

Hansen Solubility Parameter 를 통한 W/O 형 자외선차단 제형의 유화 안정성에 관한 연구

김 동 희[†] · 이 진 재

(주)더마밀 기업부설연구소

(2021년 9월 23일 접수, 2021년 10월 27일 수정, 2021년 11월 1일 채택)

A Study on the Emulsifying Stability of W/O Type Sunscreen Cream by the Hansen Solubility Parameter

Dong Hee Kim[†] and Jin Jae Lee

Derameal Co., Ltd, 5, Dangjeong-ro 60beon-gil, Gunpo-si, Gyeonggi-do 15847, Korea
(Received September 23, 2021; Revised October 27, 2021; Accepted November 1, 2021)

요약: 자외선차단 제형은 내수성이 중요하므로 수상이 유상에 분산되는 water-in-oil (W/O) 에멀전으로 만드는 것이 바람직하다. 이 경우에는 오일 특유의 무겁고 끈적이는 사용감 때문에 이를 보완하는 방법으로 실리콘계 오일을 사용한다. 이러한 오일은 유기 자외선차단제와의 상용성이 낮아 에멀전의 안정성에 문제가 되고 있다. 본 연구에서는 자외선차단 제형의 W/O 에멀전에서 다양한 오일들 간의 상용성을 Hansen solubility parameter (HSP)를 이용하여 수치적으로 도출하였다. HSP는 물질의 분산, 극성 및 수소 결합을 나타내는 지표로 물질 간의 상용성을 판단하는데 유용하다. 본 연구에서는 HSP가 다른 다양한 오일을 선정하여 W/O 에멀전을 제조하고 제형의 시간에 따른 점도 변화 및 안정성을 조사하여 HSP 수치와의 상관관계 또는 일치성을 고찰하였다. HSP를 이용하면 상용성이 높은 오일 선택을 용이하게 할 수 있었다. 또한, W/O 에멀전에서 유상의 상용성이 높으면 점도의 경시변화가 작았으며 freeze-thaw cycle (-15 °C ~ 45 °C) 조건에서 안정성이 향상된 것을 확인하였다. 향후 HSP를 통해 성분 구성을 최적화한다면 사용감이 우수하면서 안정성을 확보한 W/O형 자외선차단 제형 개발에 도움이 될 것이라 기대된다.

Abstract: The water resistance is important factor for sunscreen formulations. Generally a sunscreen cream was formulated by a water-in-oil (W/O) emulsion. In the W/O emulsion system, silicone oils are added to improve the texture of formulations. Silicone oils have low compatibility with organic sunscreen agent, causing problems with the stability in emulsion. In this study, the compatibility between various oils in the W/O emulsion was derived numerically using Hansen solubility parameter (HSP) at first. HSP is represented a dispersion degree, a polarity, and a hydrogen bond in a composition. In this study, various emulsions were prepared according to the types of oils with different HSP values and then monitored by a viscosity and morphology according to the time and temperature. The HSP values of components and the experimental results have similar activities for the stability of emulsions. HSP made it easy to select oil with high compatibility. When the compatibility of the oil phase in the W/O emulsion was high, the viscosity change over time was small. The stability was improved under the freeze-thaw cycle (-15 °C ~ 45 °C). In the future, if the composition of the ingredients is optimized through HSP, it is expected that it will be helpful in the development of W/O type sunscreen formulations that are excellent in use and stability.

Keywords: HSP, W/O emulsion, stability, compatibility, sunscreen

[†] 주 저자 (e-mail: allantoin@naver.com)
call: 031-454-0951

1. 서론

화장품 제형의 유화 타입에는 oil-in-water (O/W)와 water-in-oil (W/O) 있다. O/W 제형은 비교적 안정성이 높고 사용감이 가벼운 장점이 있지만 연속상이 수상이기 때문에 내수성이 낮아지는 단점이 있다[1]. 자외선차단제와 같이 내수성이 중요한 제형은 W/O 타입이 적합하다. 상대적으로 W/O 제형은 사용감이 무겁고 끈적이는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 에멀전의 연속상을 발립성이 가벼운 실리콘 오일로 대체한 water-in-silicone (W/Si) 제형이 많이 개발되고 있는 추세이다. 실리콘계 오일은 유기 자외선차단제와의 상용성이 낮아 제형의 안정성이 문제가 되고 있다.

W/O 에멀전의 안정성을 향상시키기 위해서는 유화입자의 크기, 연속상과 분산상의 종류 및 조성비, 계면활성제의 종류 등을 적합하게 선정하고 제어하여야 한다[2]. 그동안 연속상과 분산상, 계면활성제를 적절하게 선택하기 위한 연구들이 많이 있었다.

대표적으로 hydrophile lipophile balance (HLB) 이론을 적용하는 것이다. HLB 값은 계면활성제의 친수기와 소수기의 비율을 수치화하여 이를 이용한 에멀전의 안정성을 추측할 수 있다[3,4]. HLB 값은 복잡한 계산 없이도 비교적 쉽게 구할 수 있고, 이 값을 통해 계면활성제를 선택하면 안정성 향상에 도움이 될 수도 있다. HLB는 친수기 소수기의 비율로만 구분하기 때문에 물질의 다양한 특성이 반영되지 못하는 한계가 있다.

유기개념도를 유기화합물의 극성과 비극성 부분을 x축(유기성치)과 y축(무기성치)으로 하여 좌표로 표기한다. 이

유기개념도를 분산, 유화, 가용화에 적용하면 다성분이 혼합된 계의 안정성이나 온도와의 관계를 유추할 수 있다. 이를 이용하여 계면활성제의 선택이나 배합성분비를 결정하는데 용이하다[5]. 유기개념도는 HLB 값보다 적용 범위가 넓지만 탄소기반이 아닌 실리콘계 오일에 적용이 어렵다는 단점이 있다.

한센 용해도 인자(Hansen solubility parameter, HSP)는 물질의 분산력(δD), 극성력(δP) 및 수소결합력(δH)을 기반으로 하여 물질 사이의 용해성을 수치로 나타낸다. 3차원 공간 상에 δD, δP, δH 인자를 축으로 하고 각각의 물질을 좌표화 한다(Figure 1). 각각의 물질 고유의 상호작용 반경(R₀)과 좌표화된 물질 사이의 거리(R_a)를 다음 식(1)과 같이 구하면 두 성분 간의 용해성을 수치화 할 수 있다.

$$(R_a)^2 = 4(\delta D_1 - \delta D_2)^2 + (\delta P_1 - \delta P_2)^2 + (\delta H_1 - \delta H_2)^2 \quad (1)$$

한편, RED (Relative energy difference)를 다음 식(2)와 같이 정의하면 RED 값에 따라 용매와 용질 간의 용해 여부를 판단할 수 있다[6].

$$RED = R_a / R_0 \quad (2)$$

본 연구에서는 HSP를 용해성 관점이 아닌 성분 간의 유사성을 확인하기 위한 도구로 활용하여 상호작용 반경(R₀)은 고려하지 않고 Hansen 공간에서 두 성분 간의 거리인 R_a값이 작을수록 서로 상용성이 높은 성분이라 판단하였다. 다양한 오일을 선정하여 W/O 에멀전을 제조하고 HSP로 해석한 오일의 상용성 정도에 따라 에멀전의 안정성에 어떤 영향을 미치는지 살펴보고 상관관계를 고찰하였다.

2. 재료 및 실험

2.1. 원료

본 실험에 사용된 원료로 오일은 dimethicone (Shin-etsu, Japan), cyclopentasiloxane (KCC, Korea), hydrogenated polydecene (Jan dekker, Belgium), cetyl ethylhexanoate (SCM TECH, Korea), caprylic/capric triglyceride (KLK Oleo, Malaysia), C12-15 alkyl benzoate (Evonik, German), ethylhexyl methoxycinnamate (BASF, Germany)를 사용하였다. 유화제는 cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone (Shin-etsu, Japan), lauryl PEG-9 polydimethylsiloxylethyl dimethicone (Shin-etsu, Japan)을 사용하였으며, 수상은 glycerin

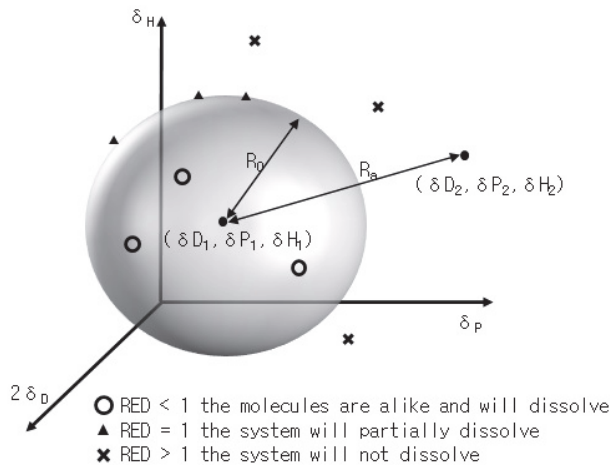


Figure 1. A sphere model of the Hansen solubility parameter.

(KLK Oleo, Malaysia), 1,2-hexanediol (Han-Dong Chemical, Korea), sodium chloride (Hanju, Korea)를 사용하였다.

2.2. 기기

에멀전의 제조를 위하여 호모믹서(TK Homo Mixer Mark II model 2.5, Primix, Japan)를 점도 측정을 위하여 점도계 (Brookfield Viscometer LVT, Brookfield, USA)를 유화 입자를 관찰하기 위해 광학 현미경(Polarized Light Microscope NSP-60T, Samwon, Korea)을 각각 이용하였다.

2.3. 실험 방법

2.3.1. 오일의 HSP 계산

어떤 성분의 정확한 HSP 값을 얻기란 쉽지 않다. HSP 관련 문헌이나 데이터베이스를 통해 해당 성분의 HSP 값을 찾거나 시행착오를 통해 실험적으로 얻어야 한다. 정확도는 낮지만 간편하게 HSP를 얻는 방법으로 작용기를 활용하는 방법이 있다. 분자를 구성하는 각 작용기에 HSP를

할당함으로써 분자의 HSP를 계산하는 방법이다. 각 작용기별로 δD , δP , δH , Volume에 대한 표준값을 Table 1에 요약하였다. 이 표를 사용하면 HSP를 쉽게 얻을 수 있다. 먼저 Table 1에서 필요한 작용기를 선택하고 분자를 구성하는 작용기의 수를 결정해야 한다. δ 값은 혼합 용매의 HSP 계산식인 식(3)을 사용하였다.

$$\delta_{mix} = (\delta_1 \cdot V_1 + \delta_2 \cdot V_2) / (V_1 + V_2) \quad (3)$$

이해를 돕기 위해 Table 2에서 비교적 구조식이 간단한 hydrogenated polydecene을 예시로 HSP를 계산하였다. 동일한 방법으로 본 연구에서 사용하는 오일에 대해 δD , δP , δH 값을 계산하여 Table 3에 요약하였다.

2.3.2. 오일 상호간의 HSP에 따른 상용성 실험

원료에서 제시한 다양한 오일 중 두 가지를 선택하여 성분 간의 R_a 값을 수치적으로 구하였다. 실험에서는 40 mL 바이알에 두 가지 오일을 선택하여 각각 10 g 씩 1 : 1 비율로 넣고 10 회 흔들어 혼합하였다. 1 h 경과 후 혼합

Table 1. Coefficients for Functional Groups

| Group | δD | δP | δH | V |
|-------------------|------------|------------|------------|-------|
| CH ₃ | 12.9 | 0.7 | 0.1 | 28.85 |
| CH ₂ | 16.4 | 1.5 | 0.9 | 22.05 |
| CH ₂ = | 11.0 | 3.2 | 4.2 | 26.50 |
| CH | 21.2 | 0.1 | 0.0 | 14.67 |
| CH= | 19.0 | 0.1 | 0.1 | 18.26 |
| C= | 26.0 | 0.0 | 0.0 | 10.42 |
| OH | 18.4 | 16.6 | 36.6 | 18.05 |
| O | 17.8 | 12.2 | 10.9 | 11.97 |
| COOH | 17.9 | 11.8 | 22.1 | 44.37 |
| COO | 19.0 | 8.1 | 10.8 | 37.02 |
| Si | 10.7 | 0.0 | 0.0 | 29.98 |

Table 3. Summary of Calculated δD , δP , and δH Value

| Category | Ingredient | δD | δP | δH |
|-------------|------------------------------|------------|------------|------------|
| Silicone | Dimethicone (6cs) | 12.752 | 1.614 | 1.037 |
| Silicone | Cyclopentasiloxane | 12.827 | 1.871 | 1.270 |
| Hydrocarbon | Hydrogenated polydecene | 15.538 | 1.484 | 1.118 |
| Ester | Cetyl ethylhexanoate | 16.034 | 1.810 | 1.427 |
| Ester | Caprylic/capric triglyceride | 16.644 | 2.431 | 2.367 |
| Ester | C12-15 alkyl benzoate | 17.211 | 1.690 | 1.536 |
| UV filter | Ethylhexyl methoxycinnamate | 17.336 | 1.750 | 1.636 |

Table 2. HSP Calculation for Functional Groups

| Ingredient | Structure / Calculation | Group | N |
|-------------------------|--|-------------------|---|
| | | CH ₃ | 1 |
| | | CH ₂ | 7 |
| | | CH= | 1 |
| | | CH ₂ = | 1 |
| Hydrogenated polydecene | $\delta D = \frac{12.9 \cdot 28.85 \cdot 1 + 16.4 \cdot 22.05 \cdot 7 + 19 \cdot 18.26 \cdot 1 + 11 \cdot 26.5 \cdot 1}{28.85 \cdot 1 + 22.05 \cdot 7 + 18.26 \cdot 1 + 26.5 \cdot 1} = 15.54$ $\delta P = \frac{0.7 \cdot 28.85 \cdot 1 + 1.5 \cdot 22.05 \cdot 7 + 0.1 \cdot 18.26 \cdot 1 + 3.2 \cdot 26.5 \cdot 1}{28.85 \cdot 1 + 22.05 \cdot 7 + 18.26 \cdot 1 + 26.5 \cdot 1} = 1.48$ $\delta H = \frac{0.1 \cdot 28.85 \cdot 1 + 0.9 \cdot 22.05 \cdot 7 + 0.1 \cdot 18.26 \cdot 1 + 4.2 \cdot 26.5 \cdot 1}{28.85 \cdot 1 + 22.05 \cdot 7 + 18.26 \cdot 1 + 26.5 \cdot 1} = 1.12$ | | |

상태를 육안으로 관찰하여 상용성을 평가하였다. 즉 혼합이 잘 되어 있는 것을 O으로, 분리가 발생하는 것을 X로 표기하였다. 또한 실리콘 오일과 자외선차단제와 같이 1 : 1 비율로 혼합되지 않은 경우 다른 오일을 추가하여 1 : 1 : 1 비율로 혼합하여 3 성분의 상용성이 높아지는지 관찰하였다.

2.3.3. W/O 에멀전 제작

Table 4의 조성으로 W/O 에멀전을 제조하였다. 먼저 25 °C에서 유상을 혼합하고 호모믹서를 이용하여 1,200 rpm으로 교반하면서 유상에 수상을 5 min에 걸쳐 서서히 투입한다. 수상이 모두 투입되면 호모믹서의 교반속도를 2,500 rpm으로 높여서 3 min 간 더 교반한다.

Table 4. Formulation of W/O Emulsion

| Phase | Ingredient | Sample (wt%) | | | | |
|-------------|--|--------------|---|---|---|----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Oil phase | Dimethicone | 7.0 | | | | |
| | Cyclopentasiloxane | 7.0 | | | | |
| | Hydrogenated polydecene | 7.0 | | | | |
| | Cetyl ethylhexanoate | 7.0 | | | | |
| | Caprylic/capric triglyceride | 7.0 | | | | |
| | C12-15 alkyl benzoate | 7.0 | | | | |
| | Ethylhexyl methoxycinnamate | 7.0 | | | | |
| Water phase | Cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone | 2.5 | | | | |
| | Glycerin | 10.0 | | | | |
| | 1,2-hexanediol | 2.0 | | | | |
| | Sodium chloride | 0.5 | | | | |
| | Water | 64.0 | | | | |
| Phase | Ingredient | Sample (wt%) | | | | |
| | | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Oil phase | Dimethicone | 7.0 | | | | |
| | Cyclopentasiloxane | 7.0 | | | | |
| | Hydrogenated polydecene | 7.0 | | | | |
| | Cetyl ethylhexanoate | 7.0 | | | | |
| | Caprylic/capric triglyceride | 7.0 | | | | |
| | C12-15 alkyl benzoate | 7.0 | | | | |
| | Ethylhexyl methoxycinnamate | 7.0 | | | | |
| Water phase | Lauryl PEG-9 polydimethylsiloxyethyl dimethicone | 2.5 | | | | |
| | Glycerin | 10.0 | | | | |
| | 1,2-hexanediol | 2.0 | | | | |
| | Sodium chloride | 0.5 | | | | |
| | Water | 64.0 | | | | |

2.3.4. 에멀전 점도 측정

Table 4의 조성으로 제조한 W/O 에멀전을 25 °C에서 보관하면서 4 주간 점도를 측정하였다.

2.3.5. 온도 조건별 에멀전의 안정성 시험

Table 4의 조성으로 제조된 W/O 에멀전을 고온(45 °C), 저온(5 °C), freeze-thaw cycle (-15 °C ~ 45 °C) 조건에

Table 5. R_a Value and Compatibility of Two Component

| Ingredient | Mixture (g) | | | | | | |
|------------------------------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Dimethicone(6cs) | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | |
| Cyclopentasiloxane | 10 | | | | | | 10 |
| Hydrogenated polydecene | | 10 | | | | | 10 |
| Cetyl ethylhexanoate | | | 10 | | | | |
| Caprylic/capric triglyceride | | | | 10 | | | |
| C12-15 alkyl benzoate | | | | | 10 | | |
| Ethylhexyl methoxycinnamate | | | | | | | 10 |
| R _a | 0.4 | 5.6 | 6.6 | 7.9 | 8.9 | 9.2 | 5.4 |
| Compatibility | O | O | O | O | X | X | O |
| Ingredient | Mixture (g) | | | | | | |
| | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| Dimethicone(6cs) | | | | | | | |
| Cyclopentasiloxane | 10 | 10 | 10 | 10 | | | |
| Hydrogenated polydecene | | | | | 10 | 10 | 10 |
| Cetyl ethylhexanoate | 10 | | | | | 10 | |
| Caprylic/capric triglyceride | | 10 | | | | | 10 |
| C12-15 alkyl benzoate | | | 10 | | | | 10 |
| Ethylhexyl methoxycinnamate | | | | | 10 | | |
| R _a | 6.4 | 7.7 | 8.8 | 9.0 | 1.1 | 2.7 | 3.4 |
| Compatibility | O | O | O | P | O | O | O |
| Ingredient | Mixture (g) | | | | | | |
| | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 |
| Dimethicone(6cs) | | | | | | | |
| Cyclopentasiloxane | | | | | | | |
| Hydrogenated polydecene | 10 | | | | | | |
| Cetyl ethylhexanoate | | 10 | 10 | 10 | | | |
| Caprylic/capric triglyceride | | 10 | | | 10 | 10 | |
| C12-15 alkyl benzoate | | | | 10 | 10 | | 10 |
| Ethylhexyl methoxycinnamate | 10 | | | 10 | | 10 | 10 |
| R _a | 3.6 | 1.7 | 2.4 | 2.6 | 1.6 | 1.7 | 0.3 |
| Compatibility | O | O | O | O | O | O | O |

O : Completely dissolved, P: Partially dissolved, X: Undissolved

각각 보관하여 제형의 분리 여부를 확인하였다. 고온과 저온은 4 주간 확인하였으며 cycle 조건은 -15 °C에서 8 h, 25 °C에서 8 h, 45 °C에서 8 h, 1 cycle로 하여 총 7 cycle 동안 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. HSP 수치와 실험 결과의 비교

Table 5에서 보듯이 다양한 오일을 선정하여 1 : 1 비율로 혼합하고 수치적으로 R_a 값을 구하였다. 각각의 성분별로 R_0 값이 다르므로 R_a 값만으로 상용성을 온전하게 평가하기는 한계가 있지만 결과를 종합하면 두 오일 성분 간의 R_a 값이 약 9 이상이면 상용성이 현저하게 낮아지는 것을 확인하였다.

이 결과를 바탕으로 실리콘계 오일과 자외선차단제와 같이 서로 상용성이 낮은 경우 R_a 값이 두 오일의 중간에 해당하는 제 3의 오일을 추가하여 1 : 1 : 1 비율로 혼합하였다. 3 성분 간의 R_a 값과 상용성 결과를 Table 6에 정리하였다. 실리콘계 오일 A, 자외선차단제 C, 그 외의 오일들을 B라 표기하고 A와 B, B와 C 사이의 R_a 값이 어느 한쪽으로 치우치지 않고 중간 정도의 값을 가질 때 세 성분이 분리되지 않고 투명하게 용해되는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 에멀전 점도 측정

Table 4의 조성으로 제조한 W/O 에멀전의 점도를 4 주간 측정하여 관찰하였다. Table 7은 sample 1 - 10 에 대해 4 주 동안 점도를 측정한 결과이다.

Table 6. Compatibility of Three Components

| Ingredient | Mixture (g) | | | | |
|------------------------------|-------------|----|----|----|----|
| | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 |
| Dimethicone (6cs) | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Cyclopentasiloxane | 10 | | | | |
| Hydrogenated polydecene | | 10 | | | |
| Cetyl ethylhexanoate | | | 10 | | |
| Caprylic/capric triglyceride | | | | 10 | |
| C12-15 alkyl benzoate | | | | | 10 |
| Ethylhexyl methoxycinnamate | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Compatibility | X | O | O | X | X |

O : Completely dissolved, X: Undissolved

유화제로써 cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone을 사용한 sample 1 - 5에서 sample 2와 3은 오일 간의 상용성이 높은 조합이며, 반면 sample 1, 4, 5는 상용성이 낮은 조합이다. 점도 변화를 보면 시간이 지날수록 낮아지는 경향을 보였는데 Figure 2에서 보이는 것처럼 sample 2와 3의 점도 변화율은 크지 않은 반면, sample 1, 4, 5는 점도가 비교적 큰 폭으로 낮아졌으며 그 중 sample 1은 21 일차에 제형이 분리되었다.

Table 7. Viscosity of Various Emulsion according to Time

| Sample (No.) | Viscosity (cP) / time (day) | | | | | | |
|--------------|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1 | 3 | 5 | 7 | 14 | 21 | 28 |
| 1 | 23,100 | 22,200 | 21,000 | 18,400 | X | X | X |
| 2 | 15,700 | 16,200 | 16,100 | 16,300 | 14,800 | 13,750 | 13,650 |
| 3 | 9,500 | 10,000 | 9,700 | 10,100 | 9,450 | 9,000 | 8,700 |
| 4 | 31,990 | 28,140 | 27,640 | 25,040 | 24,300 | 23,300 | 23,200 |
| 5 | 22,850 | 20,700 | 19,450 | 17,800 | 15,800 | 15,650 | 14,850 |
| 6 | 12,350 | 11,600 | 11,400 | 11,200 | 10,800 | 10,250 | 10,050 |
| 7 | 10,300 | 10,850 | 10,750 | 10,750 | 10,500 | 10,050 | 10,050 |
| 8 | 6,600 | 6,750 | 6,700 | 6,600 | 6,450 | 6,250 | 6,250 |
| 9 | 24,290 | 22,600 | 22,000 | 20,650 | 18,100 | 18,300 | 18,100 |
| 10 | 17,200 | 16,050 | 15,200 | 14,700 | 13,550 | 13,500 | 13,400 |

X: separated

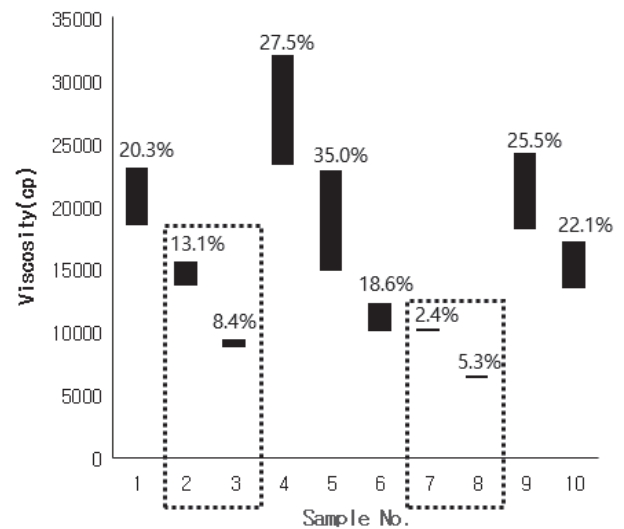


Figure 2. Range of viscosity of emulsion (sample no. 1 - 10) : Samples 2, 3, 7, and 8 with good compatibility between oils have low viscosity changes over time. The number(%) above the graph indicates the rate of change in viscosity of the emulsion.

위와 같은 경향성이 유화제에 의한 특성 때문인지 확인하기 위해 유화제를 lauryl PEG-9 polydimethylsiloxyethyl dimethicone로 변경하여 동일한 실험을 진행하였다. 유화제를 변경한 sample 6 - 10의 경시 변화를 보면 변경하기 전 sample 1 - 5와 거의 유사한 경향을 보였다. sample 7과 8은 4 주간의 점도 변화율이 작았고, sample 6, 9, 10은 컷다. 이는 유화제의 특성으로 아닌 오일 간의 상용성이 제형에 영향을 미칠 수 있음을 보여준다.

3.3. 안정성 평가

제형의 안정성을 확인하기 위해 고온(45 °C)과 저온(5 °C), Cycle (-15 °C ~ 45 °C) 조건에서 제형의 분리 여부를

확인하였다. Table 8에서 보듯이 sample 1 - 10은 고온에서 4 주 동안 모두 안정하였다. 저온에서는 sample 9, 10이 3 일차에 분리되었고 sample 1은 21 일차에 분리되었다. Sample 2 - 8은 안정하였다(Table 9). 고온에서 보관한 sample 들이 대체로 저온보다 안정성이 높았다. Cycle (-15 °C, 45 °C) 조건에서는 sample 2, 3, 7, 8을 제외한 나머지 sample들은 2 cycle에서 분리현상이 보였다(Table 10). 여기서 sample 2, 3, 7, 8은 연속상의 오일 조합이 서로 상용성이 뛰어난 오일들로 조성된 sample 들이다.

유화 입자 크기 변화와 제형의 안정성과의 관계를 확인하기 위해 25 °C에서 보관중인 sample 1 - 10을 현미경을

Table 8. Stability of Emulsion at 45°C for 4 Weeks

| Sample (No.) | Stability at 45 °C / time(day) | | | | | | |
|--------------|--------------------------------|---|---|---|----|----|----|
| | 1 | 3 | 5 | 7 | 14 | 21 | 28 |
| 1 | O | O | O | O | O | O | O |
| 2 | O | O | O | O | O | O | O |
| 3 | O | O | O | O | O | O | O |
| 4 | O | O | O | O | O | O | O |
| 5 | O | O | O | O | O | O | O |
| 6 | O | O | O | O | O | O | O |
| 7 | O | O | O | O | O | O | O |
| 8 | O | O | O | O | O | O | O |
| 9 | O | O | O | O | O | O | O |
| 10 | O | O | O | O | O | O | O |

O: stable X: separated

Table 9. Stability of Emulsion at 5°C for 4 Weeks

| Sample (No.) | Stability at 5 °C / time(day) | | | | | | |
|--------------|-------------------------------|---|---|---|----|----|----|
| | 1 | 3 | 5 | 7 | 14 | 21 | 28 |
| 1 | O | O | O | O | O | X | X |
| 2 | O | O | O | O | O | O | O |
| 3 | O | O | O | O | O | O | O |
| 4 | O | O | O | O | O | O | O |
| 5 | O | O | O | O | O | O | O |
| 6 | O | O | O | O | O | O | O |
| 7 | O | O | O | O | O | O | O |
| 8 | O | O | O | O | O | O | O |
| 9 | O | X | X | X | X | X | X |
| 10 | O | X | X | X | X | X | X |

O: stable X: separated

Table 10. Stability of Emulsion at Cycling Temperature (-15 °C~45 °C)

| Sample (No.) | Stability / number of cycles | | | | | | |
|--------------|------------------------------|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | O | O | X | X | X | X | X |
| 2 | O | O | O | O | O | X | X |
| 3 | O | O | O | O | X | X | X |
| 4 | O | X | X | X | X | X | X |
| 5 | O | X | X | X | X | X | X |
| 6 | O | X | X | X | X | X | X |
| 7 | O | O | O | O | X | X | X |
| 8 | O | O | O | O | X | X | X |
| 9 | O | X | X | X | X | X | X |
| 10 | O | X | X | X | X | X | X |

O: stable X: separated

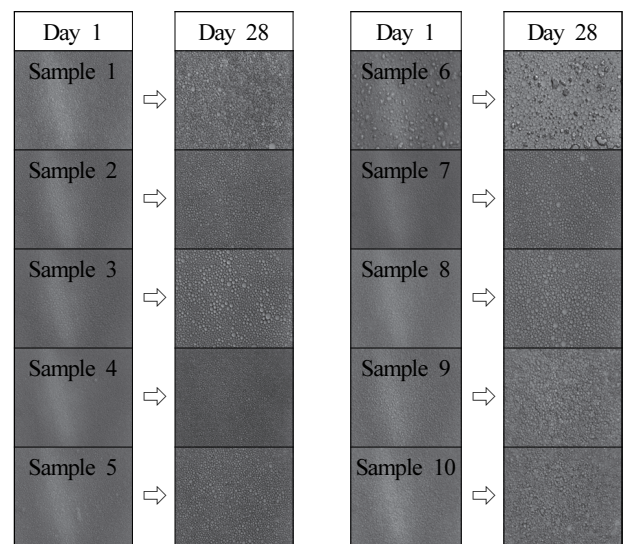


Figure 3. The particle shapes of samples 1 to 10 for 28 days.

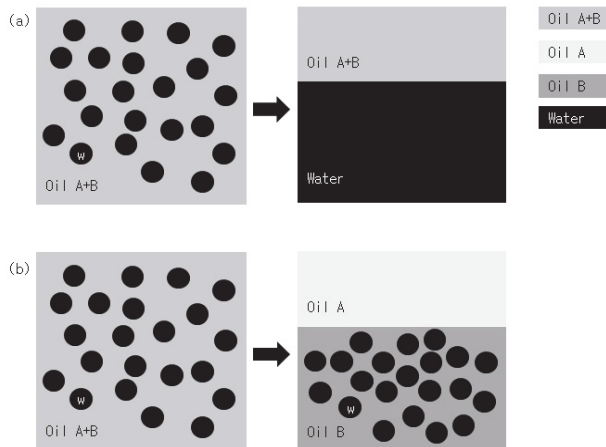


Figure 4. Schematic separation of W/O emulsion : (a) Separation by an aggregation of dispersion phase, (b) Separation by a poor compatibility of continuous phase.

통해 28일 동안 관찰하였다(Figure 3). 오일 간의 상용성이 높은 조합인 sample 2, 3, 7, 8의 경우 온도 조건별 안정성 평가에서 가장 안정했지만 관찰된 입자를 보면 다른 sample 들과 비교하여 더 작거나 균일하지는 않았다. 이는 유화입자의 크기나 형태와는 별개로 연속상의 상용성 제형의 안정성에 영향을 미칠 수 있음을 보여준다.

보통의 에멀전은 고온으로 갈수록 안정성이 감소한다. 유체는 온도가 높아짐에 따라 점도가 낮아지기 때문에 분산 입자의 침강 또는 부유 속도가 빨라진다. 또한 고온에서는 입자의 확산 계수가 커지므로 입자간 충돌 빈도는 높아진다. 입자의 잦은 충돌은 유화 입자간 합일이나 응집을 촉진시키고 이 과정이 계속되면 상 분리까지 이어진다[8]. 반면, 실험 결과는 고온 보관상태에서 더 안정하였는데 이는 분산입자의 합일이나 응집이 아닌 연속상 자체의 분리로 볼 수 있다. 이와 같은 현상을 Figure 4에 분산상에 의한 분리와 연속상 자체의 분리를 비교하여 도식화하였다. 용해도의 관점에서 보면 저온으로 갈수록 용매의 용해성이 낮아지기 때문에 연속상의 분리가 일어난 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 다양한 오일 상호 간의 상용성을 측정하여 이를 W/O 에멀전의 안정성을 확인하고 평가하고자 하였다. 상용성은 한센 용해도 인자(HSP)를 통하여 수치적으로 도출하였다. HSP는 물질의 작용기를 통해서 분산력, 극

성도, 수소결합력을 수치적으로 계산하였다. 물질의 작용기와 구조에 의해서 HSP의 δD , δP , δH 를 3차원 공간상의 좌표화 하였다. 각 물질 간의 거리(R_a)를 산출하였으며 이 거리가 가까울수록 상용성이 높다고 보고, 산출된 수치는 상대적으로 물질들 간 상용성을 나타내게 된다. 자외선차단 제품에 사용되는 다양한 오일을 선정하여 제형을 제조하고 구성 성분 간의 HSP 수치를 구하였다. 또한 제조한 여러 가지 에멀전들에 대해 시간에 따른 점도 변화, 유화 입자 변화, 온도변화에 따른 안정성을 조사하여 도출한 HSP 수치와의 상관관계 또는 일치성을 고찰하였다.

실리콘계오일과 자외선차단제와 같이 R_a 값의 차이가 약 9 이상부터는 상용성이 낮아 오일 간의 분리가 발생하였다. 이와 같이 서로 상용성이 낮은 경우에는 HSP 좌표상 중간 정도 위치에 있는 제 3의 물질 첨가로 3 성분 조성을 유도하고 상용성을 향상시킬 수 있다.

W/O 에멀전에서 유상의 상용성이 높으면 점도의 경시 변화 폭이 작았으며, freeze-thaw cycle (-15 °C ~ 45 °C) 조건에서 안정성이 향상되었다. 제형 설계시 HSP 이론을 적용한다면 안정성을 확보한 우수한 사용감의 W/O형 자외선차단 제형 개발에 도움이 될 것이다.

References

1. W. G. Cho and B. S. Kim, Rheological behaviour of water-in-oil emulsions using quaternium-18 hectorite, *J. of Korean Oil Chemists' Soc*, **26**(4), 407 (2009).
2. W. H. Kim, K. S. Lee, and K. K. Lee, An experimental study on the property and stability of W/O emulsion by various structures of emulsifier, *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, **38**(2), 119 (2012).
3. W. C. Griffin, Calculation of HLB values of non-ionic surfactants, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **5**, 249 (1954).
4. H. J. Yang, J. H. Kim, W. G. Cho, and S. N. Park. The stability of emulsion formed by phase inversion with variation of HLB of surfactant, *J. of Korean Oil Chemists' Soc*, **26**(2), 117 (2009).
5. C. N. Lee, The prediction of organic compounds and the organic conception diagram, *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, **7**, 19 (1979).
6. C. M. Hansen, The Three dimensional solubility parameters and solvent diffusion coefficient, Danish Technical Press, Copenhagen, 14 (1967).

7. H. Yamamoto, S. Abbott, and C. M. Hansen, Consideration of Hansen solubility parameters. Part 1, *Hansen Solubility Parameters 50th anniversary conference*, England York, 1 (2017).
8. F. Goodarzi and S. Zendejboudi, A comprehensive review on emulsions and emulsion stability in chemical and energy industries, *Can. J. Chem. Eng.* **97**(1), 281 (2019).