

화장품과 분산

1. Introduction

- 분산은 화장품의 계면화학에서 유화, 가용화와 더불어 3대 중요한 부분
- 색조 화장품에서 다루는 분산계는 주로 고체-액체계
- 고체-액체 분산계 : Lipstick, Compact, Eye Shadow, Nail Enamel, Eye Liner 등
- 고체-액체-액체 분산계 : Make-up Base, Foundation, Mascara (Pigment 함유 유화 제품류)

※ 분산계의 요구 조건

- 색채(색조, 명도, 채도) 표현력이 우수할 것
- 우수한 피복력 및 퍼짐성을 갖을 것
- 양호한 부착력 및 내수성을 갖을 것
- 부드럽고 매끄러운 사용감을 갖을 것
- 경시 변화에 따른 분산 안정성이 확보될 것
- 피부 안전성이 우수할 것

2. 안료(Pigment)의 분산과 품질의 영향

- Make-up 화장품에서 색채를 부여할 목적으로 유기 및 무기 안료가 다량 사용됨.
- 여러 분산매(물, Oil, 유기용매)에서 Ball Mill, Colloid Mill, Roller Mill, Propeller 교반기 등의 기계적 힘에 의해 혼합, 분쇄, 분산, 색조합이 실행됨.
- 분산상은 분산매, 분산방법 및 조건, 분산상태에 따라 침전 및 응집 등이 일어나 품질을 저하시킴.

※ 분산상에 따른 품질 영향 요소

- 광택 저하
- 점도 저하
- 침전, 응집, 부상
- 사용성의 변화

전연성, 은폐력, 색채(색조,명도,채도), 발색력, 색얼룩, 화장지속성

3. 안료분산의 요인

안료분산의 요인은 크게 분산질(안료), 분산매, 분산제, 분산방법으로 크게 나누어짐.

(1) 분산질(안료)

1) 분산질의 종류

분산계를 취급하는데 우선 안료에 대해 사용 목적 및 특성을 잘 파악해야 함.

① 체질안료

- Talc, Kaolin, 이산화티탄(TiO_2), 산화아연(ZnO), Calcium, 탄산마그네슘, 금속비누 등
- 피복성, 부착성, 전연성, 지속성 등의 요구 조건을 충족시키기 위해 적당하게 선택, 배합됨.

② 착색안료

- 산화철, Carbon black, 군청 등의 무기안료와 Coaltar계의 색소인 유기안료
- 색상부여, 색감조절, 색상표현

③ Pearl 안료

- 어린박(Guanin), 옥시염화비스투스(BiOCl), 운모티탄(Titanated Mica), 금속분말 등
- Pearl 형태의 광택, 은색 형태의 광택 부여, 립스틱, 아이 섀도우, Nail enamel 등에 사용

④ 표면처리 안료

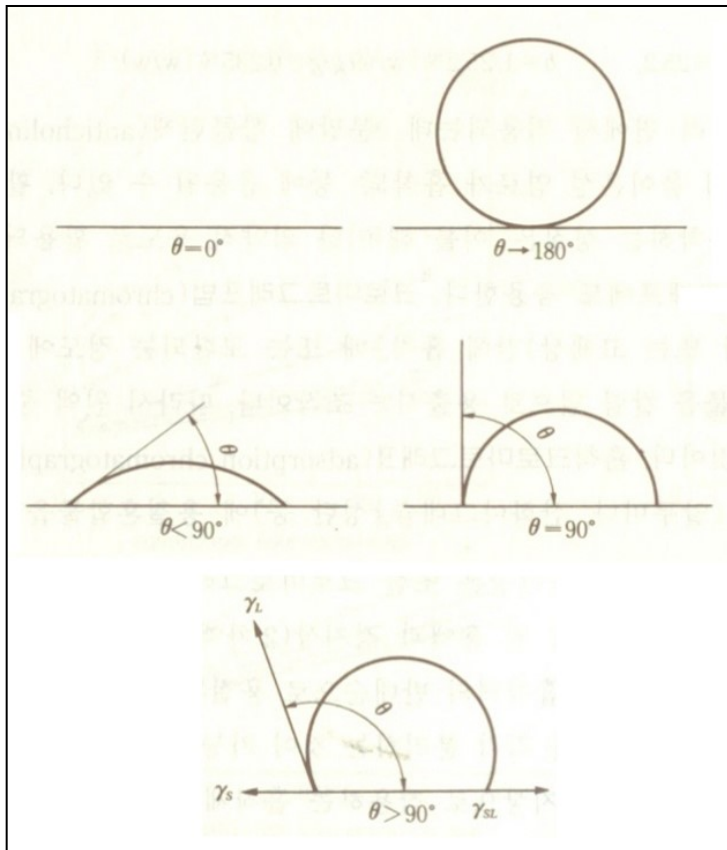
- 분산질과 분산매 사이의 접촉각이 분산에서 매우 중요
- 분산능력, 분산안정성, 내수성, 색상안정성 등을 위해 체질 및 착색 안료의 표면 성질을 바꾼 안료
- 실리콘, 불소 화합물, 계면활성제, 고분자 물질 등을 입자의 표면을 건조, 습식 방법으로 코팅시켜 사용
- 분산질, 분산매에 따라 다양함.

2) 안료입자의 형상

안료입자는 형상을 종류에 따라 다양함.

형상에 따라 분산성에 영향을 줌.

입자 형상은 접촉각(Contact angle), 즉 분산매에 대한 젖음과 깊은 관계



입자가 침울될 때의 접촉각

안 료	형 상
Kaolin	육각판상
Talc	무정형
Carbon black	구체
이산화티탄	육면체
아연화	봉상
탄산칼슘	육면체

안료의 형상

3) 안료입자의 입도

- 안료입자의 크기는 분산상의 안정성에 크게 영향을 줌.
- 화장품 안료의 대부분은 미립화 시킴.
- 분산상에서 1차 입자 → 2차 입자화 과정 중요
- 안료입자의 침강속도는 입자 크기의 함수임.
- 통상 화장품에서는 Stokes 법칙 이용

안 료	입자크기(μ)
Talc	5~150
Kaolin	1~35
침강성탄산	< 1.0~10
탄산마그네슘	<1.0~5
산화아연	0.25~5
이산화티탄	0.1~0.5
금속비누	1~50
산화철안료	2~25
유기안료	<1.0~10

$$V = \frac{2}{9} gr^2 \frac{(D-d)}{\eta} \quad (\text{Stokes Law})$$

g : 중력가속도

r : 입자의 반경

D : 안료입자의 밀도

d : 분산매의 밀도

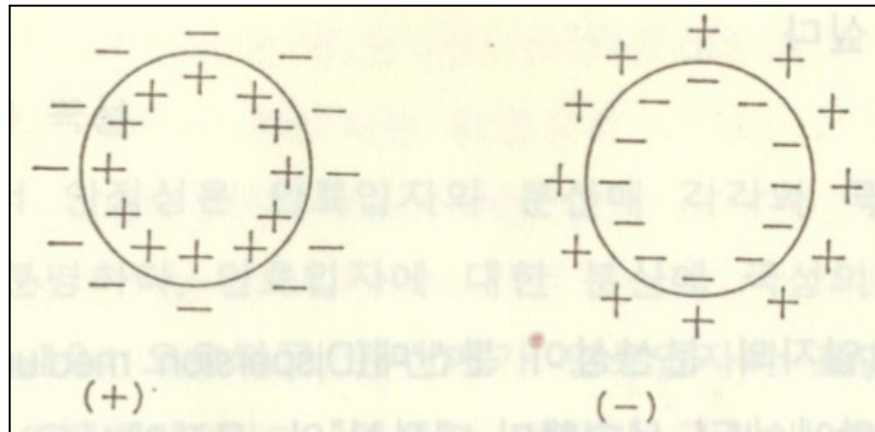
η : 외상의 점도

4) 안료입자의 표면 성질

- 일반적으로 무기안료는 물에 분산시키기 쉽고 O/W에 어려움.
- 유기안료는 O/W에 쉬우며 물에 어려움.
- O/W Make-up Cream 경우 무기안료 사용이 용이
- Lipstick 경우 유기 안료가 용이
- Hydrophilicity, Hydrophobicity
- 안료 적심의 평가방법 - 접촉각, 흡액량 측정
- 접촉각 측정 - 화장품은 혼합물질로 되어 있어 측정이 어려움.
90도보다 작으면 적시기 쉽고 90도 보다 크면 어려움.
접촉각 조절제 사용(계면활성제)
- 흡액량 측정 - 일정 습윤점에서 미분체 100g에 대한 분산매의 ml수

5) 안료입자의 전하

- 안료의 입자는 일반적으로 분산매 중에서 표면에 전하를 갖음.
- 전하의 원인
 - 안료 입자 자체의 대전
 - 다른 물질의 안료입자 표면에 흡착
- 물에 분산의 경우 대부분 안료입자는 (+), 혹은 (-)
- 분체 자체가 전하가 생기지 않은 경우 → Coehn의 법칙에 따름
- Coehn의 법칙 : 유전계수가 큰 물질이 작은 물질과 접촉시 (+)의 전하를 띰.
- 물에서 (+)로 하전되는 경우 물보다 유전계수가 큰 물질
 - 이산화티탄, 산화아연, 탄화칼슘 등
- 하전의 종류나 세기는 수계에서 안료의 분산에 중요한 인자



- 입자들이 각각 같은 전하를 갖게 되면 입자간의 반발력에 의해 서로 응집이 방해되어 분산계를 안정시킴.

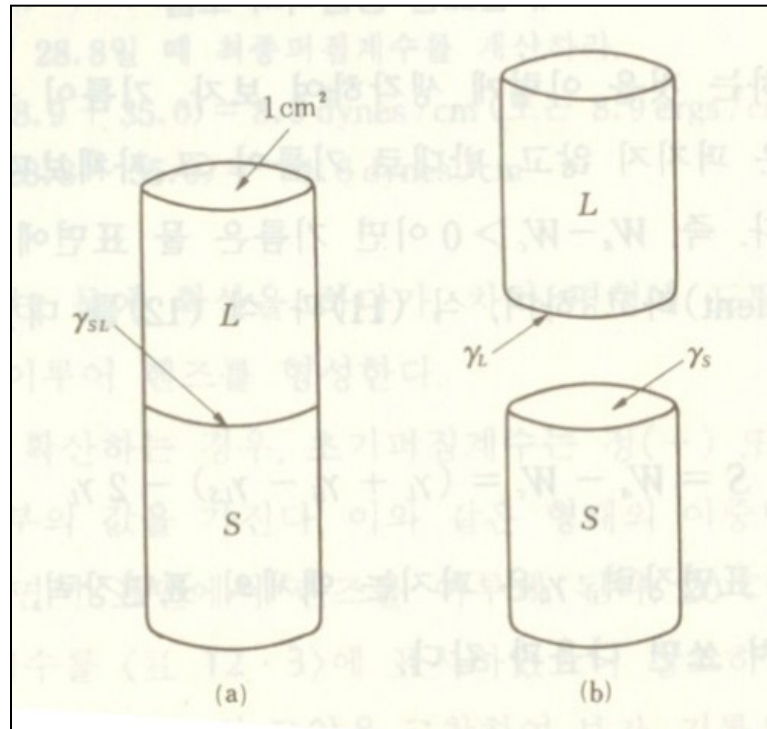
- 비수계의 분산상
 - 수계에 비해 매우 적음.
 - 비수계에도 점차 수용성 물질의 첨가가 늘어나는 추세
 - 하전의 원인
 - a) 안료입자에 흡착되고 있는 미량의 수분
 - b) 분산매에 의한 Ion성 성질의 생성
 - c) 분산매중에 함유된 미량의 수분
 - d) Ion성 계면활성제
 - 비수계 하전의 영향은 아직 많은 연구나 진척이 없음.

(2) 분산매

1) 분산매의 표면장력

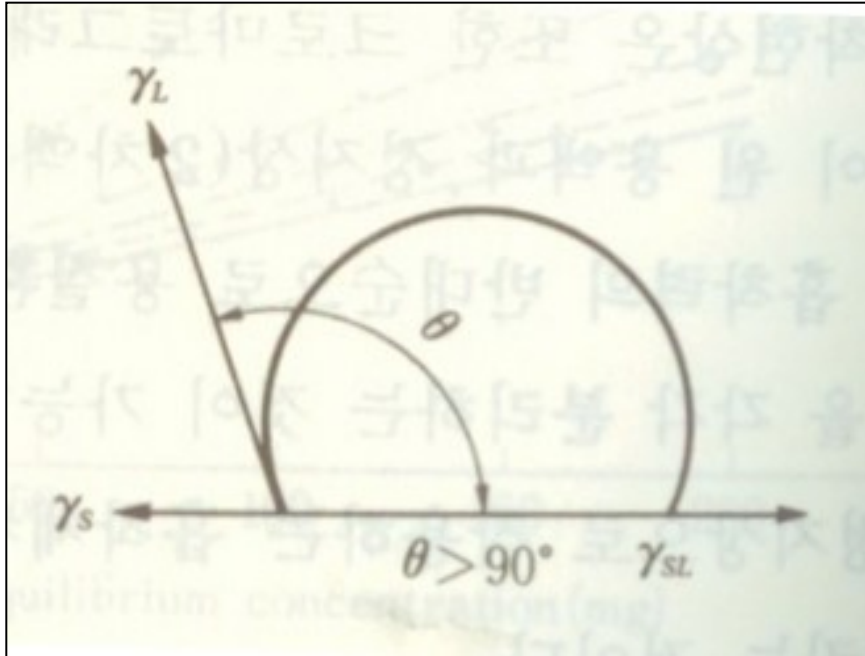
- 안료입자와 분산매간에 적심은 표면 자유에너지 변화를 장력 W_a 로 나타냄.
- 단면적이 1cm^2 인 각각 두부분을 분리 시키는데 필요한 힘은 단위 면적의 증가와 이에 따르는 표면장력이나 계면장력을 곱한 값과 같음.

$$\text{일} = \text{표면장력} \times \text{단위면적 변화} (W = \gamma \cdot \Delta A)$$



- (b)에서 행한 일은 새로 생긴 표면장력 γ_L 과 γ_S 에서 분리과정 중에 파괴된 계면장력 γ_{LS} 를 뺀 값과 같음.

$$W_a = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{LS} \text{ ----- ①}$$



- 한편 고체-액체간은 접촉각으로 나타낼 수 있음.

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \text{ ----- ②}$$

$W_a = W_{SL} = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{LS}$ 임으로 여기에 ②식을 대입하면

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta)$$

2) 분산매의 극성

- 안료입자와 분산매 각각의 극성 balance에 의해 영향 받음.
- 입자와 분산매의 극성차가 크면 접촉각이 커져 분산계는 불안정
- 입자와 분산매의 극성차가 적으면 접촉각이 작아져 입자는 적셔지기 쉽고 안정화 됨.
- 입자와 분산매가 같은 극성 혹은 같은 비극성이면 접촉각이 작아져 안정화
- 반대의 경우 접촉각이 커져 불안정

3) 분산매의 용해 Parameter와 안료의 분산

- Solubility Parameter는 용질의 용해만이 아니고 안료의 분산과 관계가 있음.
- 분산매의 Solubility Parameter 에 따라 특정 안료의 분산력이 달라짐.

안료의 분산성과 용해 Parameter의 관계

Solvent	δ	황산화철	이산화티탄 (루틸형)	Carbon black
정제수	23.4			
에틸알콜	12.7			
이소프로필알콜	11.5	d	d	
부틸알콜	11.4	d	D	
산화에틸	9.1	D	D	d
산화부틸	8.3			D

D : 분산양호 d : 분산 약간 양호

4) 분산매 중의 불순물 영향

- 분산매 중에 극히 일부 함유된 불순물이 분산에 영향을 줌.
- 특히 비수계에서 안료나 분산매에 함유된 수분의 양에 의해 분산, 응집에 영향 받음.
- 수계에서는 영향이 무시 할 정도로 적음.

4. 분산도의 평가

분산도의 평가는 제품의 종류, 제형 등에 따라 평가 방법도 달라짐.

(1) 현미경법

- 가장 보편적인 방법으로 광학현미경, 한외현미경, 전자현미경을 이용하여 안료의 응집, 분산 상태 관찰
- 응집입자 → 분산상태 나쁨, 단지 입자 → 분산 양호
- 스틱제품류, Powder류, Paste류

(2) 직접 관찰법

- 눈금이 있는 Test tube에 분산계를 넣고 온도 조건에 따라 관찰 (대개 37~40℃)
- 어느 일정 시간 후 계가 균일유지, 혹은 경계면이 불명확 → 분산양호
- 계가 불균일, 경계면 뚜렷 → 분산불량
- 리퀴드 파운데이션, 칼라로션, 네일에나멜 등을 관찰

(3) 침강 속도 측정

- 네슬러관을 이용하여 실시하는 경우 외 Wiegner의 장치를 이용하는 방법, 침강 Balance에 의한 방법 등이 있음.
- 분산계중에 함유된 안료가 침강함에 따라 변화하는 분산계의 비중을 시간의 함수로 측정
- 침강이 빠를수록 큰 경사의 곡선 얻음.
- 점도가 낮고 안료의 함량이 비교적 많은 계에 속한 제품에 유용

(4) 침강 용적 측정

- 가장 간단하면서 정확한 방법
- 침강속도, 침강용적은 입자의 Flocculation에 비례
- 분산상태 양호 → 침강속도, 침강용적 적음.
- 분산상태 불량 → 침강속도, 침강용적 큼.

(5) Rheology에 의한 평가

- 분산상태 양호시 → Plastic flow, Pseudoplastic flow
- 분산상태 불량시 → Dilatant flow, Thixotropy
- Rheometer에 의한 Rheogram에 의해 판단

(6) 점도 측정에 의한 평가

- 안료입자가 응집하면 → 유동성 감소, 점도증대
- 분산상태 양호 → 유동성 증가, 점도감소
- 일정 온도에서 시간변화에 따른 점도변화 관찰
- 가장 보편적인 점도계 : Brookfield Viscometer

5. 분산제의 선택

(1) 분산제의 종류 및 역할

- 1) 분체의 표면에 흡착함으로 분체 표면성질을 변화시켜 분산계를 안정
→ 계면활성제
- 2) 분체 표면에 흡착하여 입자에 전하를 띄게 하여 서로서로를 반발
시킴으로써 침강속도를 늦춤. → 수용성 산염류나 규산염류
- 3) 분산매의 점도를 높여 안료입자의 침강속도를 늦춤. → 증점제
- 4) 분산입자에 흡착함으로써 표면에 용매화층을 형성시키고 분산계를 안정
→ 보호 콜로이드

(2) 분산제로서의 계면활성제

1) 친수성 안료의 경우

- 친수성 안료 : 이산화티탄, Kaoline 등의 체질 안료, Bengala, Yellow ochre 등의 착색 안료(대개 무기 안료)
- 유성 분산매에 첨가시 미리 입자의 표면을 계면활성제를 사용하여 친유성화 시킴.
- Alkylamine, 지방산 및 Alkyl 황산 에스테르의 금속염, Sorbitan의 Mono 또는 Sesqui 지방산 에스테르, 라놀린 유도체, 레시틴 등을 이용

2) 친유성 안료의 경우

- 친유성 안료 : Lake, 유기 안료
- 수성 분산매에 첨가시 미리 입자의 표면을 계면활성제에 의해 친수성화
- Sorbitan Mono 또는 Sesqui 지방산 에스테르, 레시틴, Alkylamine, 금속비누, Polyethyleneglycol

(3) 분산제의 선택

분산제는 매우 어렵고 불안정한 게임. 주로 실험에 의해 선택

1) 대상으로 하는 분산계에서

- ① 분산매가 수계인가? 비수계인가?
- ② 분산질이 유기 안료인가? 무기 안료인가?

2) 안료를 분산하는 수단에 대해

- ① 계면 전기현상을 응용할 수 있는가?
- ② 계면 흡착막을 이용할 수 있는가?

3) 유기 안료의 경우 안료 Breed 또는 변색을 촉진시키는 계면활성제인가?

4) 피부에 안전성(자극 / 알러지)의 위험은 충분히 고려 되었는가?

5) 다른 성분과의 상용성은 어떠한가?

(4) 안료 분산과 HLB

- 계면활성제의 HLB 값에 따라 안료의 분산력이 달라짐.
- **마쓰무라** : 탄산칼슘에 대한 비이온 계면활성제의 분산능력 보고.
9~14 사이의 HLB값이 우수한 분산능력 보임.
15 이상 일시 분산능력 없음.
- **Atlas** : Hanza Yellow(황색 410호)의 적정 HLB은 약 14, Toluidine (적색221호)도 약 14, Bengala은 10전후, Carbon black은 14전후
- **R.H.Pascal** : 모든 안료는 소요 HLB값을 갖고 그 HLB값에서 양호한 착색력 보임.
안료의 소요 HLB로 Toluidine red(적색 221호)은 8~10, Phtalocyanine blue(청색 404호)는 14~16, 이산화티탄은 17~20, Bengala는 13~15, Carbon black은 10~12, 황산화철은 20임.

6. 분산방법에 대하여

- 분산을 위해서는 각종 타입의 혼합기, Roller Mill, Ball Mill, Colloid Mill 등을 사용하여 분산시킴.

※ 분산방법

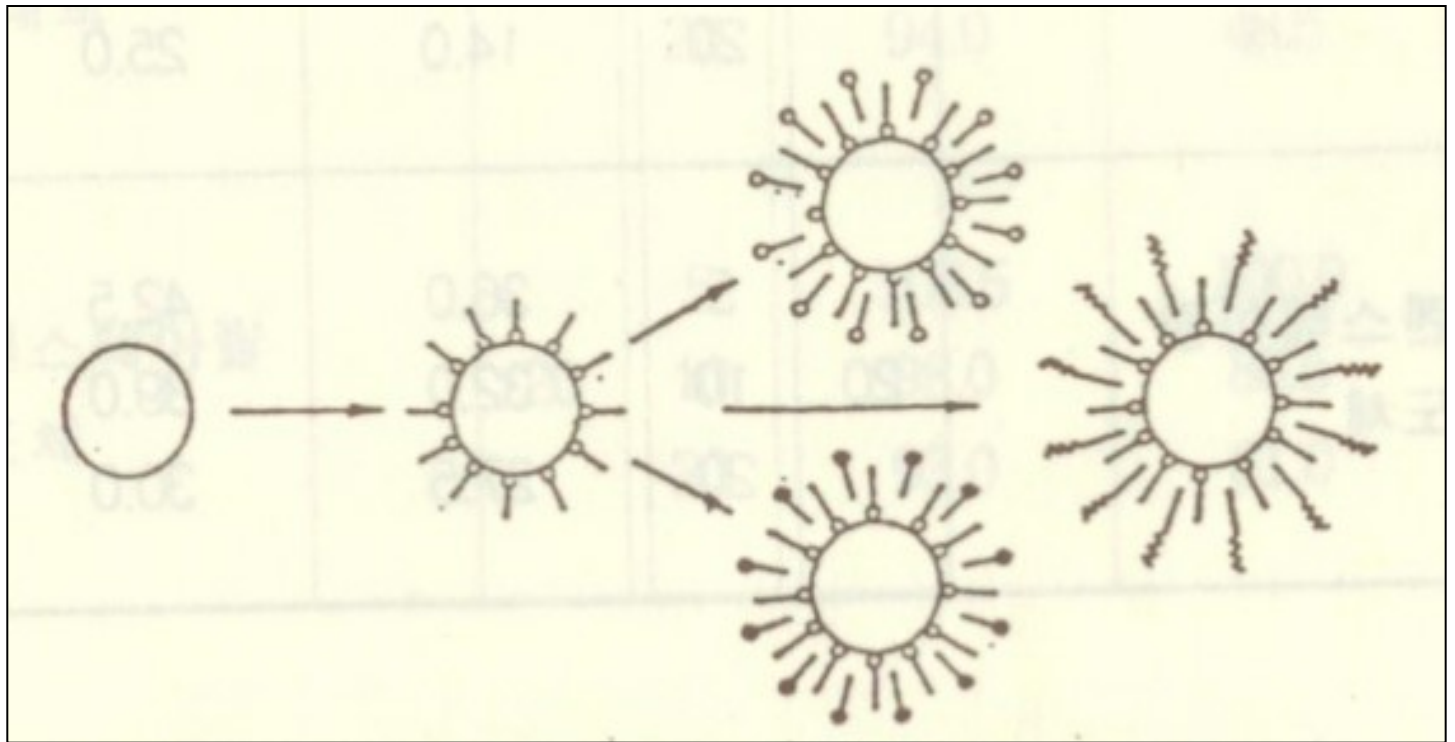
- 1) 안료, 분산매, 분산제의 3 성분을 동시에 혼합하여 분산
 - 2) 분산매에 미리 분산제를 용해 후 안료 분산
 - 3) 분산매에 안료를 섞어 놓은 후 분산제를 가한 후 분산
 - 4) 안료 입자를 분산제로 Coating 시킨 후 분산매에서 분산
- 제품의 종류, 제형, 또는 안료 및 분산제 종류에 따라 가장 유리한 방법 선택
 - 적절한 방법 선정과 분산기를 동시에 고려하여야 함.
 - 이 때 분산 효율과 작업성이 좋아야 함.

(1) 수계(Water Phase) 화장품에서의 분산

- 수용액 또는 O/W Emulsion 같이 분산매가 극성을 띤 액체에서 분체가 분산되는 형태
- Color lotion, Water foundation, Eye liner, 마스크라, Clay pack 등이 있음.
- 물 외 Ethyl alcohol, 다가 alcohol(Glycerine, Propylene glycol 등), 고분자 물질, 전해질 등이 함유된 경우 더 복잡해짐.
- 상기 물질들은 분체의 분산력은 물론, 침전, 응집, 재분산 등에 영향이 큼.
- 계면활성제(분산제) 외 분산조제, 보호 콜로이드 등이 사용됨.
- 무기 분체에 계면활성제의 친유기가 흡착되어 친수성화 시킴.
- 계면활성제의 친수성기가 강하면 흡착이 잘 안되어 효율 떨어짐.

◦ 이중 흡착 방법

- 1단계막 : 수용액 속에 안료입자 분산 → 안료입자와 반대 하전의 이온 계면활성제 첨가 → 응집, 침강
- 2단계막 : 1단계 용액에 이온, 혹은 비이온 계면활성제 가하여 분산



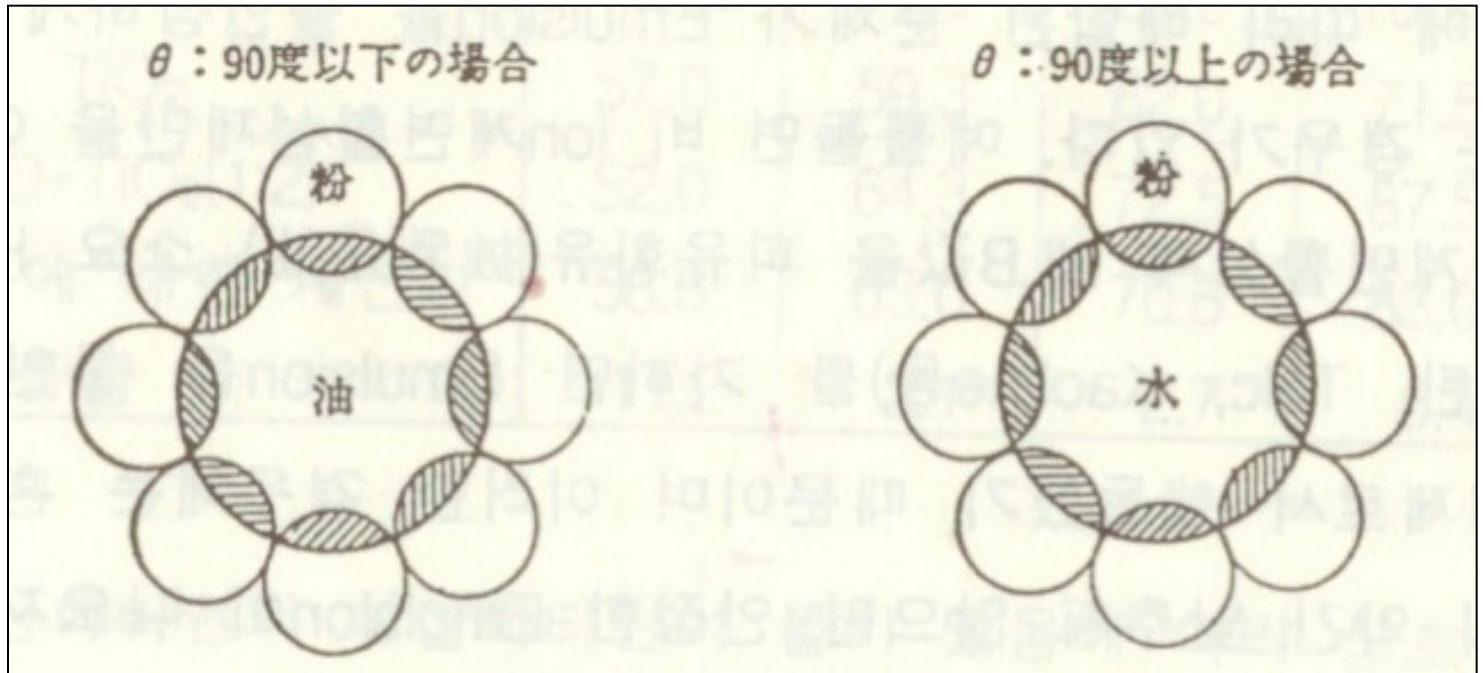
- : 안료와 반대 하전의 이온 계면활성제
- : 안료와 같은 하전의 이온 계면활성제
- 〰 : 비이온 계면활성제

(2) O/W 형 Emulsion에서의 안료 분산

- O/W 형 Emulsion속에 안료가 분산된 것
- Make-up base, Liquid foundation, 마스크라, Eye liner 등이 있음.
- 열역학적으로 매우 불안정하여 침전 및 분리가 일어나기 쉬움.
- O/W Emulsion에서 안료의 분산현상
 - 수상에 분산함
 - Oil-Water 계면에 집합하기 쉬움
 - Oil과 Water의 양쪽에 집합하기 쉬움
- 사전에 안료를 계면활성제로 코팅하여 수상에 고루 분산되게 하여야 좋음.
- 계면활성제와 안료의 반응에 주의
- 안료가 계면에 집합하면 계면활성제의 위치에 안료가 차지하여 유화를 불안정하게 만듦.

◦ 분체가 유화제로서의 행동

- 분체가 미립화되면 단위 체적당 표면적이 커져 중력의 영향보다 계면장력의 영향이 커짐.
- 접촉각이 90° 보다 크거나 작을때 유화제로 작용
- 접촉각이 90° 이하시 O/W 형의 Emulsion
- 접촉각이 90° 이상시 W/O 형의 Emulsion



- O/W 형 Emulsion에서 안료와 안정성의 문제
 - 각 안료마다 안정화 pH 영역이 다름.
 - 이산화티탄은 pH7에서 (+)로, Kaolin의 경우 (-)로 대전하여 서로 결합할 수 있음.
 - 따라서 이들의 비율에 따라 안정성이 달라짐.

(3) 수계(Water Phase)에서 안료의 상호작용

- 산화아연은 이산화티탄이나 Talc에 비해 강한 반응성 나타냄.
- 산화아연과 이산화티탄은 상호작용이 있으며 이를 이용하여 반응성을 최소화(Calamine Lotion)

안료의 상호작용에 의한 침강용적의 영향

안료	H ₂ O/EtOH(%)	침강용적 (ml)					
		0	1	2	5	10	100
ZnO		6.20	70.5	88.0	106.0	106.0	106.0
TiO ₂		57.0	59.3	62.0	71.5	77.0	53.0
ZnO+TiO ₂ (1:2)		52.0	64.3	72.5	87.5	92.5	106.0
상호작용에 대한 계산치		58.6	63.0	70.6	83.0	86.7	70.6
증감 %		-11.2	2.1	2.7	5.4	6.8	50.0

(1) 비수계 화장품에서의 분산

- Lipstick, Lipgloss, Nail enamel 등은 비수계의 분산매 중에 안료가 분산된 색조 화장품
- 분산상태에 따라 사용효과가 달라짐.
- 이들은 또한 유변학적 성질에 영향을 주어 천연성, 외관, 색채효과, 화장의 지속성, 안정성이 달라짐.

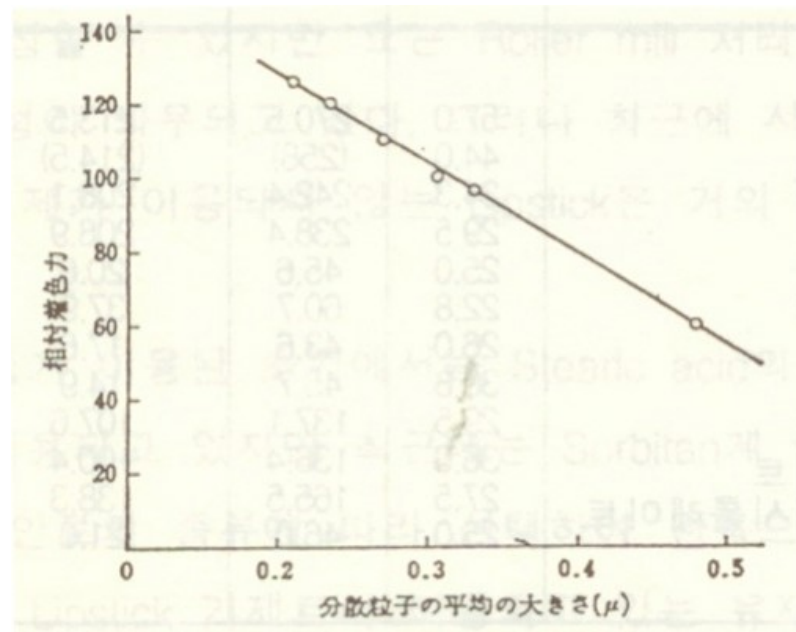
1) 비수계에서의 안료 분산

- Lipstick, Pencil 류에서는 경도가 높은 Paste상이기 때문에 침강문제는 생기지 않지만 장기 보관 중 Sweating(발한), Bleeding(번짐현상)이 일어남.
- Lip gloss, Nail enamel 같은 저점도의 액체인 경우 장기간 걸쳐 분산상태를 안정화시키는 것이 어려움.
- 비수계에서 분산성 정도는 분산매의 극성과 안료입자의 표면 극성에 의해 좌우됨.
- 안료 입자의 표면에 단분자막 또는 이중흡착을 형성시켜 서로 서로 간의 응집 방지

2) 유성 분산매 중에서의 안료 분산

- 안료를 미리 처방중의 원료유지 일부에 혼합하여 Roller Mill 혹은 Colloid Mill 등을 이용하여 기계적인 힘에 의해 강제 혼합하여 제조시 사용
- 계면활성제를 이용한 분산 방법이 있으나 입술에 사용하는 제품엔 안전성 문제야기
- Lipstick류는 계면활성제 대신 극성이 있는 유지류를 사용하여 분산
- Lipstick류에서 분산성에 의한 문제는 Sweating, 얼룩, 발색력 등임.
- Sweating의 원인 : 안료 분산성의 불균일, 사용 Oil과 Wax의 사용성
- 이산화티탄의 다량 사용시 문제가 더 심해짐.
- 습윤점-유동점 차 적게 함.

- 안료를 분산매 중에 분산시킨 경우 : 색의 농도(발색력)은 반드시 안료의 첨가량에 따라 비례하지 않음.
(예 : 분산된 안료입자 크기 $\frac{1}{2}$ → 색의 농도 2배
입자의 크기가 2배 → 색의 농도 2배)
- 안료의 분산성에 따라 색의 농도가 달라짐.
- 파스텔조의 Lipstick : 이산화티탄 많이 함유, 미분쇄 효과 떨어짐.
전연성 나쁘고, 얼룩, 쉽게 지워짐.
- 안료 분산성은 색조 제품의 상품적 가치를 좌우함.



3) 유기용매 중의 안료 분산

- 유기용제를 분산매로서 안료가 분산되어 있는 대표적 제품
→ Nail enamel (안정성 문제 : 응집 및 침강)
- Nail enamel의 구성
 - 분산매 : Nitro cellulose, 합성수지, 가소제, 혼합유기용제
 - 분산질 : 유기안료, 무기안료, Pearl 등
- 유기용제
 - 극성용제 : 알코올류 (화학적 활성 있음)
 - 비극성용제 : Benzene, Toluene, Xylene (화학적 불활성)
- (비)극성안료-(비)극성용제 : 분산성 좋음.
- 안료와 용제의 극성차가 크면 분산성 나쁨.
- 용제의 Solubility parameter와 분산질의 분산성은 매우 밀접
- 용제 Solubility parameter와 분산질의 SP 값 일치하여야 함.

용제의 Solubility parameter

용 제	S P	용 제	S P
시클로헥산	8.18	이소아밀알코올	9.6
초산아밀	8.3	아세톤	9.8
초산이소아밀	8.4	시클로헥산	9.9
초산부틸	8.5	세로솔루브	9.9
크실레	8.8	아밀알코올	10.9
부틸셀룰로스	8.9	이소부틸알코올	11.0
톨루엔	8.91	부틸알코올	11.4
산화에틸	9.1	시클로헥사놀	11.4
벤젠	9.15	이소프로필알코올	11.45
메틸에틸케톤	9.22	에틸알코올	12.7
트리클로로에틸렌	9.3	물	23.4

예 : 이산화티탄, 황산화철 : 11.4, Carbon black : 8.5

- 분산질에 대한 분산성 연구
 - 비수계에선 전하 반발력이 없음.
 - 계면활성제 흡착 이용

안료의 자유 침강속도(cm/sec)

안 료	물	에틸알코올	프로필알코올	부틸알코올
이산화티탄 (Anatase)	9.25×10^{-4}	0.556×10^{-4}	1.000×10^{-4}	2.040×10^{-4}
이산화티탄 (Rutile)		1.250×10^{-4}	1.180×10^{-4}	1.030×10^{-4}
산화아연		2.500×10^{-4}	0.532×10^{-4}	0.313×10^{-4}
탄산칼슘		1.530×10^{-4}	0.778×10^{-4}	0.556×10^{-4}
카올린		0.250×10^{-4}	16.70×10^{-4}	
카본블랙			16.70×10^{-4}	
벤가라			1.390×10^{-4}	
황산화철		0.227×10^{-4}	0.185×10^{-4}	1.030×10^{-4}

◦ 계면활성제로 분산질의 표면처리

① 액상처리법

- 친유성, 양성 계면활성제 이용
- 계면활성제를 흡착시켜 친유성기를 외측으로 배향하게하여 분산질의 친유성화

② 기상처리법

- 지방족 amine, 지방족 alcohol, 친유성 계면활성제 이용
- 이들 기화하여 교반중 안료입자에 분무, 흡착

③ 표면 처리 방법의 이점

- 비수 용매에 적시기 쉽고 작업성 향상
- 분산성 양호, 선명한 색상 및 양호한 광택
- 피부 부착성이 높고 내수성 좋음.
- 성형 쉽고 타정이 잘되며 내충격성 강해짐.