

Skin care 화장품으로서 단상형 액정조성물의 제조 및 응용

박병덕, 이명진, 이종기, 이승현*
애경산업 중앙연구소, 연세대학교 의과대학*

The Preparation and Application of Lamella Liquid Crystal to Skin Care Product

Byeong Deog Park, Myungjin Lee, Jong Gi Lee, Seung Hun Lee*
Aekyung Central Research Lab., Yonsei University College of Medicine*

요 약

비이온 계면활성제, 다가알코올, 물과 오일을 사용하여 단상형 액정 조성물을 제조하였고 이에 대한 물리적 성질을 조사하였다. 소수성기가 Y 형인 비이온 계면활성제인 POE octyldodecyl ether series 와 친수성기가 Y 형인 POE glyceryl monostearate series 가 2:1 로 혼합한 계면활성제 system 에 다가알코올이 혼합됨에 따른 상의 변화를 관찰하여 본 결과 7:3, 6:4, 5:5 인 비율에서 라멜라 액정상의 구조($L\alpha$)가 잘 발현됨을 보여 주었으며, 상기 비율에 유성성분의 함량에 따른 라멜라 액정상의 발현을 관찰한 결과 계면활성제의 친수성이 높고, 계면활성제와 다가알코올의 비가 7:3 인 system 에서 상대적으로 높은 오일을 함유한 라멜라 액정구조 형성이 가능함을 확인하였다. 전상이 되지 않은 상태로 라멜라 액정조성물의 친수성 층에 수분의 함유 정도를 관찰하여 본 결과 제조된 라멜라 액정조성물은 25 ~ 40% 정도의 수분을 라멜라 층간에 함유할 수 있음을 확인하였고, 액정조성물의 피부 도포 시에 우수한 피부 수분 함유 효과를 보여 주었다.

1. 서론

최근 기능성 화장품에 대한 관심의 증대와 더불어 스킨 케어 화장료에는 피부에서의 수분유지, 유용성 물질의 흡수, 침투 등의 기능적인 욕구에 대응하여 리포솜(liposome), 액정(liquid crystal), 겔(gel), 다중층상 유화물(multi-lamellar emulsion), 등 다양한 양친매성 지질의 구조체 또는 분산계가 연구되어 오고 있다. 특히 유화물의 생성 과정이나 얻어진 유화물중에 액정과 같은 고차 회합체가 형성될 경우, 안정성, rheology 적 특성, 수분유지(보습효과) 등이 크게 변화하기 때문에 액정이 관여하는 유화의 기전이나 물성의 해석 그리고 액정을 이용한 유화 기술의 개발에 대해서는 많은 연구들이 수행되어 왔다.

최종 조성물이 라멜라 액정상 제형의 경우, 기존의 O/W, 및 W/O 제형과 비교하여, 항습력이 뛰어나고 여러가지 유효성분의 안정화 시스템, 그리고 액정 유화법(혹은 D 상 유화법)으로의 응용이 가능하다는 점에서 많은 주목을 끌고 있다.

이에 기존에 잘 알려진 비이온 계면활성제로 연속상의 라멜라 액정 제형을 제조함에 있어서 라멜라 제형 제조와 이의 물리적 특성에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 실험 및 결과

2-1. 시약 및 재료

사용된 계면활성제는 POE (25) octyldodecyl ether (OD-25, Nihon Emulsion Co.), POE (20) octyldodecyl ether (OD-20, Nihon Emulsion Co.), POE (16) octyldodecyl ether (OD-16, Nihon Emulsion Co.), POE (5) octyldodecyl ether (OD-5, Nihon Emulsion Co.) 그리고

glyceryl monostearate POE (30) (Nihon Emulsion Co.), glyceryl monostearate POE (20) (GM-20, Nihon Emulsion Co.) 그리고 오일로서는 isopropyl myristate (태동화학)와 isopropyl palmitate (태동화학)가 사용되었고 다가알콜인 glyceine (Junsei Co.), polyethylene glycol (Junsei Co.)이 사용 되었으며 물은 증류수가 사용되었다.

2-2. 오일을 함유한 조성물 제조

OD-25, OD-20, OD-16, OD-5 와 GM-30 와 GM-20 을 무게비 2:1 로 정량하여 가온 혼합한 후, 70% 다가알코올 (70% glyceine : 70% polyethylene glycol = 1 : 1)과 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8 의 비율로 혼합한 후 오일 (isopropyl myristate : isopropyl palmitate = 2 : 1)을 첨가하여 각각의 오일이 첨가된 조성물을 제조하였다.

2-3. 물리적 성질 측정 및 Phase Diagram 작성

제조된 조성물들의 정도를 측정하여 계면활성제의 hydrophilic-lipophilic balance(HLB) 값과의 관계를 조사하였으며, 라멜라 상의 특유한 광학적 성질인 편광 하에서 빛을 복굴절로 산란하는 물리적 특성을 이용하여 조성물의 편광상 ($L\alpha$)을 확인 하여 편광상이 나타나는 영역을 phase diagram 으로 표시 하였다.

2-4. 전기전도도의 측정

제조된 액정 조성물에 물을 점차적으로 첨가하면서 pH meter 를 이용하여 전기전도도를 측정하였다.

2-5. 피부 수분 함유량 및 경피 수분 손실량 측정

피험자의 양팔 내측에 1) 무시료, 2) 액정 조성물, 3) 바세린, 3) 일반 O/W 에멀전을 각각 도포한 후 15 분 동안 말린 후에 화장지로 닦아내고 시료 도포 후 20 분, 1

시간, 2 시간, 4 시간, 6 시간에 각각 Corenometer(Courage+Khazaka, KÖln-Germany)와 Tewameter(Courage+Khazaka, KÖln-Germany)를 사용하여 피부각질층의 수분함유량과 경피수분손실량을 측정 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 라멜라 액정 조성물의 제조와 물리적 성질

라멜라 액정구조의 회합체는 계면활성제의 농도 및 조건에 따라서 나타날 수 있다. 유화 중에 라멜라 구조가 발현이 되는 영역은 대체로 phase inversion temperature (PIT) 근처에서 나타나게 되며, 이는 비이온 계면활성제의 HLB 값이 온도에 따라서 변화하기 때문이다. 온도가 높지 않는 상온에서도 계면활성제의 농도가 증가함에 따라서 여러가지 회합체의 형성이 나타나고, 음이온 계면활성제인 AES 의 경우 고농도 (약 70% 정도) 영역에서 라멜라 액정구조가 잘 나타나는 것으로 알려져 있다. 라멜라 액정구조 형성 여부는 일차적으로 계면활성제의 구조 자체에서 결정이 되며 계면활성제의 회합구조를 예측할 수 있는 가장 중요한 factor 는 packing parameter 라고 볼 수 있다. 통상 packing parameter 의 값이 1 에 가까운 계면활성제가 라멜라형의 회합체 형성에 용이하며, 상기와 같은 이유로 레시틴과 같이 알킬기가 두개이고 친수성 head group 이 하나인 양친매성 물질이 라멜라 형의 회합체가 형성이 잘되는 것으로 해석되고 있다. 또한 세라마이드의 경우에 있어서도 구조적으로 볼 때 packing parameter 의 값이 1 에 가까우므로 각질층에서 지방산과 콜레스테롤과의 혼합체로 라멜라 액정구조로 존재하게 된다.

본실험에 사용한 계면활성제 시스템으로는 친유부가 Y 자로 갈라진 계면활성제와 친수부가 Y 자로 갈라진 계면활성제를 적절하게 혼합함으로써 혼합계면활성제의

packing parameter 가 1 에 가깝도록 조정을 하였다. 친유부가 Y 자로 갈라진 계면활성제로서는 POE (25) octyldodecyl ether (OD-25), POE (20) octyldodecyl ether (OD-20), POE (16) octyldodecyl ether (OD-16), POE (5) octyldodecyl ether (OD-5)를 사용하였으며, 친유부는 직쇄이나 친수기가 Y 형으로 갈라진 형태의 계면활성제로서 POE (30) glyceryl monostearate (GM-30)와 POE (20) glyceryl monostearate (GM-20)을 사용하였다. OD series 와 GM series 와의 혼합비는 GM series 계면활성제의 친수기가 Y 자형이며 20 mole 의 POE 가 부가된 형태로 매우 bulky 한 점을 감안하여, OD series 와 GM series 와의 혼합비는 2:1 로 고정하였고, 친수 성분으로서 다가 알코올과 유성분에 첨가에 따른 물리적 성질을 점검하였다. 각각의 (1) 계면활성제 (OD-25 : GM-30), (2) 계면활성제 (OD-20 : GM-20), (3) 계면활성제 (OD-20 : GM-20), (4) 계면활성제 (OD-16 : GM-20), (5) 계면활성제 (OD-5 : GM-20)의 각각의 시료를 다가알코올 (70% glyceine : 70% polyethylene glycol = 1 : 1)과 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8 의 비율로 섞은 후 오일을 첨가, 최종 조성비를 계면활성제 : 70% 다가알코올 : 오일의 비가 1 : 1 : 1 되게 한 후 각각의 시료의 점도와 편광상을 측정 하였다. 계면활성제상 (D 상)의 제조에 사용되는 다가 알코올로서, propylene glycol 의 경우 계면활성제 system 을 hard 하게 유지시키는 성질이 크고, 글리세린의 경우 soft 하게 하는 경향이 있어서 두 다가 알코올을 1:1 로 혼합하여 사용하였다. 계면활성제와 다가알코올의 비가 6:4 ~ 4:6 일 때 정도의 증가가 관찰이 되었으며(그림 1) 각 혼합비를 편광하에서 관찰하여 라멜라 액정상이 나타나는 영역을 살펴본 결과(그림 2) 계면활성제 system 의 친수성이 비교적 높은 OD-25 : GM-30 계에서 라멜라 액정상이 나타나는 영역이 넓고 (7:3 ~ 5:5) 상대적으로 HLB 값이 낮은 계 (OD-16 : GM-20)에서는 상대적으로 좁은 영역에서 라멜라 액정상이 나타나는 경향을 보여주었다. 그리고 (5) 계면활성제 (OD-5 : GM-20) 시스템은 다가 알코올과의 거의 모든 비율에서 분리되는 불안정한 상을 나타 내었으므로 다음 실험 진행에서는 제외되었다. 계면활성제와 70%

polyol 의 비가 4:6 인 경우 비록 고점도의 회합구조를 보이거나, 편광하에서는 이렇다 할 이방성을 보이지 않아 라멜라형의 회합구조는 아닌 것으로 생각되고, 매우 고점도로 skin care 화장품에는 부적합 한 것으로 판단되었다.

3-1. Phase Diagram 작성

위의 계면활성제와 70% 다가알코올의 비율 중에서 $L\alpha$ 가 나타나는 영역에서 오일의 첨가에 따라 상의 변화(그림 3)를 관찰하고 $L\alpha$ 영역이 나타나는 부분을 Diagram 으로 표시 하였다. (1)과 (2)에서는 3:7, 4:6, 5:5 의 영역에서 비교적 (3)과 (4) 즉, 4:6 와 5:5 에 비해, 넓은 영역에서 $L\alpha$ 가 나타났으나 오일의 첨가에 따른 $L\alpha$ 영역이 나타나는 경향은 모든 조성물에서 비슷 하였다. 특히 (1)과 (2)의 7:3 그리고 (3) 과 (4)의 6:4 의 조성비에서는 다른 비율보다 오일의 함량이 매우 높은 영역에서도 $L\alpha$ 을 보여 주었다. 즉 계면활성제의 함량이 높을수록 라멜라 액정구조 내로 오일상을 함유하는 능력이 증가됨을 보여준다.

3-2. 물첨가에 따른 라멜라 액정상의 변화

라멜라 액정상에 물이 첨가될 경우, 일정량까지는 라멜라 구조의 친수성 layer 에 끼어 들어가게 되고, 어느 임계점이 되면 O/W 형의 유화물로 전이가 되게 된다. 라멜라 구조의 회합체를 피부에 적용 시 수분보유량의 증가는 공기중의 수분이나, 체내에서 방출되는 수분이 라멜라 액정상의 친수성 층에 끼어 들어가게 되며, 전체적으로 수분 보유능을 높이게 된다. 라멜라 상의 친수성 층에 함유가 가능한 수분의 양을 알아보기 위하여 제조된 라멜라 상에 물을 첨가함에 따라서 전기전도도를 측정하였다 (그림 4). 측정 샘플은 HLB 가 높은 OD-25 : GM-30 과 상대적으로 낮은 OD-16 : GM-20 을 선택하였고 70% 다가 알코올 과의 비율은 5:5, 오일의 최종 조성물의 함유량은 33.3(wt.%)인 지점을 선택하여 물로 희석 시에 전기전도도의 변화

를 측정 하였다. 우선 상대적 전기 전도도의 값을 알기 위해 파인오일 (0.00 μS), 에탄올 (0.24 μS), 증류수 (4.12 μS), 수돗물 (113.5 μS)의 값을 측정 하였고 여기서 전기전도도 값이 높은 수돗물을 사용하여 회석하였다. OD-25 : GM-30 와 OD-16 : GM-20 의 경우 전도도 상승의 같은 패턴을 보였으나 HLB 가 낮은 OD-16 : GM-20 이 상대적으로 적은 물의 회석량에서 수돗물과 평형 점에 도달하였다. 이는 친수성도가 상대적으로 약하기 때문에 친수성 층간에 수분의 안정화 시킬 수 있는 수분의 양이 상대적으로 적은 것으로 이해된다. 그리고 두 경우 모두 전체 조성물 중 수분의 함량이 약 25% ~ 40% 일 때까지 전도도의 변화는 미약 하였으나 그 이후 부터는 값의 선형적으로 상승 폭이 커지는 경향을 보이므로 라멜라 액정상 중에 수분을 안정화 시키는 것은 25% ~ 40% 정도라고 보여진다. 형성된 라멜라 상에 물을 첨가함에 따라서 상전이를 보면 50% 정도의 물의 첨가에 따라 유백색 혹은 미세한 O/W 형으로의 전상되는 것으로 보여주고 있다 (그림 5, 6).

3-4. 각질층 수분함유량 및 경피 수분 손실량 측정

그림 7, 8은 건강한 피험자의 양팔 내측에 1) 무시료, 2) 액정 조성물, 3) 바세린, 3) 일반 O/W 에멀전에 대한 단기 각질층 수분함유량과 경피 수분 손실량을 측정한 결과를 보여준다. 경피 수분 손실량의 경우 모든 조성물 및 무시료에서 동일한 값을 보여주어 적용한 시료들이 피부 각질층의 보호기능에 이상을 주지 않은 것을 보여 주고 있다. 그러나 각질층 수분함유량의 경우에는 4 가지의 경우에 있어서 매우 다른 양상을 보여주고 있다. 무시료의 경우 각질층 수분함유량의 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 바세린 (pure petroleum jelly)의 경우와 올레인산 트리글리세라이드가 주성분이 시판의 O/W 이멀션과의 경우 도포 후 30 분이 경과하자 각질층 수분량이 증가한 경향을 보여주며 이후 점차적으로 감소하는 경향을 보여준다. 라멜라 액정조성물이 바세린과 일반 O/W 에멀전에 비해 30 분 경과 후에 높은 각질

층 수분함유량을 보여 주고 있으며, 시간이 경과 함에 따라서도 높은 수분 보유 경향을 보여줌을 알 수 있다. 이는 라멜라 층에 의해 피부내부에서 밖으로 증발되는 수분을 층간격으로 잘 흡수할 수 있기 때문으로 보이며 향후 높은 수분 유지력을 갖는 제형으로서 응용이 기대된다.

4. 결 론

피부 각질층의 수분을 유지 시키기 위해서는 피지, 천연보습인자, 세포간지질의 라멜라 액정구조가 매우 중요한 요소로 알려져 있고, 최근에 세포간지질의 성분과 구조에 대한 많은 관심들이 세라마이드 및 세라마이드를 이용한 다중층상 유화물에 대한 연구가 활발히 되고 있다. 세라마이드 자체가 보호기능에 매우 중요한 요소이나, 더욱더 중요한 것은 세라마이드가 다른 성분과 함께 형성하는 라멜라 액정구조가 피부 보호기능의 주요소라는 점에 착안하며, 비이온 계면활성제와 유성성분, 친수성 성분의 단상형 라멜라 액정 조성물을 제조하였다. 제조된 라멜라 액정상 제형의 경우, 기존의 O/W, 및 W/O 제형과 비교하여, 수분 유지(보습효과)가 뛰어나고 액정 유화법(혹은 D 상 유화법)으로의 응용이 가능함을 보여 주어 향후에 기능성 스킨케어의 제형으로서 응용이 기대된다.

Abstract

One phase liquid crystal formula was developed by using of nonionic surfactants, polyols, water and oils and its physical property was investigated. At the system of 2 to 1 ratio of POE octyldodecyl ether series, which have Y type (branch type) hydrophobic group, and POE

glyceryl monostearate series, Y type hydrophilic group, it was examined that the formula at 7:3, 6:4, and 5:5 ratio of nonionic surfactant : polyols, shows $L\alpha$, a pattern which is a typical characteristic of liquid crystal structure under the cross microscope polarized film. As results of $L\alpha$ phase diagram study, the formula which had high hydrophilic nonionic surfactant and the 7:3 ratio of nonionic surfactant : polyol appeared to increase the amount of oil containment and to be capable of the lamella formation. Besides it was examined that lamellar liquid crystal formula could contain about 25 ~ 40% water between lamella layers and it was transformed into w/o emulsion following as water content increased. When the lamella gel was applied into a human skin, it was investigated that it had effectiveness in increasing transepidermal water content of the skin.

참고문헌

1. H. Tsutsumi, et. al., *JAACS*, **55**, 393 ('78)
2. H. Tsutsumi, 日化, 1691 ('81)
3. H. Sagitani, 油化學, **36**, 38 ('81)
4. H. Sagitani, *JAACS*, **58**, 738 ('81)
5. L. Marszall, *JAACS*, **59**, 84 ('82)
6. H. Sagitani, et. al., 日化, 1399 ('83)
7. H. Sagitani, et. al., 油化學, **33**, 156 ('84)
8. T. Suzuki, et. al., 日化, 633 ('86)
9. H. Kunieda, *J. Colloid Interface Sci.*, **114**, 378 ('86)
10. T. Suzuki, et. al., 油化學, **36**, 588 ('87)
11. H. Sagitani, *J. Dispersion Sci. Tech.*, **9**, 115 ('88)
12. T. Suzuki, et. al., *J. Colloid Interface Sci.*, **129**, 491 ('89)
13. H. Sagitani, et. al., *Fragrance Journal*, **4**, 34, ('93)

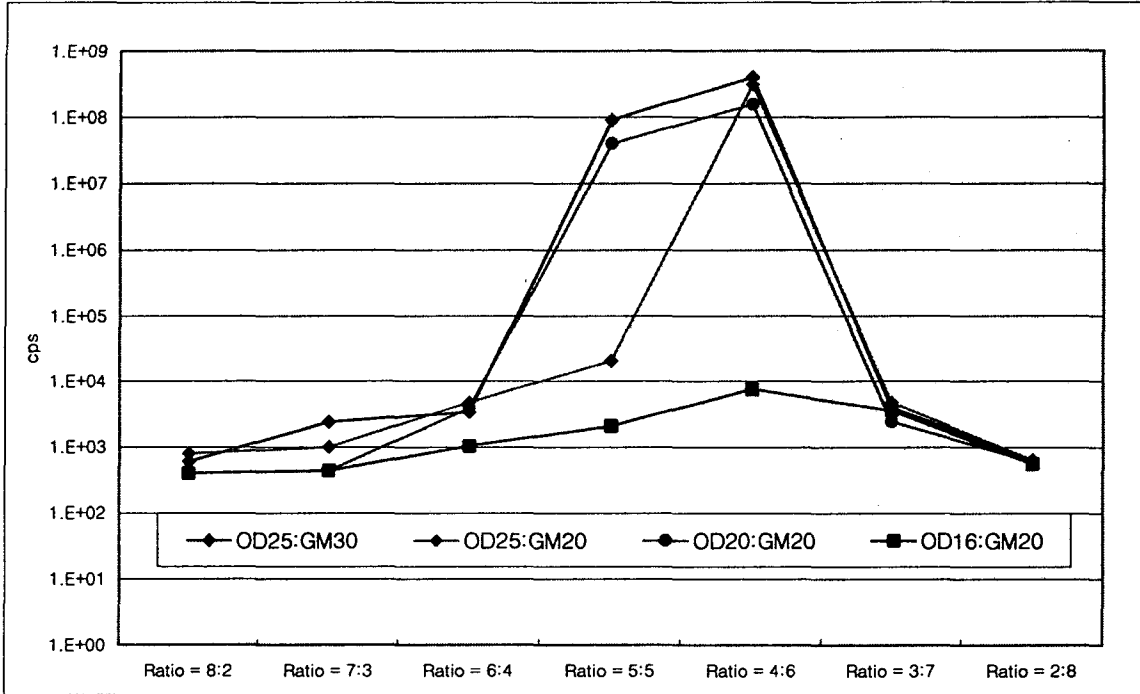


그림 1. 계면활성제 혼합 시트템과 폴리올과의 혼합비에 따른 rheology 특성

Ratio	Surfactant						70%
	8:2	7:3	6:4	5:5	4:6	3:7	
OD25:GM30							
OD25:Gm20							
OD20:GM20							
OD16:GM20							

그림 2. 계면활성제 혼합시스템과 폴리올과의 혼합비에 따른 라멜라 액정상의 발현

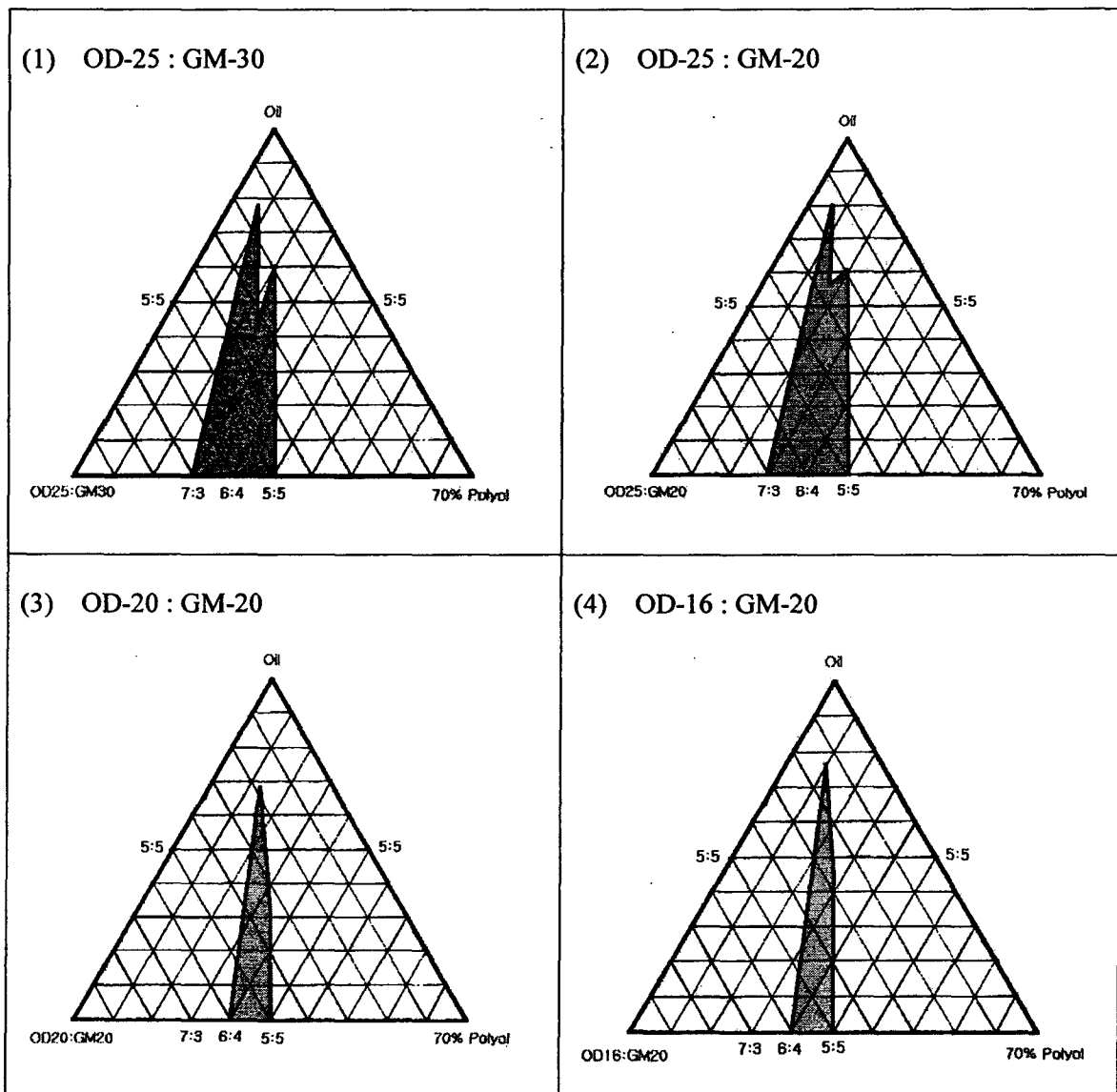


그림 3. $L\alpha$ 영역을 보여주는 Phase Diagram

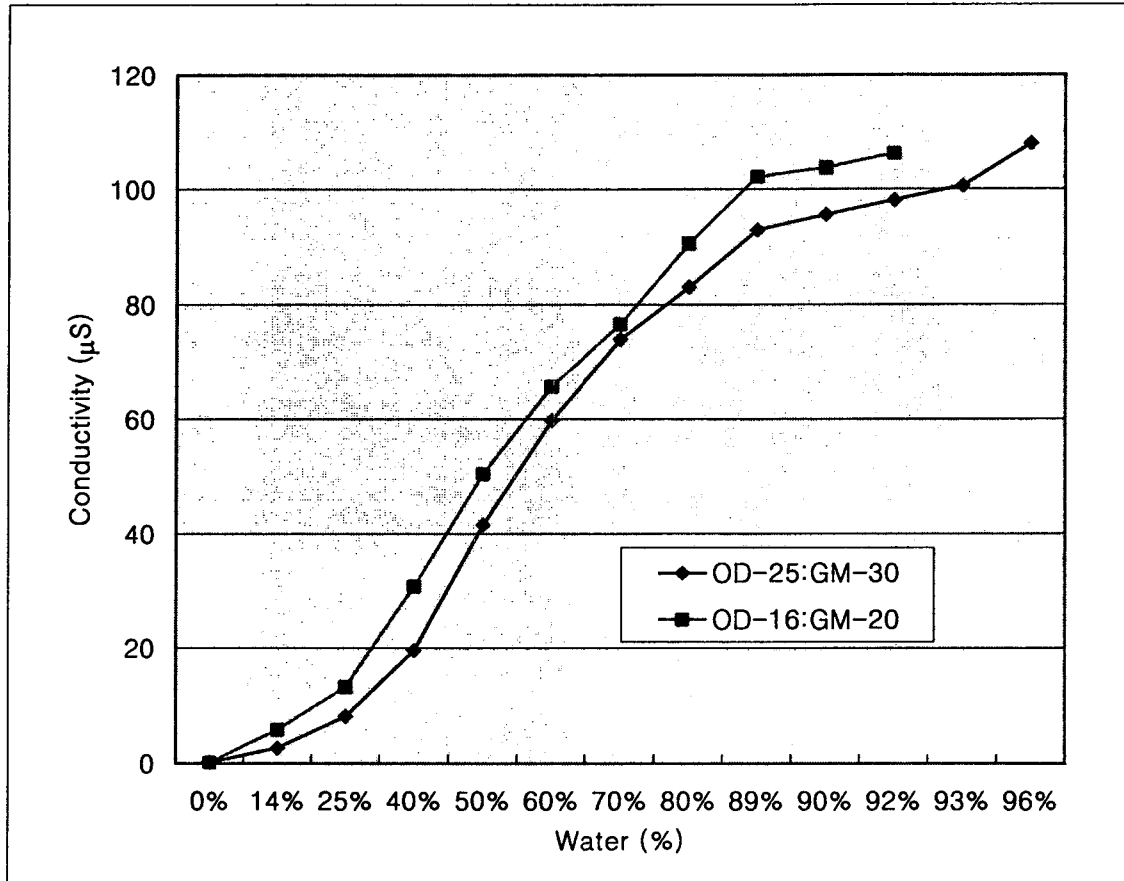


그림 4. 물의 첨가에 따른 전기전도도의 변화

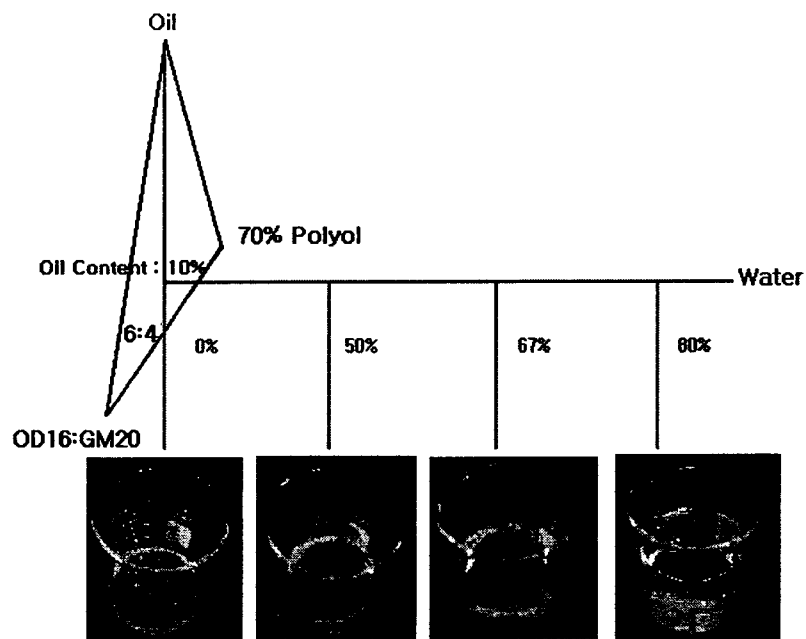


그림 5. 물첨가에 따른 라멜라 액정상의 변화 (오일의 함량 = 10%)

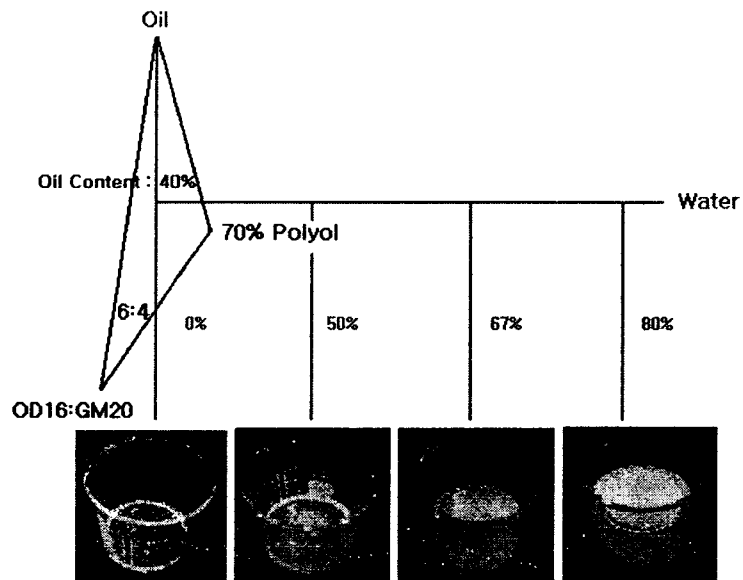


그림 6. 물첨가에 따른 라멜라 액정상의 변화 (오일의 함량 = 40%)

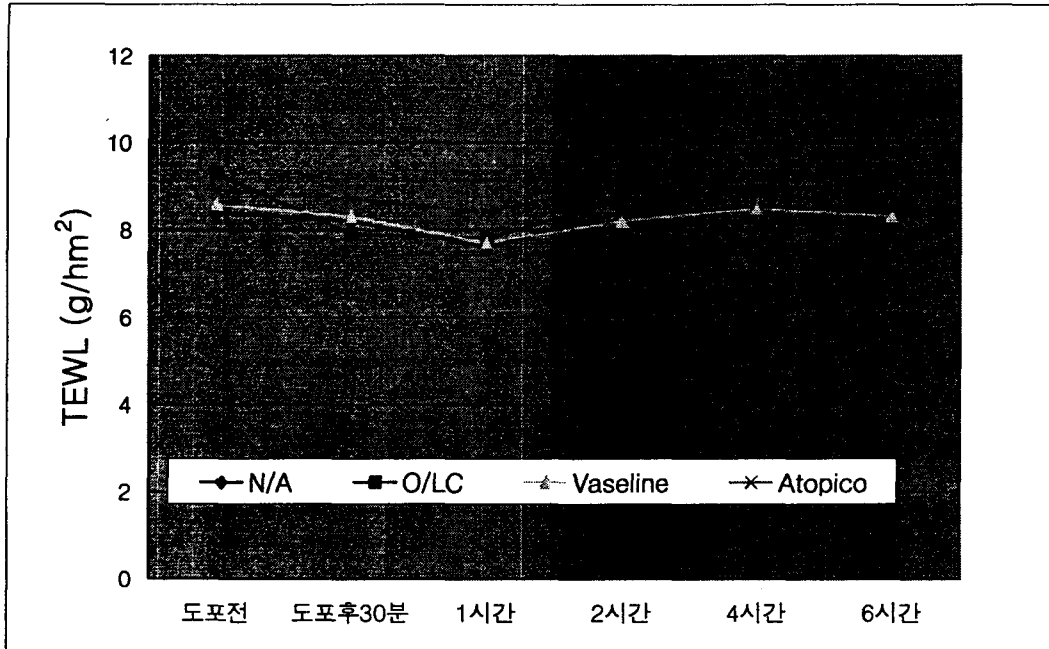


그림 7. 시간 경과에 따른 경피 수분 손실량의 변화

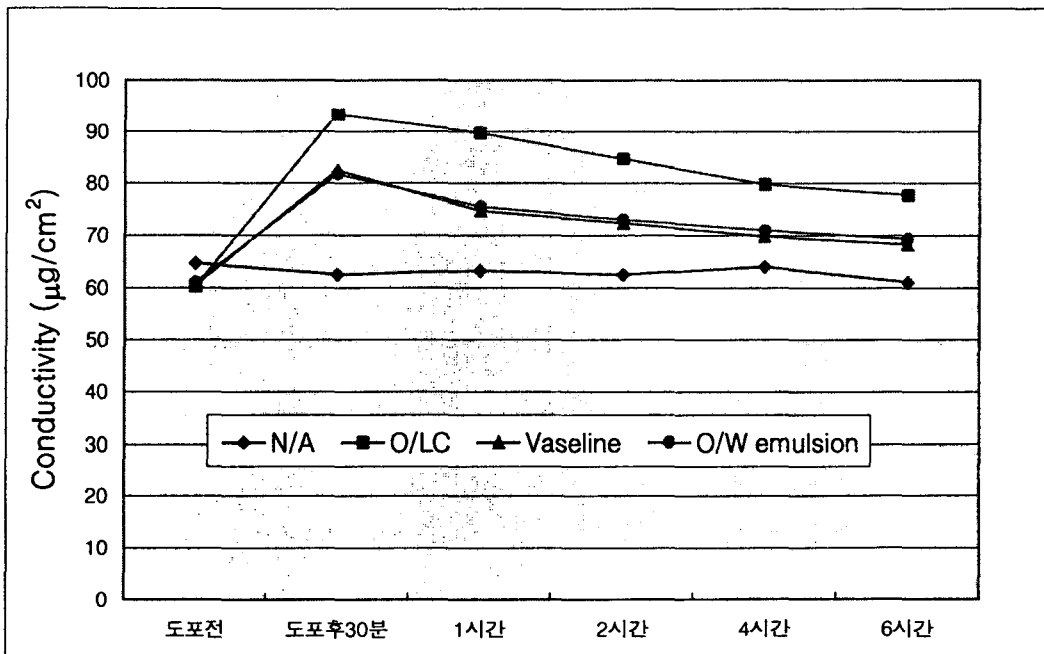


그림 8. 시간 경과에 따른 각질층 수분 함유량의 변화