, H. Hirohisa, and K. Shigenori, Crystallographical study of botanical oil-wax structure in lipsticks and control of its stability, IFSCC Congress (2006).
 6. I. Takeo, N. Koichi, and S. Masashi, Relationship between the hardness of an oil-wax gel and the surface structure of the wax crystals, *Colloids and Surfaces A*, **194**, 233 (2001).
 7. A. Malik, A. F. Tariq, and R. Obaid, Solubility behaviour of a paraffin wax in base oils, *Fuel*, **72**, 895 (1993).
 8. S. G. Jon and B. Reg, Solubility of paraffin wax in kerosene, *Fuel*, **56**, 15 (1997).
 9. S. Masashi, S. Momoko, N. Kazuhiko, Y. Koji, H. Hitoshi, and S. Toshiyuki, Development of long-wearing lipstick using self-organizing color fix polymers, IFSCC Congress, 570 (2000).
 10. N. Esperanza, C. Ana, L. L. Jose, and V. Fernando, Effectiveness of lysochromes on the developing of invisible lipstick-contaminated lipmarks on human skin a preliminary study, *Forensic Sci. Int.*, **158**, 9 (2006).
 11. N. Noriko, O. Masahiko, Y. Tatsuo, M. Noriko, and O. Hidenobu, Optical reflection on skin surface correlated with visual factors such as transparency and glossiness, IFSCC Congress (2006).
 12. K. Yoshida, M. Shibata, Y. Ito, G. Nakamura, and H. Hosokawa, Control of hardness of oil-wax gels by a novel branched wax and application to lipsticks, IFSCC Congress, 469 (2003).