

폴리글리세롤 에스터를 이용한 안정적인 에멀전의 제조연구

강기춘[†] · 정노희^{*}

[†]한불화장품(주) 기술연구소, 충북대학교 공과대학 공업화학과^{*}
(2013년 2월 27일 접수; 2013년 3월 21일 수정; 2013년 3월 23일 채택)

A Study on the Stability of Emulsion by Polyglycerol Ester

Ki-Chun Kang[†] · Noh-Hee Jeong^{*}

[†]R&D Center, Hanbul Cosmetics Co. Ltd., 72-7, Yongsung-ri, Samsung-myun,
Umsung-kun, Chungbuk 369-834, Korea

^{*}Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Chungbuk National University,
Cheongju 361-763, Korea

(Received February 27, 2013 ; Revised March 21, 2013 ; Accepted March 23, 2013)

요약 : 폴리글리세롤에스터 유화제를 이용한 에멀전의 입자상태 및 시간의 변화에 따른 안정성을 여러 가지 오일을 이용하여 실험을 실시하였다. 실험결과 오일의 종류에 따라 입자크기 및 안정성에 있어서 다소의 차이가 있는 것을 확인하였다. 폴리글리세롤 에스터로 유화된 가장 안정한 오일은 polar 오일인 실리콘계열과 지방산에스터 오일이고, 탄화수소계열의 nonpolar오일(Mineral oil, squalane, polydecene) 등이 유화에 있어서 가장 불안한 상태를 보였다. 식물성오일도 폴리글리세롤 에스터 유화제와는 안정한 형태의 입자형성을 보였다.

주제어 : 폴리글리세롤 에스터, 극성오일, 비극성오일, 식물성오일

Abstract : Experiments of emulsion particles state of using polyglycerol ester emulsifier and the stability in accordance with the change of time were conducted using several oil. Experimental results confirmed that there is little difference in the stability and particle size depending on the type of oil. Most stable oil with polyglycerol ester is polar oil of silicon series and fatty acid ester oil, hydrocarbon oil of the nonpolar oil (Mineral oil, squalane, polydecene) was the most unstable state. And vegetable oils showed the stable form of particles with polyglycerol ester emulsifier.

Keywords : Polyglycerol ester, polar oil, non-polar oil, vegetable oils

[†]주저자 (E-mail : kgc@hanbul.co.kr)

1. 서론

최근 화장품시장은 소비자 단체 또는 사용자들의 안전성에 많은 관심과 요구가 이루어지고 있는 것이 사실이다. 이러한 현상은 제품에서의 무첨가로 이어져 저자극성, 식물유래 성분 등을 내세우며, 특히 합성원료나 방부제등이 소비자들이 꺼리는 첫 번째 이슈로 떠오르고 있다. 그러나 화장품의 원재료를 엄밀히 보면 식물유래 성분만으로는 소비자를 충족 시킬 수 있는 제형을 개발하는 데는 한계가 있다. 따라서 최소한 이슈화되는 소재를 배제하여 소비자의 니즈에 충족시킬 수 있는 제품을 개발하는 것이 화장품 연구자의 의무라 할 것이다. 최근 이러한 이슈 가운데 하나인 PEG성분이 함유되지 않은 제품도 그중의 하나로 인지되고 있다. PEG Compounds 에 대한 논의는 어제 오늘의 일이 아니므로 소비자들의 불안한 마음은 우리 연구자들도 숙지해야 할 것으로 사료된다. PEG 즉, 폴리에틸렌글리콜 (polyethylene glycol: 이하 PEG라함)은 에틸렌글리콜의 중축합으로 생성되는 폴리에테르는 $H-[OC H_2 C H_2]_n-OH$ 이다. PEG의 기능으로서는 계면활성제, 클렌징원료, 보습제 등 화장품에 다양하게 응용되고 있다. 그러나 최근 자료 등에 의하면 피부에 위험 할 수 있다는 논문들이 발표 되고 있다[1,2,3,4,5,6].

이런 우려에도 불구하고 CIR(cosmetic ingredient review)에 따르면 “PEG는 안전하다”라는 결론을 짓고 있다. 그러나 상처 있는 피부에는 사용하지 말 것이라는 단서를 붙이기도 했다. 그렇지만 결론적으로 PEG성분은 벌써 소비자들의 마음속에는 안전하지 못할 것 이라는 상상이 가득한 상황에서 간과할 수 없는 상태다. 또한 보습제나 다른 일반 원료들은 다른 물질로 대체가 가능하나 유화제 같은 것은 당장 대체하는데 시간이 소요된다. 따라서 본 연구는 PEG가 화장품에 가장 많이 응용되고 있는 계면활성제를 주목하여 현재 사용되는 친수기에 PEG, POE(polyoxyethylene)등이 배합되지 않은 유화제를 이용하여 안전한 에멀전을 제조하는 것이다. 현재 사용되는 계면활성제에 POE, PEG등이 첨가되지 않은 계면활성제는 유화력이 낮은게 사실이다. 그래서 지금까지는 이러한 계면활성제와 자극성이 적은 계면활성제를 적절히 혼합하여 사용하고 있다[7]. 그러나 최근에는 이러한 PEG free 라는 컨셉으로 많은 계면활성제들이 개발되어지

고 있다. 그 중 선두 주자는 식물 유래의 폴리글리세롤 에스터이다. 이물질은 글리세롤과 지방산을 에스테르화하여 만든 계면활성제이다. 현재 화장품보다 식품에서의 계면활성제로 많이 사용하는 원료로서 주로 아이스크림, 빵, 과자류 등에 이용된다. 화장품에서의 유화기술은 제품내 안전성, 안정성, 기능성과 밀접한 관련이 있기 때문에 계면활성제의 선택이 무엇보다 중요하며, 분리속도를 늦춘다는 의미이기도 한다[8,9,10]. 이러한 폴리글리세롤 에스터 에서 글리세린은 화장품에서의 보습제로 널리 알려진 원료이며, 무색의 맑고 끈기 있는 액으로 냄새는 없고 맛이 달다. 자체 방부효과가 있으며 의약용으로는 관장약, 국소를 보호하는 외부자극을 완화하고 유해물질의 침입을 방지할 목적으로 사용된다. 친유성기로 사용될 지방산은 1개의 카복시기(-COOH)를 가지는 탄화수소 사슬의 카복실산으로 사슬모양의 1개의 카복실산을 말한다. 지방산의 탄화수소 사슬을 이루는 탄소 골격은 주로 탄소-탄소 간의 단일결합(계속 이어지는 탄소 간에 한 쌍의 전자를 공유함. C-C-C-C 등)으로 이루어져 있다. 그러나 어떤 지방산은 탄소 간에 한 개 이상의 이중결합(C=C-C-C-C=C 등)을 가지므로 단일결합만으로 이루어진 경우에 비하여 수소의 수가 적다. 전자의 경우처럼 탄소 간의 이중결합이 없는 지방산을 포화지방산이라 하며 이 경우 지방산이 가지는 수소원자의 개수가 최대가 된다. '포화'라는 말은 분자 구조에서 보면 지방산의 탄소원자에 수소원자가 모두 결합이 되어서 더 이상의 수소원자가 결합할 수 없는 분자구조 상태라 수소를 더 받아들일 수 없음을 의미한다. 반면 후자의 경우는 불포화지방산이라 하는데, 탄소-탄소 간 이중결합을 한 개 이상 갖게 되는 화학구조를 가지고 있으며 만약 수소화 반응을 시켰을 경우에 수소원자가 불포화 지방산의 이중결합에 첨가된다. 이때 이중결합이 끊어지고 대신 수소가 첨가되어 포화지방산으로 된다. 예를 들어, 불포화 지방에 수소를 첨가함으로써 수소화된 식물성 기름을 만들 수 있다. 이중결합이 전부 없어지면 이들 분자는 더 이상의 수소를 받아들이지 않으며 결국 포화지방으로 변한다. 대표적인 포화지방산은 팔미트산, 스테아르산 등이다. 고도로 포화된 지방은 상당히 높은 융점을 가지며(상온에서 고체), 불포화지방은 융점이 낮다(상온에서 액체 또는 기름상태). 불포화지방산은 섭취해야 할 필수적인 물질이다. 이것은 체내에서 합성되는 물질

들의 선구 물질 역할을 하며, 세포막은 다량의 불포화지방산으로 이루어져 있다. 인간을 포함한 포유동물들은 지방산 사슬의 9번 탄소 이상의 탄소에는 이중결합을 형성하지 못하므로 식품을 통하여 소량의 불포화지방산을 섭취할 필요가 있다. 면실유에 많은 리놀레산과 대마유에 많은 리놀렌산은 대표적인 필수 지방산으로 트리글리세라이드를 주성분으로 한다[11,12,13].

현재 식품에서 가장 많이 사용되는 글리세린과 지방산을 결합한 폴리에스터를 이용하여 기존에 사용된 PEG, POE함유 계면활성제를 대체한 가장 안전하고 안정한 에멀전 시스템을 구축하고자 실험을 실시하였다[14,15].

2. 실험

2.1. 실험재료

PEG(POE) free 유화제를 이용한 오일의 종류

로서는 먼저 Non-Polar 계열의 Mineral oil(Kukdong oil, Korea), Squalane(BASF, Germany), Polydecene(Jan dekker, Netherlands) Polar계열의 Cyclomethicone(KCC, Korea), Dimethicone(Shinestu, Japan), Cetyl caprylate(Lasen S.A, Malaysia), Octyldodecanol(Henkel, Germany), 식물성 오일류로는 Jojoba oil(Kishimoto, Japan), Almond oil(Textron, Spain), Meadowfome seed oil(NPP,Inc, U.S.A), Macadamia oil(N.O.I, U.S.A) Argan oil(Olvea, France), Sesame oil(M Lipo, Korea), Isopropyl myristate(Inolex, U.S.A) 을 사용하였고, 유화제 성분으로는 Sorbitan oleate(Croda, U.K), Polyglyceryl-10caprylate/caprata(Lonza, U.S.A) 을 사용하였다. 그 외에 모든 원료는 화장품에 사용하는 원료들을 사용하였다.

2.2. 실험방법

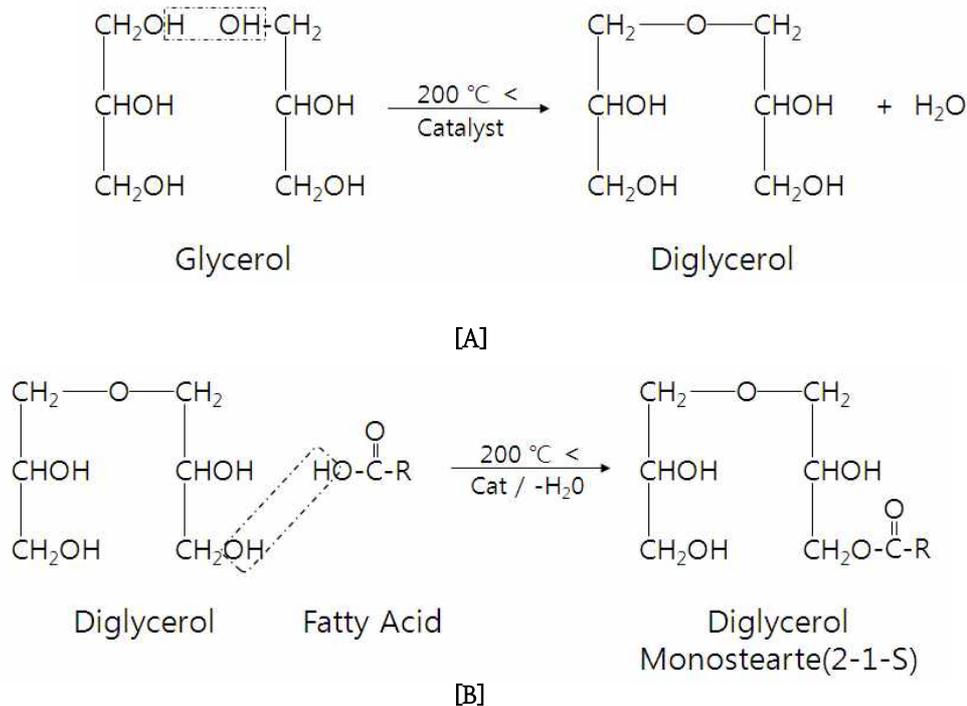


Fig. 1. Synthetic scheme of polymerization glycerol(A), esterification polyglycerol(B).

2.2.1. 오일을 이용한 O/W 에멀전의 제조

Polyglycerol ester 이용하여 현재 화장품 제조사에서 사용하고 있는 오일을 선정하여 실험을 실시하였다. 변수를 최대한 줄이기 위해 순수, 계면활성제, 오일 3성분을 이용하여 에멀전을 제조한 후 각각 오일 선택에 따른 에멀전의 특성을 파악하였다. 친수성 polyglycerol ester 와 친유성 솔비톨 지방산 에스터를 3 : 2 비율로 하여 각각 오일은 15% 함유하여 80°C에서 10분간 유화기를 이용하여 에멀전을 제조하였다.(Table 1)

2.2.2. 에멀전 제조 실험 기기

에멀전 제조는 유화기(T. K. Robomics, Model 957015B, Tokushu Kika Kogyo, Japan)를 사용하였다. 제조된 에멀전은 위상차 현미경(Model BXF4, Olympus Co., Japan) 및 디지털 영상분석기(Image analyzer, Model TK-C1380U, Olympus Co., Japan)를 이용하여 입자를 관찰하였다. 입자크기 및 분포도 측정은 광산란 입도분석기(mastersize 2000, malvern Co., U.K) 으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폴리글리세롤 에스터 유화물의 입자형태 관찰결과

폴리글리세롤에스터와 솔비톨에스터의 친수, 친유 유화제를 이용하여 각각의 오일종류에 따른 입자의 형성을 위상차 현미경을 이용하여 관찰하였다. 오일의 종류는 극성오일, 비극성오일, 식물성오일등 현재 화장품제조사에서 사용되는 14종의 오일류를 사용하여 에멀전 입자형성의 특징을 관찰하였다. 먼저 비극성오일인 미네랄오일, 스쿠알란, 폴리테센을 관찰한 결과 3가지 오일 모두 입자형성이 이루어졌음을 알 수 있었으며, 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 결과적으로 미네랄오일이 입자형태가 3가지 오일 중 가장 크게 형성되었으며, 폴리테센이 평균적으로 가장 작은 입자형태를 보였다. 극성오일들을 이용하여 입자의 형태를 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 전반적으로 비극성오일의 유화시스템보다는 평균적으로 입자의 크기가 균일하고 작은 것이 특징이다. 폴리글리세롤 에스터와 극성오일 즉, 에스터오일이 비극성인 탄화수소 오일보다 입자형성능이 좋은 것으로 확인되었다. 식물성오일 그룹은 전반적으로 입자형

Table 1. Formulation of Emulsions.

Ingredients	Sample (wt%)														
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	
Sorbitan mono oleate	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Polyglyceryl-10caprylate/caprate	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Mineral oil	15.0														
Squalane		15.0													
Polydecene			15.0												
Cyclomethicone				15.0											
Dimethicone					15.0										
Cetylcaprylate						15.0									
Octyldodecanol							15.0								
Jojoba oil								15.0							
Almond oil									15.0						
Meadowfome seed oil										15.0					
Macadamia oil											15.0				
Argan oil												15.0			
Sesame oil													15.0		
Isopropyl myristate														15.0	
Pure water															qs to 100

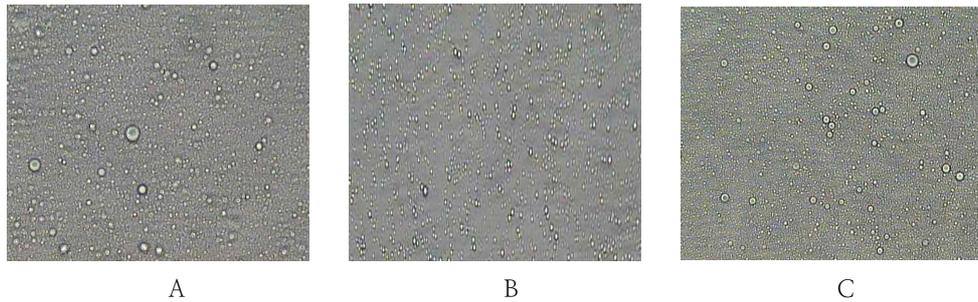


Fig. 2. Particle shape and distribution of O/W emulsion by nonpolar oils.
(A: Mineral oil, B: Squalane, C: Polydecene. X200)

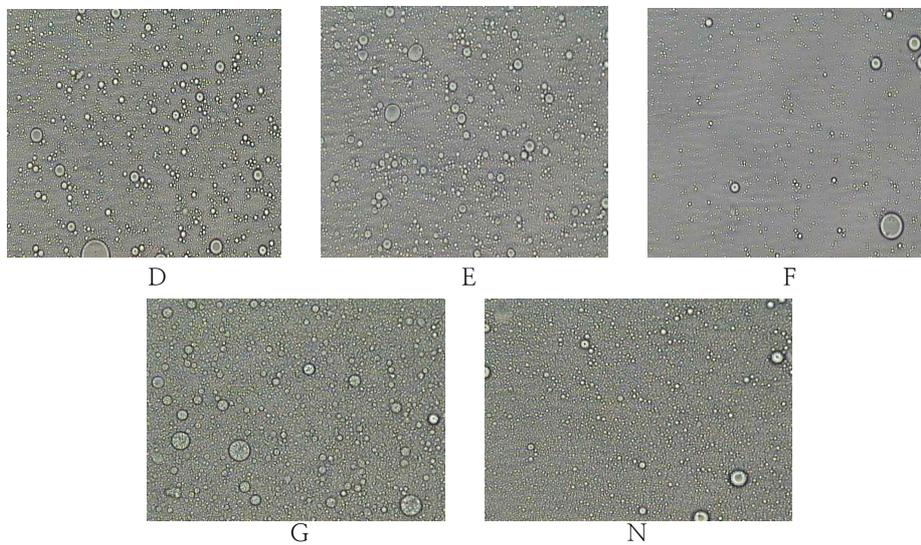


Fig. 3. Particle shape and distribution of O/W emulsion by polar oils.
(D: Cyclomethicone, E: Dimethicone, F: Cetyl caprylate, G: Octyl dodecanol, N: Isopropyl myristate. X200)

성이 잘 이루어 졌으며, 비극성오일 그룹보다도 입자의 상태가 양호함을 보였다. 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 조조바오일은 14종의 오일 중 폴리글리세롤 에스터와 유화체계에서 가장 작은 입자형태를 보였다. 이는 식물성 오일 중 트리글리세라이드가 아닌 에스터 형태로 존재하며, 탄소수의 체인이 긴 것이 많이 존재하여 유화시 입자를 조밀하게 형성하는 것으로 사료된다.

3.2 오일종류에 따른 입도분석결과

Table 2.의 조성에 의해 폴리글리세롤에스터

유화제와 오일종류를 다르게 하여 유화한 후 에멀전의 입자크기를 관찰하였다. 유화제를 고정시킨 후 14종의 오일에 따른 입자크기를 관찰한 결과 조조바 오일을 이용한 에멀전 입자가 가장 작게 측정되었다. 또한 비극성오일인 미네랄오일, 스쿠알란, 폴리데센의 입자의 평균분포도를 Fig. 5에 나타내었다. 입자크기의 분포는 분자량에도 영향을 주는 것으로 사료된다. 처음 제조시 평균적으로 입자가 가장 큰 것은 식물성오일류로 평균입경이 3.0 μm ~4.0 μm 정도였으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 식물성오일은 포화지방

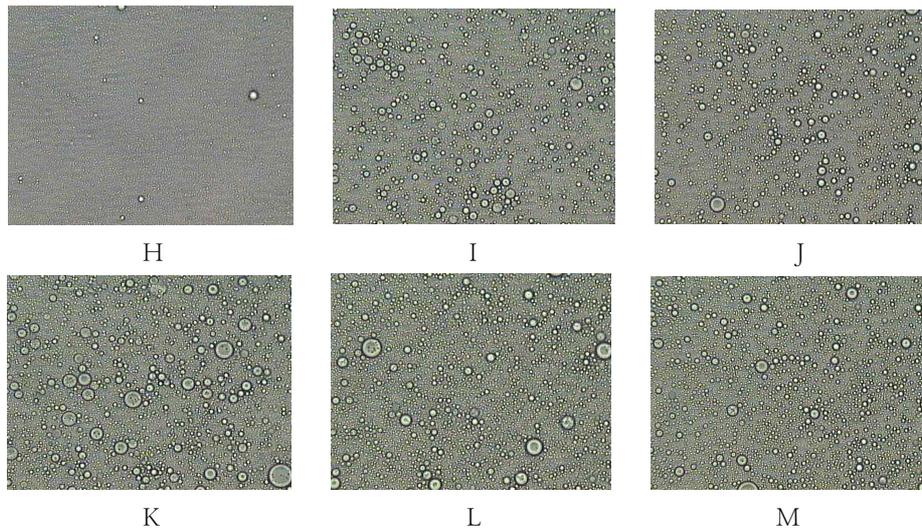


Fig. 4. Particle shape and distribution of O/W emulsion by vegetable oils. (H: Jojoba oil, I: Almond oil, J: Meadow foam seed oil, K: Macadamia oil, L: Argan oil, M: Sesame oil. X200)

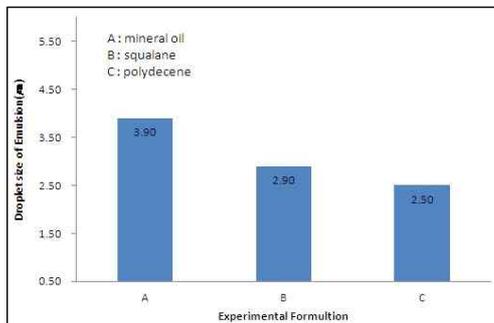


Fig. 5. Droplet size of emulsion by nonpolar oils.

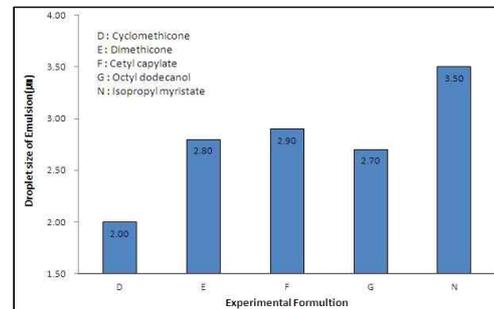


Fig. 6. Droplet size of emulsion by polar oils.

산과 불포화지방산을 동시에 함유하고 있어 평균적으로 극성이나 비극성오일류보다 입자분포도가 크게 형성되었다. 반면 입자분포도가 클 것으로 예상했던 극성 오일류와 글리세롤에스터의 입도 분포도를 측정 한 결과를 Fig. 6에 나타내었는데, 오히려 식물성오일입자 평균보다도 작은 분포를 보여 유화력이 약한 것이 아님을 알 수 있었다. 이결과로 보면 앞으로 극성오일을 이용한 유화시스템으로도 제품개발에 응용 할 수 있으리라 사료된다.

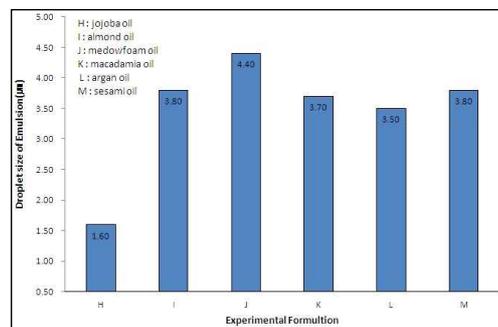


Fig. 7. Droplet size of emulsion by vegetable oils.

3.3 시간에 따른 에멀전 상태의 변화관찰 결과

제조 후 유화입자상태를 관찰하기위해 각각 다른 오일 14종의 에멀전 샘플을 15일이 경과 후 분리도를 관찰하였다. 비극성오일류를 이용한 시간에 따른 입자상태의 변화관찰 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 샘플로 실험A인 미네랄오일을 이용한 에멀전이 현저하게 분리되었고, 스쿠알란과 폴리테센을 이용한 에멀전은 미네랄오일에 비해 상당히 양호한 결과를 나타내었다. 탄화수소계열인 미네랄오일은 폴리글리세롤에스터와의 계면활성이 상당히 떨어져 장기간 보관하는 화장품 제형에는 많은 문제점을 나타내리라 사료된다. 극성오일류를 이용한 시간에 따른 입자상태의 변화관찰 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 실험D와 실험E는 사이크로메치콘과 디메치콘으로 15일이 지나도 분리가 거의 없이 골고루 입자가 분포된 형태를 볼 수 있다. 나머지 실험F, G, N의 오일류도 (에스테르)분산상태가 양호한 결과를 보였다. 마지막으로 식물성오일류를 이용한 시간에 따른 입자상태의 변화관찰 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 식물성오일들의 에멀전 형태를 나타낸 결과들을 보면, 입자크기에서도 가장 작게 형성된 조조바오일이 안정한 형태로 분산된 결과를 볼수 있으며, 아르간오일을 제외하고 모두 분리현상이 뚜렷함을 볼 수 있다. 에멀전의 분포도가 시간에 따라 분리속도가 가속화되는 모습을 관찰하였는데, 결론적으로 에스테르오일이나, 지방산의 체인이 긴 사슬을 갖는 오일 일수록 폴리글리세롤 에스터와의 유화능이 우수함을 알 수 있었다.



Fig. 8. Stability change of O/W emulsion by non-polar oils.

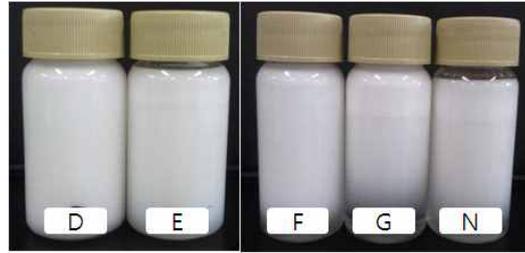


Fig. 9. Stability change of O/W emulsion by polar oils.

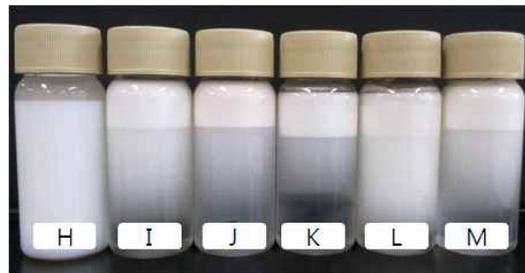


Fig. 10. Stability change of O/W emulsion by vegetable oils.

4. 결론

폴리글리세롤에스터를 이용하여 각각의 오일에 따른 에멀전의 안정성을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 폴리글리세롤 에스터를 이용한 가장 안정한 오일은 polar오일인 실리콘계열과 지방산에스테르 오일 이었다.
2. 식물성오일(트리글리세라이드)도 폴리글리세롤 에스터의 유화형성에 전반적으로 우수하였다. 그중 지방산 체인이 가장 긴 조조바 오일이 입자크기 및 안정성이 가장 양호하였다.
3. 처음 유화시 에멀전의 안정성은 유사하였으나 시간이 경과됨에 따라 비극성 오일류들의 장기 안정성이 가장 불안함을 보였다.
4. 폴리글리세롤에스터와 극성오일의 유화시스템이 비극성인 탄화수소보다 입자형태가 고르게 분포됨을 알 수 있었다.
5. 폴리글리세롤을 이용한 크림에서 E.O 가 첨가된 유화제보다 피부자극이 완화됨을 보였다.

이상의 실험에서 폴리글리세롤 에스터를 주유 화제로 사용하여 14종 오일의 안정성을 관찰한 결과, 극성오일류와 식물성오일들이 보편적으로 비극성 오일보다 안정함을 알 수 있다.

참고문헌

1. Black, R. E., et al. "Occurrence of 1,4-Dioxane in Cosmetic Raw Materials and Finished Cosmetic Products." *J AOAC Int*, **84**, 666 (2001).
2. Dao, T. L. "The Role of Ovarian Hormones in Initiating the Induction of Mammary Cancer in Rats by Polynuclear Hydrocarbons." *Cancer Research*, **22**, 973 (1962).
3. Johnson, W., Jr. & Cosmetic Ingredient Review Expert Panel. "Final Report on the Safety Assessment of PEG-25 Propylene Glycol Stearate, PEG-75 Propylene Glycol Stearate, PEG-120 Propylene Glycol Stearate, PEG-10 Propylene Glycol, PEG-8 Propylene Glycol Cocoate, and PEG-55 Propylene Glycol Oleate." *Int J Toxicol*, **20** 23 (2001).
4. National Toxicology Program. "TR-415 Toxicology and Carcinogenesis Studies of Polysorbate 80 (CAS No. 9005-65-6) in F344/N Rats and B6C3F1 Mice (feed studies)." January, (1992).
5. Scalia, S. & Menegatti, E. "Assay of 1,4-Dioxane in Commercial Cosmetic Products by HPLC." *Farmaco*, **46**, 1370 (1991).
6. Stolley, P. "A Preliminary Report of Cancer Incidence in a Group of Workers Potentially Exposed to Ethylene Oxide." Clinical Epidemiology Unit, University of Pennsylvania School of Medicine, April 25, (1986).
7. B. R. Won, "The Effects of Ethanol on Nano-Emulsion Prepared by High-energy Emulsification Method". *J. Soc. Cos. Sci.*, **35**(3), (2009).
8. S. J. Lee, Y. C. Ro, and K. D. Nam, "The Characteristics of a Fine O/W Emulsion by Nano-emulsification." *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **7**(1), 145 (1996).
9. H. J. Kim, N. H. Hee, H. S. Kim, S. Y. Lee, and K. D. Nam, "Preparation and Properties of D Phase Emulsion by Silicone Oil." *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**(6), 93 (2003).
10. H. W. Lee, J. H. Lee, and K. D. Nam, "Viscoelasticity of Nonionic Surfactants as Hydrophilic Group(I)-The Phase Behavior of Sucrose Laurate/Water System." *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **6**(1), 29 (1995).
11. J. J. Lee, K. Takayanaki, T. "Shiga, Breeding for Improvement of Fatty Acid Composition in Rapeseed." *brassica napus L.*, *Korean J. Breeding*, **6**(2), 79 (1974).
12. J. Alander, A. C. Anderesson and C. Lindstrom, "Cosmetic Emollients with High Stability Against Photo-Oxidation." *Lipid Technology*, **18**(10), 226 (2006).
13. J. C. Yang, "The Evaluation on the Effectiveness as a Cosmetic Material of Oil Extracted from Schizandra Chinensis Seed." *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, **29**(2), 232 (2012).
14. S. N. Park, H. J. Yang, J. H. Kim, W. K. Cho, "The Stability of Emulsions Formed by Phase Inversion with Variation of HLB of Surfactant." *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, **26**(2), 117 (2009)
15. M. C. Kim, C. S. Moon, H. K. Park, "Emulsion Stability of Water/Oil Emulsified Fuel by Associated with Emulsifiers." *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, **25**(3), 395 (2008)