

화장품 산업의 액정기술과 피부보습효과

김 인 영[†] · 조 춘 구* · 유 희 창

엔프라니(주) 피부과학연구소, *숭실대학교 환경화학공학과

Liquid Crystalline Technology of Cosmetic Industry and Moisturizing Effect of Skin

In-Young Kim[†], Choon-Koo Zhoh*, and Hee Chang Ryoo

Skin Science Institute and R&D Center, Enprani Co., Ltd., 40-2, 3ga, Shinhung-dong, Chung-ku, Inchon 400-103, Korea

*Department of Chemical & Environmental Engineering, Soongsil University

요약: 본 연구는 화장품에서 사용되는 액정기술에 대하여 기술하였다. 액정이란 고체와 액체의 중간 상태에 존재하는 다양한 형태의 구조를 액정이라 한다. 계면활성제의 높은 농도에서 여러 가지 액정 상이 형성된다. 결정과 같이 분자배열이 규칙적이지는 않지만, 액체 상 보다는 비교적 규칙적인 상태를 액정 또는 메조페이즈(meso-phase)라고도 말한다. 일반적으로 화장품에서의 액정기술의 종류, 새로운 액정기술에 대하여 설명하였으며, 액정을 만드는 방법에 대하여도 자세히 기술하였다. 특히, 액정을 형성하기 위한 특별한 유화제의 종류에 대하여도 소개하였다. 액정을 형성하기 위한 대표적인 원료는 수소첨가 레시친, 세라마이드, 디팔미토일하이드록시프로린, DEA-세틸포스페이트, 제미니형 계면활성제가 있다. 액정의 형성을 관찰하기 위하여 편광 현미경을 사용하였으며, 가장 잘 나타나는 범위는 400배, 600배, 1,000배에서 잘 나타났다. 또한 액정이 가장 잘 만들어지는 droplet 입자크기는 1~10 μm 이었다. 임상 결과로서, 비타민 B₅의 액정에 대하여 피부 보습효과를 측정된 결과 일반 에멀전보다 우수한 결과(20% 이상)를 보였다(ANOMA t-test, $p < 0.05$).

Abstract: This study described about a liquid crystalline technology that is used in cosmetics industry. Various intermediate phases may exist between solid and liquid. At high surfactant concentration, several liquid crystalline phases can be made to have formed. Although molecular arrangement with crystallization is not regular, it is known that more relative regular state is liquid crystalline or meso-phase than liquid phase. Usually, it described in detail about manufacturing method that explained about a kind of liquid crystalline technology in cosmetics, a new liquid crystalline technology, and makes liquid crystalline. Specially, it introduced about kind of special an emulsifier to form liquid crystalline. There were hydrogenated lecithin, ceramide, dipalmitoylhydroxyproline, DEA-cetyl phosphate, Gemini-surfactant in representative raw material to form liquid crystalline. Liquid crystalline extent that used polarization microscope to observe formation, and appears best from 400 times, 600 times, 1,000 times well appeared. Also, droplet particle size that liquid crystal is made best 1.0~10.0 μm be. General emulsion more than superior result that measures the skin moisturizing effect to take advantage of liquid crystalline technology of vitamin was seen. As presence at a clinical result, wave and general emulsion more than superior result (more than 20%) that measures skin moisturizing effect about liquid crystalline of vitamin B₅ were seen (ANOMA t-test, $p < 0.05$).

Keywords: liquid crystalline, lecithin, emulsion, moisturizing effect.

1. 서 론

1.1. 액정의 종류

“액정(Liquid crystalline)”이란 사전적 정의를 살펴보면 다음과 같이 정의할 수 있다[1]. 액정이란 결정과 액체의 중간 상태라 할 수 있다. 즉 액체도 아니고 고체도 아닌 중간 상태의 물질이라고도 표현하며, 다르게는 제3의 물

질이라고도 표현한다[2]. 즉, 결정과 같이 분자배열이 규칙적이지는 않지만, 액체보다는 비교적 규칙적인 상태를 액정 또는 메조페이즈(meso-phase)라고도 말한다[2]. 일반적으로 교과서에 나오는 액정의 발생은 1888년 오스트리아의 식물학자 라이니처가 벤조산콜레스테릴이란 물질이 2가지의 녹는점을 나타내고 색이 서로 다르게 나타난다는 현상을 관찰하게 되었고, 그 후 라이니처는 독일의 물리학자 레만에게 편지로 이 사실을 알려 액정이론이 시작되었다.

[†] 주 저자 (e-mail: kimiy@enprani.com)

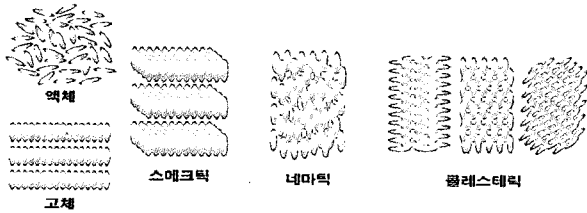


Figure 1. The schematic diagrams of the various liquid-crystalline.

1889년 레만은 많은 실험과 연구 끝에, 특정 액체가 복굴절 하는 성질 즉, 복굴절현상은 어떤 물질에 비춘 빛이 방향이 다른 2갈래로 나누어지는 현상으로, 일반 액체에서는 나타나지 않으나 방해석, 수정, 운모 등과 같은 결정체를 이룬 고체에서 나타나는 성질을 알아내었고, 레만이 이 상태를 액정 즉, 액체결정이라고 이름 붙이게 되었다. 우리에게 가장 잘 알려져 있는 LCD (liquid crystal display: 액정 표시 장치)는 바로 서모트로픽(thermotropic)이라는 액정을 이용한 것이다. 서모트로픽 액정은 일정한 온도범위에서 액정상태가 나타나는 것으로, 화면장치, 전자공학 등 현재 가장 많이 이용되고 있는 액정을 말한다. 서모트로픽 액정은 다시, 네마틱, 스멕틱, 콜레스테릭 액정으로 분류된다[3].

이러한 액정의 분자 배열은 온도 또는 전기장, 자기장에 의해 배열이 달라지게 되는데, 이러한 성질을 이용하여 노트북, 전자계산기 등의 표시화면에 이용하는 것이다. 액정 분자들은 대부분 막대모양의 구조적특성을 가지고 있으며, 분자간의 인력이 균일하지 않다. 이러한 구조들은 일반 결정과는 달리 그 분자의 격자상의 위치 뿐만 아니라 배향하는 막대의 위치나 방향에 따라 액정의 구조적 특성을 나타내는 매개적 변수가 된다. 그 성질을 나타내는 중요한 변수가 일반적으로 결정이 녹는다는 것은 이러한 위치의 질서가 깨지는 것을 의미하지만, 액정의 경우에는 Figure 1(a)와 같이 배향의 질서를 그대로 유지할 수가 있다. 이러한 구조를 네마틱상의 특징을 나타낸다. Figure 1(b), (c)는 분자들이 각 층을 형성하고 그 층위에 2차원 배열을 하는 스멕틱, 그리고 나선형 층에 배열한 콜레스테릭 상을 나타낸 것이다. 이러한 액정이론을 바탕으로 하여 다양한 기술들이 개발되어지고 있다.

1.2. 화장품산업에서의 액정기술의 응용

화장품산업에 있어서 액정(liquid crystalline)의 기술은 계면활성제에 의한 유화기술(emulsifying technology)과 함께 아주 다양한 제형과 효능을 가질 수 있도록 다양한 기술로 발전하고 있다. 화장품학에 있어서의 액정과학은 액정을 만들 수 있는 유화제의 종류, 인지질성분, 고급지방산이나 고급지방알코올이 폴리올류인 글리세롤과 젖음

현상(wetting phenomenon)을 통해 액정 droplet을 만들 수가 있다. 최근에는 이 산업의 응용분야로서 액정은 피부의 친화력과 효능의 극대화 하기 위하여 액정을 만드는 최적조건을 설정하는데 연구력을 집중하고 있다. 인지질과 유사한 제미니형 계면활성제, 세라마이드, 이와 유사한 형태 또는 기능성 성분들을 이용하여 다양한 모양과 구조로 개발되어지고 있다[4]. 특히 최근에는 피부의 보습 효과를 부여하기 위하여 이 액정기술을 응용하고 있으며, 피부의 미백 작용이나, 잔주름개선에 도움을 주는 피부의 용제품, 약물이 각질층(honey layer) 또는 진피층(dermis)까지 도달할 수 있도록 하기 위하여 고도의 기술로서 응용되고 있다. 또한 약물의 피부침투시간을 조절하여 부작용을 줄이고, 효능을 지속시킬 수 있는 기술로도 적용되고 있다. 일반적으로 화장품산업에서의 크림과 로션을 제조하는데 있어, 기제로 사용되는 지방 알코올은 점도 및 경도 강화제로 잘 알려져 있다. 이미 밝혀진 O/W (oil-in-water) 에멀전의 안정성을 향상시키는 방법으로 써, 세틸알코올이나 스테아릴알코올을 별도로 사용하고 있으나, Fukushima 등[5]은 세틸/스테아릴알코올의 배합으로 3차원 입자 구조를 형성시켜 액정의 안정성을 확보하였다. 그 후 많은 연구를 거듭하여 분산상인 '오일'의 droplet 주위에 다중층액정라멜라상(multi-layer liquid crystalline lamellar phase)이 형성되며, 이것은 세틸/스테아릴알코올의 조성에 의하여 발생된다는 것을 규명하였다. 이 기술은 고급지방알코올, 유화제, 글리세롤과 물의 조합에 의하여 나타나는 현상으로 피부 사용성이 좋지 않아 그다지 사용하지 않는 기술이다.

액정의 진보된 기술로서 O/W 에멀전 시스템에서의 계면을 안정화 하는 효과를 위하여 Suzuki[6]는 에멀전을 피부에 적당한 유분과 수분을 공급해 주는 방법으로 액정이론을 도입하여 화장품에 응용하였다. 그러나 비평형계에서 액정의 안정성의 유지와 유화제의 점성도가 떨어지는 단점이 있어, 이를 해결하기 위하여 지금까지 많은 연구와 실험이 진행되고 있다. 이들은 O/W 에멀전에 관여하는 세탄올과 스테아릴알코올 등의 고급알코올이 유화안정성을 향상시킴과 동시에, 계의 점성을 증가시키는 기능을 하는 것이 알려져 있으며, 많은 유화계에서 여러 종류의 고급 알코올류가 사용되고 있다. 이와 같은 고급 알코올의 작용은 에멀전 내에 있어서 액정 등의 고차구조체의 형성과 관련이 있는 것으로 알려져 있기도 하다. 또한, Nakanishi[7] 등은 각질세포간지질을 구성하고 있는 성분을 적절하게 배합시켜 피부의 보습력이 우수한 액정을 만드는데 성공하였다. 피부각질층을 분석하여 그 조성비와 유사한 조성으로 하여 피부와 유사한 구조인 액정을 만들어 산업에 응용한 바 있다. Sasaki[8]는 포스페티딜콜린 및 그 유도체를 사용하여 액정의 일종인 리포솜(lip-

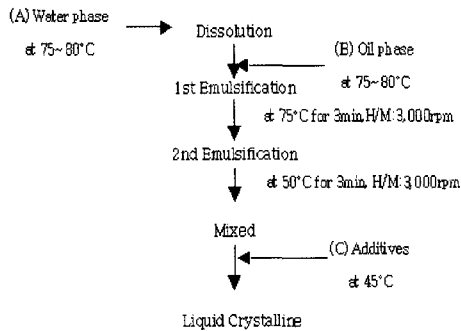


Figure 2. Manufacturing method of liquid crystalline.

osome)을 만드는데 성공하였다. 이 리포솜은 액정과는 다른 다중라멜라 형태(multi-lamellar type)의 소구체(vesicle)로써 액정과는 다르지만 유사한 상태라고 할 수 있다. 최근, Kunieda[9]는 옥타에틸렌글리콜도데실에테르(C₁₂EO₈)와 물, 오일의 3상계에서 적절한 혼합을 통하여 20°C 이하에서 큐빅상의 미셀이 형성된다는 새로운 액정구조를 만들었다.

화장품에 있어서는 여러 가지 원료를 사용하여 액정을 만드는 기술도 중요하지만 무엇보다도 피부의 친화력이 우수하고 피부흡수력 또는 피부침투시간 등을 고려하여 사용성이 우수한 제형으로 만드는 것이 무엇보다 중요하다. 또한, 유효성분을 액정 속에 담아 그 효능이 효과적으로 작용할 수 있도록, 그 기능과 작용에 맞도록 응용하는 것도 중요한 요소 중 하나라고 생각된다.

2. 액정의 제조방법

화장품산업에서 액정의 제조방법은 용매추출법, 초음파 소니케이션법, 호모믹서를 이용한 방법, 고압믹서를 이용한 방법 등 여러 가지가 있다. 그러나 본지에서는 대표적으로 호모믹서를 이용한 방법에 대하여 좀 더 세부적으로 기술하고자 한다. 일반적으로 화장품에 응용되고 있는 액정기술은 다양한 원료 배합에 따라 용융점이 달라지고 액정이 형성되는 온도 조건에 따라 액정형성 여부가 결정되므로 결론적으로 서모트로픽 액정기술이라고 할 수 있다. Table 1은 액정을 만들기 위한 대표적인 조성비를 나타내었다[10]. 우선 액정을 만드는데 있어 가장 중요한 요소는 액정이 형성될 수 있는 계면활성제를 선정해야 하고, 좀더 안정한 액정을 형성하도록 보조계면활성제의 선정 또한, 오일과 폴리올의 배합이 중요하다. 대표적인 액정의 제조방법을 Figure 2에 나타내었다. 액정을 만드는 제조 방법으로써, Table 1의 (A)상(water-phase)을 총량이 100 g이 되도록 정확하게 계량한 다음, 75~80°C까지 가온하여 완전히 용해시키고 별도로 보관한다. 또한, (B)상(oil-phase)을 정확하게 계량하여 75~80°C까지 가온,

Table 1. Composition of Liquid Crystalline with Hydrogenated Lecithin in O/W Emulsion

	Ingredients	wt%
Water phase	hydrogenated lecithin	1~4.00
	butylene glycol	1~5.00
	glycerin	1~4.00
	EDTA-2Na	0.01~0.05
	methyl paraben	0.01~0.2
	water	q.s
Oil phase	capric/caprylic triglycerides	1~3.00
	isononyl isononanoate	1~3.00
	macadamia oil	1~3.00
	cyclomethicone	1~3.00
	cetostearyl alcohol	1~4.00
	propyl paraben	q.s
Additives	tocopheryl acetate	0.1~0.5
	sodium-hyaluronate	0.01~0.20
	taxus extract	0.1~1.00
	imidazolidinyl urea	q.s
Total		100.00

Results; Emulsion type=Suspension, pH=6.5±1.0, Viscosity=7,350±500, Gravity=0.985±0.05, Stability=very good (for 6 months)

완전히 용해시킨 다음 별도로 보관한다. 다음에 호모믹서를 사용하여 (A)상에 (B)상을 서서히 투입하면서 충분히 분산시킨다. 그 다음 필요에 따라 활성성분과 중화제를 넣어 다시 5분간 3,000 rpm 정도로 2차 혼합하여 유효반응을 완료한다.

이 때, 분산속도를 강하게 하거나 약하게 하면 입자의 크기가 미세하거나, 불규칙하게 되므로 적당한 속도인 3,000 rpm 정도로 5분간 1차 배합한다.

다음에 아주 서서히 냉각하여 다음에 냉각 및 탈포공정을 통하여 50°C에서 (C)상의 첨가제를 넣어 배합한 다음, 30°C까지 냉각시켜 제조를 완료한다. 일반적으로 용융 상태에서 결정상태로 변화하는 온도인 클라우드 포인트(cloud point)가 매우 중요하다. 담점이 생기는 온도조건에 액정의 형성여부는 결정되므로 냉각조건이 무엇보다 중요하다. 또한 효능성분을 액정 속에 담을 수 있도록 하기 위하여 적절한 투입 조건을 설정해 주어야 한다. 만약 유상성분이라면 유상에 넣어 라멜라 상의 친유부에 침투 가능하도록 만들어야 하고, 친수성 성분이라면 라멜라 상의 친수부에 침투가 가능하도록 투입 조건을 설정해야 한다.

그리고, 완전한 액정이 형성되기까지 대략 72시간 혹은 그 이상 25°C 이하에 보관하여 숙성하여 액정의 형성여부를 잘 관찰해야 한다.

3. 피부보습효과와 액정기술

화장품은 용도적 측면에서는 피부 외용제로 사용하는 제품으로 아주 다양한 효능으로 개발되고 있으나, 그 중 가장 기본이 되는 것이 피부의 보습효과를 부여하도록 처방을 설계하고 있다[11]. 좀 더 자세하게는 유화제품에 있어서 보습효과를 가진 제품들은 아주 다양한 제형으로 개발되어지고 있다. 가장 일반적으로는 두 가지 정도로 분류할 수가 있는데, 피부 친수성 에멀전 형태의 O/W (oil-in-water) 제형과 W/O (water-in-oil) 제형으로 나눈다. 또한, 이 두 가지의 제형을 축으로 하여 에멀전의 분산상태, 구조, 모양에 따라 아주 다르게 분류하기도 한다 [12]. 본 장에서는 에멀전 기술에 있어서 액정기술이 피부 보습효과에 기여하는 근본적인 목적과 특징에 대하여 서술하고자 한다. 피부보습효과는 화장품기술에 있어서 가장 중요한 기술 중의 하나이다. 사람의 피부는 건성피부, 중성피부, 지성피부, 민감성 또는 복합성 피부 등으로 분류하고 있다. 이들 피부가 가지고 있는 특징이 있기 때문에 각 피부상태에 따라 사용되는 성분이 다를 수 있고, 사용되는 기술이 다를 수가 있다. 이러한 측면에서 고려해 볼 때, 액정기술 피부보습의 효과를 오랫동안 지속시킬 수 있다는 장점이 있으며, 효능성분에 대하여 액정 속에 담아 피부의 침투속도를 빠르게 하거나, 느리게 하여 그 효과를 최적화시키는데 가장 큰 목적이 있다. 이렇게 하여 만든 액정기술은 화장품에서의 또 다른 용도로 불안정한 물질을 액정 속에 담아 그 효능성분의 안정성을 높이는 기술로도 사용하고 있다. 그러므로 액정의 기술은 화장품에 있어서 아주 중요한 기술로 분류되고 있으며, 액정을 만들기 위해 사용되어지는 계면활성제나, 액정을 만들 수 있는 성분들도 아주 다양하게 개발되어 지고 있다. 무엇보다도 화장품은 피부의 사용성이나, 피부의 부작용 등을 고려하여 개발에 임하지 않으면 안 된다. 그러면 피부 보습작용과 액정기술이 피부학적으로 중요한 이유를 알아보기로 하자.

3.1. 피부의 구조 분석

액정기술이 화장품에 필요한 여러 가지 요소들 중에서 몇 가지 예를 들어 설명하자면 다음과 같은 이유를 들 수 있다. 피부와 유사한 구조를 갖고 있기 때문이다. Figure 3에 나타난 바와 같이 피부의 구조를 살펴보면 표피(epidermis), 진피(dermis)와 피하지방층(subcutaneous)으로 나누며, 표피와 진피의 사이에는 각질세포간지질층이 있다. 화장품학에서는 피부의 전체조직을 포괄적으로 다루는 분야로 다루어져 보다 우수한 효능을 부여하도록 개발하는 것이 연구의 주된 목적이라 할 수 있다.

피부의 두께는 부위, 연령, 성별 및 영양상태에 따라 다르고 피하지방층의 두께도 부위에 따라 그 차이가 크나,

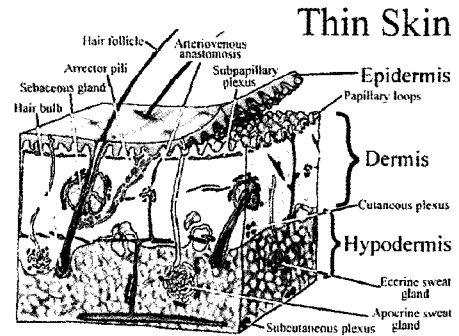


Figure 3. A sectional diagram of skin.

평균 2~2.2 mm 정도이고, 피하지방층을 빼면 평균 1.4 mm이다. 가장 얇은 부위는 눈꺼풀의 피부이며, 손바닥과 발바닥은 가장 두꺼운 피부이다. 표피는 피부 중에서 가장 외각에 있어 주위 환경과 직접 접촉하고 있다[13]. 표피의 두께는 책 한 페이지 정도에 불과하지만, 15~20 겹으로 층층이 이루어져 있고, 표피의 각질형성세포(keratinocyte)가 변형되는 모양에 따라 네 개의 층으로 구분한다. 피부로부터 각질층(horny layer), 과립층(granular layer), 유극층(squamous layer), 기저층(basal layer)의 순서로 이루어져 있다(Figure 4). 표피를 이루고 있는 구성 성분은 전체 표피를 이루고 있는 세포의 80%를 차지하는 것이 각질이다[14]. 이 세포는 외부로부터 피부를 방어해주는 역할을 수행한다. 각질층과 과립층에 존재하는 수분함량은 대략 15~20%가 적당하고, 기저층에서의 수분함량은 대략 70% 정도이다. 결론적으로 수분의 함량이 부족하면 건조한 피부로 변하게 된다.

따라서 피부는 유분과 수분의 균형이 매우 중요하다. 이러한 현상은 개인의 몸 상태와 외부 환경적인 조건에 따라 달라질 수 있으며, 특히 4계절이 뚜렷한 우리나라에서는 계절에 관계없이 피부의 보습화장품을 피부에 발라 부족한 유수분을 피부에 공급해 주어야 한다. 이러한 관점에서 볼 때, 액정기술을 부여한 보습화장품과 일반 유액형태의 에멀전과는 그 효능에 있어 다르다고 할 수 있다.

피부의 구조 및 침투효과는 Figure 5에 나타난 바와 같다. 피부의 구조 중에서 각질층은 마치 cement 구조를 하고 있으며, 세포와 세포를 연결하는 모르타르 구조를 하고 있다. 구조를 좀더 세부적으로 살펴보면 평평한 라멜라 구조를 형성하고 있다. 이 구조가 액정구조와 유사한 구조를 가지고 있기 때문에 피부의 친화력이나, 침투를 쉽게 할 수 있도록 최적의 피부환경을 만들어 줄 수 있다. 또한 표피를 구성하고 있는 성분들을 살펴보면 여러 가지의 지방산이나 세라마이드 등의 인지질들로 구성되어 있어 이를 이용하여 화장품을 제제화 하는데 응용한다면 고 품격의 제품을 만들 수가 있을 것이다.

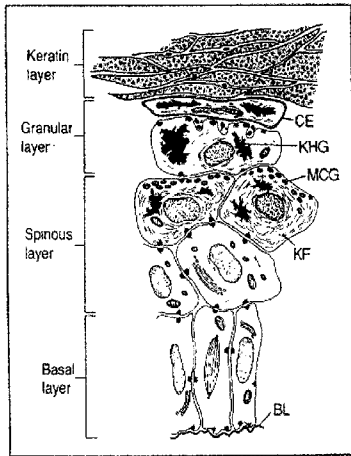


Figure 4. The structure of skin in human.

3.2. 피부보습 및 침투효과

사람은 나이가 들면서 점차 잔주름의 발생과 피부가 거칠어지고, 피부탄력이 감소되고, 피부의 칙칙함 등을 유발하는 주요한 요인 중 하나가 피부 건조함 현상이다. 일반적으로 유연제(emollient), 흡습성물질(humectant), 보습제(moisturizer) 등으로 불리는 보습제들은 보습력을 높이는 기전은 각기 다르지만, 모두 각질층의 수분량을 높이는 기능을 가지고 있다.

피부의 보습에 주 요소인 피지, 세포간 지질성분을 생체시스템과 동일하게 함유하면서 피부각질층간 지질의 배열구조인 라멜라액정구조를 형성할 경우, 손상피부에 효과가 더욱 있는 것으로 보고되고 있어 노화된 건조피부의 관리에 적용할 수 있을 것으로 생각된다[15]. 특히, 각질세포 사이에 존재하는 세포간지질은 각질층 내에 있는 저 분자 자연보습인자(natural moisturizing factor; NMF)와 더불어 결합수의 양을 결정하는 주요인자가 되며, 따라서 세포간지질의 감소가 인설 등을 발생시키거나 피부흡수성, 유연성을 떨어뜨리기도 한다. 세포간지질의 중요성이 부각됨에 따라, 세포간지질의 중요구성성분이기도 하고, 수분손실 방지기능이 뛰어난 lamellar liquid crystalline을 형성하는 ceramide나 그 유사물질들을 적용하는 보습제가 최근에 활발하게 연구되고 개발되는 실정이다[16,17].

따라서, 피부노화는 아주 오랜 기간에 걸쳐 일어나는 미세한 변화의 축적으로 노화를 예방하고 치료하기 위해서는 언제나 세심한 주의가 필요하다. 일반적으로 피부의 노화 예방과 치료를 위한 방법들로는 자외선차단제(UV absorber), 항산화제(antioxidant), 보습제, 홀몬 치료 등이 있다. 노화축진을 막을 수 있는 예방 기전으로 피부에 영양공급을 하거나, 노화에 따라 감소되는 것들을 보충해주는 방법을 통해 피부의 항상성을 맞춰주는 것이 진정

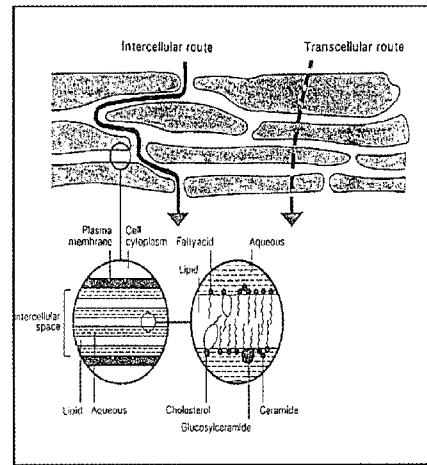


Figure 5. Penetration of skin.

한 의미의 피부노화를 지연시키는 방법으로 생각된다. 그 예로써, 교원섬유와 탄력섬유의 생성촉진 기능, retinoids, NAG (N-acetyl glutamate), 우르솔릭산(ursolic acid), AHA (alpha-hydroxy acid), 카이네티(kinetin), 알로에(aloe vera extract), soybean, avocado 등에 의해 이런 작용들이 나타난다고 보고되고 있다. 또한 피부치료의 영역에서 사용할 수 있는 chemical peeling과 비슷한 기전이지만 조금 더 안전하고 편리하게 사용할 수 있는 것으로 파파야 나무에서 추출한 papain류의 단백질분해효소나 alpha-hydroxy acid (AHA) 또는 beta-hydroxy acid (BHA) 등을 대표적인 예로 들 수 있다.

3.3. 액정기술의 적용

위에서 열거한 바와 같이 피부의 구조와 피부 보습의 중요성과 관련하여 액정기술[18-20]을 응용해야 하는 당위성에 대하여는 어느 정도 이해가 되었을 것이다. 피부에 부합되는 여러 가지 성질이나, 특성 또한 다양하지만 무엇보다도 피부에서 발생하는 피지를 분리하여 분석해 보면 주로 트리글리세라이드, 왁스에스터, 스쿠알란, 콜레스테롤, 콜레스테릴 에스터 등의 성분을 함유하고 있다. 또한 표피의 지질인 세포간지질층을 분석해 보면 주로 세라마이드, 콜레스테롤, 자유지방산들이 함유하고 있음을 알 수 있으며, 피부의 단면도 상에서도 이들이 겹겹이 쌓여 있는 라멜라형태로 피부조직이 형성되어 있어 라멜라 액정구조와 같은 구조를 가지고 있음을 알 수 있을 것이다. 따라서, 액정유화형태로 만들게 되면, 피부의 항상성을 높이는데 크게 기여할 수 있을 것이라 생각되며, 이러한 성분들을 배합하여 라멜라 형태의 액정을 만들게 되면 아주 우수한 질감의 액정을 만들 수가 있다. Figure 5에서 이미 설명한 바와 같이 효능성분에 대한 안정성을 유지하면서 피부의 적절한 침투효과를 발휘할 수

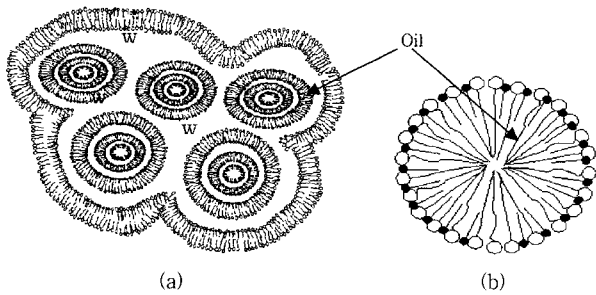


Figure 6. Schematic diagram of liquid crystalline (a) with Gemini surfactant and micelle. (b) with polysorbate-60.

있는 기술이 바로 액정기술이라고 할 수 있는 것이다. 피부에 사용할 수 있는 대표적인 보습인자는 여러 가지가 있다. 이러한 성분들을 액정 기술을 적용하여 피부에 사용할 경우 좀더 효과적으로 사용할 수가 있다. 그 대표적인 성분으로 미네랄오일, 벤잘코늄클로라이드, 인조세라미드, 폴리도데칸올, 우레아, 젖산, Na-PCA, 피토스핑고신, 세라마이드, 아미노산 및 그 유도체, 베타인 등 많은 원료들이 개발되고 있다. 이러한 성분들의 역할은 각질층을 정상적인 기능으로 유지하는데 필수적인 요소들이며, 일정한 자유수를 유지하여 각질층 내의 생화학적 반응을 조절하기도 한다. 또한 이러한 성분들이 피부에 작용하는 기전은 각기 다르며, 이러한 성분들을 이용하여 액정 속에 담아 화장품으로 개발할 경우 우수한 기술로써 또한 제품으로서 평가 받게 될 것이다.

4. 액정의 형성메커니즘과 확인방법

4.1. 액정의 형성 메커니즘

화장품에서의 액정은 대부분 계면활성제와 유지, 왁스 등의 조합에 의하여 만들 수 있으나, 이러한 성분들을 배합한다고 해서 언제나 액정을 만들 수 있는 것은 아니다. 적절한 농도와 성분의 배합을 만들어야 하고, 정확한 제조방법을 숙지하지 않으면 안정한 액정을 만들 수가 없다. 또한 이미 형성된 액정을 분석하는 것도 무엇보다 중요하다. 액정을 형성하는 메커니즘[21-23]은 사용하는 계면활성제 또는 유화제의 특성에 따라 달라지며, 안정한 라멜라 구조의 벽막 강화를 위하여 보조제를 사용할 수도 있다. 대표적인 액정의 형성 구조를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6의 (a)는 라멜라 액정 구조도이며, (b)는 일반 미셀(micelle) 형태로 형성된 구조를 비교하여 표현한 것이다. 액정에서는 오일 droplet이 다중층의 라멜라 형태를 가지고 있으며, 친수층과 친유층이 여러 층으로 만들어져 그 속에 유효성분들을 포집 안정화시킬 수가 있는 것이다. 또한, 일시적인 미셀구조에서는 모노머 형태의 droplet가 형성하고 있는 것을 알 수가 있다. 이렇게

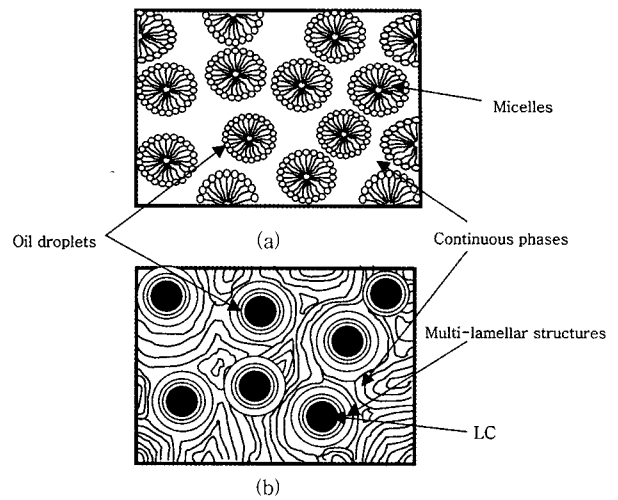


Figure 7. Droplet structure of the liquid crystalline compared with O/W emulsion cream; (a) micelles in O/W emulsion system, (b) liquid crystal system in oil droplets.

발생하는 원인 중의 하나는 계면활성제가 수상의 -OH 그룹과 수소결합을 형성하기 때문이고, 계면활성제의 구조에 따라 그 모양이 다른 미셀이 형성되기 때문이라고 생각되어 진다.

좀더 구체적으로 일반 에멀전과 액정구조를 설명하고자 한다. Figure 7(a)는 폴리솔베이트-60을 사용한 일반 O/W 에멀전의 droplet이고, Figure 7(b)는 수소첨가 레시친을 사용한 액정의 모식도이다. 두 모식도를 비교하여 보면 그림에서와 같이 액정기술과 미셀로 형성된 에멀전이 똑같은 유화형태를 가지고 있으나, 그 모양은 서로 다르게 형성하고 있음을 알 수 있다. (b)의 오일 droplet 주위에 다중의 라멜라 층으로 형성하고 있음을 확인할 수가 있다.

4.2. 액정형성 확인방법

액정을 만드는 것도 중요하지만 액정이 형성되었는지 확인하는 방법[24-26]도 중요하다. 액정형성을 확인하기 위해서는 가장 간단한 방법으로 유관으로 무명한 겔상(gel-phase)으로 나타나는 경우도 있지만 유화계에서는 편광현미경을 사용하여 관찰하는 방법이 가장 일반적이다. 유화계에 있어서 액정은 겔으로 보기에 일반유화같지만 편광현미경을 통해 관찰하게 되면 아주 투명한 핵사고날 형태의 액정이 형성되었는지를 쉽게 관찰할 수 있다. 액정은 관찰할 때, 시료를 슬라이드 유리판에 취하는 방법과 커버 glass를 올려놓고, 눌러야 할 때 기술적으로 아주 중요하다. 약간 움직이거나 힘을 동일하게 부여하지 않으면 액정이 이미 찌그러지거나, 사라질 수가 있기 때문이다. 측정 방법은 대략 액정의 입자 크기에 따

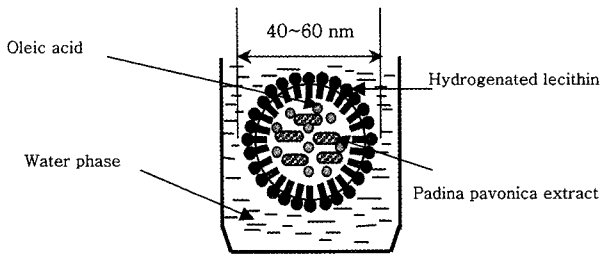


Figure 8. Liposome of structure with hydrogenated lecithin.

라 200배, 400배, 600배, 1000배 또는 그 이상의 배율로 관찰할 수가 있다. 일반적으로 화장품에서는 일반유화 타입의 액정관찰은 200~1,000 배율로 확대하여 관찰하여도 어렵지 않게 관찰할 수가 있다.

특수한 경우 리포솜(liposome) 기술이나 나노 크기의 액정을 만드는 기술을 가지고 있다면 아마도 전자현미경을 통하여 그 구조를 관찰해야 할 것이다. 일반적으로 SEM이나 TEM을 통하여 관찰하는 경우가 일반적이다. 유화계에 있어서 그 입자의 모양과 구조를 규명하기는 그다지 쉽지 않다.

유화제는 고체와는 달리 전처리와 까다롭기 때문에 그 입자를 규명하기 위하여 동결건조를 해야 하며, 동결건조를 하기 위하여 많은 장비들이 추가로 설치되어야 하므로 이러한 장비가 설치된 연구소는 국내에서는 몇몇 연구소를 제외하고는 찾아보기 힘들다. 배율로 관찰하여 액정의 형성여부를 확인하였다. 따라서 일반 액정과 같이 입자가 비교적 큰 액정들은 편광현미경을 통하여 관찰할 수 있지만, 나노크기의 리포솜인 경우에는 전문기관에 의뢰하여 관찰해야 한다.

4.3. 액정의 안정성 평가방법

액정기술을 이용하여 여러 가지 제형을 만드는 것도 중요하지만, 형성된 액정이 얼마나 안정한지 예측하는 것도 또한 중요하다. 액정의 형성을 확인한 후 안정도를 평가하기 위하여 4℃, 25℃와 40℃의 incubator에 보관한 후, 경도측정기를 이용하여 시간의 변화에 따른 액정의 안정성을 확인할 수 있다[27-29]. 액정의 안정성은 3개월 또는 그 이후, 현미경관찰을 통하여 육안으로 판정하고, 입자측정기를 사용하여 입자의 분포도를 측정하는 방법으로 초기의 입자와 비교하여 안정성을 평가한다. 일반적으로 DSC라는 열량분석기를 이용하여 액정의 존재 여부를 확인하는 방법이 있다. 모든 물질은 임계온도 이상이 되면 녹는 성질이 있고, 임계온도를 기점으로 하여 전후 온도에서 액정이 형성되는 이론을 기초로 하여 측정하는 방법이다. 화장품에서 유화시스템을 이용한 액정의 안정성의 측정은 대략 40~70℃에서 나타나며, 액정의 형성여

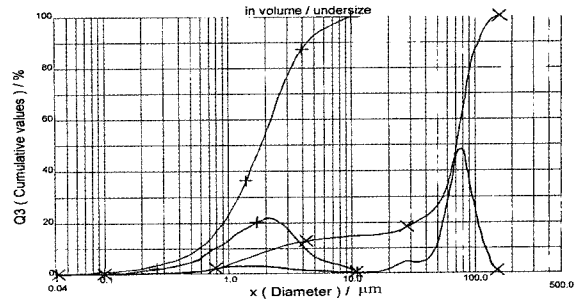


Figure 9. Distribution of oil droplet size of liquid crystalline compared with O/W emulsion. (a) range of liquid crystalline 0.14~12.3 μm (mean size: $3.24 \pm 1.24 \mu\text{m}$), (b) range of O/W emulsion cream 0.1~154.3 μm (mean size: 32.35.67 μm).

부를 DSC를 통하여 관찰하는 것이 일반적이다. 또한 액정의 존재 여부는 편광 현미경을 통하여 DSC와 같이 관찰한다면 보다 과학적으로 분석을 할 수 있을 것이라 생각된다. 다음은 액정형성에 대한 입자크기를 관찰한 결과를 통하여 액정의 크기를 알아보기로 하자. Figure 9는 수소첨가 레시친을 사용하여 만든 액정과 폴리솔베이트-60을 사용하여 만들어진 액정의 입자 크기를 측정된 결과를 나타내었다. Figure 9에서 보는 바와 같이 액정의 입자 분포는 0.14~12.3 μm 범위에 있으며, 평균 droplet 크기는 $3.24 \pm 1.24 \mu\text{m}$ 로 나타났다. 반면, 폴리솔베이트-60을 이용한 에멀전의 입자분포는 0.1에서 154.3 μm 범위에 분포하고 있으며, 평균 입자크기는 대략 $32.3 \pm 5.67 \mu\text{m}$ 범위에 있음을 알 수 있다.

화장품에서 액정의 형성여부를 편광현미경을 통하여 관찰한 결과를 Figure 10에 나타내었다. 액정은 Figure 10(b)에서 보는 바와 같이 아주 미세한 액정 droplet들이 형성하고 있음을 알 수 있고, 그 액정 droplet들은 흑사고 날 형태의 구조를 형성하여 빛을 한 방향으로 조사했을 때, 빛에 통과에 의하여 액정이 발광하고 있음을 알 수가 있다.

Figure 10의 (a)는 폴리솔베이트-60만을 사용한 일반 에멀전에 대한 입자이다. 처방의 조성은 모두 동일하게 하였고 단순히 유화제만을 다르게 하였을 경우에 발생하는 에멀전의 형태로 유화제의 선택에 따라 에멀전의 형태가 각기 다르게 형성한다는 것을 알 수 있을 것이다.

액정을 만들기 위하여 원료의 선정이나 유화에 대한 기본 메커니즘을 숙지한 다음 그 구조나 모양을 분석해 가면서 실험에 임해야만 좋은 액정을 만들 수가 있고 그 안정성도 우수하게 지속될 수 있으므로 안정한 액정을 우선 만드는 것이 무엇보다도 중요하다.

또한 유화제와 왁스류, polyol의 조성비가 최적의 상태가 되어야 하므로 안정한 액정을 만들기 위해서는 에멀

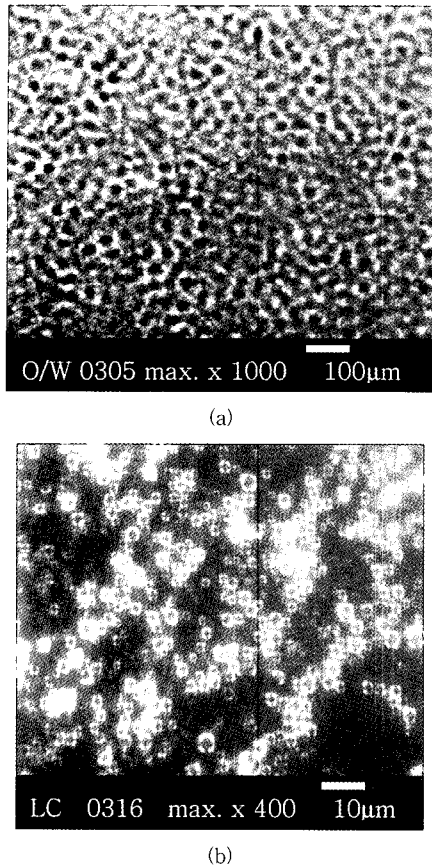


Figure 10. (a) The microphotograph of O/W emulsion cream, max. $\times 400$; the range of particle size was 0.3 to 154.3 μm (mean size $32.3 \pm 5.67 \mu\text{m}$). (b) The microphotograph of the polarizing light for the formative liquid crystal: (a) max. $\times 400$ (mean size; $3.24 \pm 1.24 \mu\text{m}$).

전의 이론을 종합적으로 연구를 해야 한다.

4.4. 유화제의 선택조건

액정을 만들기 위해서는 유화제의 선택이 무엇보다도 중요하다[30]. 일반적인 (PEG) n -R, 에테르(ether) 계열의 유화제는 많은 연구가 이미 되고 있으며, 유화제의 종류에 따라 다르지만 일반적인 유화제의 경우 HLB는 8~13 정도가 적당하다. 인지질은 양친매성의 기능을 가진 유화제로 HLB를 계산하기가 어려우나, 사용량의 조절을 통하여 액정이 형성될 수 있는 최적조건을 설정할 수 있다. 특히, 세토스테아릴알코올이나 베헤닐알코올을 함께 사용하면 더욱 안정한 액정을 형성시킬 수 있다. 유화제는 HLB는 8~13 범위에만 국한하는 것이 아니고 W/O 유화 시스템을 이용한 액정의 경우에는 그밖에 다른 유화제를 선택할 수가 있다.

5. 화장품 산업에서 액정 기술의 적용

화장품 분야에서 액정기술은 아주 다양하게 적용되고 있다. 그 이유는 액정을 형성하는 유화제의 종류에 따라 달라질 수 있다. 액정 기술과 관련하여 화장품 기술로 사용되어지고 있는 몇 가지 액정기술에 대하여 언급하고자 한다[31,32].

5.1. 리포솜(Liposome) 기술

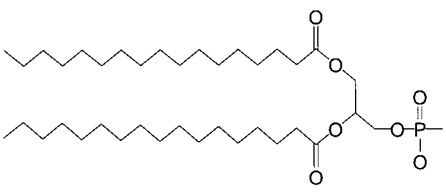
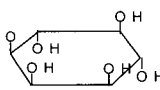
5.1.1. 리포솜의 종류 및 이론

일반적으로 계면활성제가 물에 용해되었을 때 미셀(micelle)을 형성한다. 리포솜(Liposome)은 인지질(phospholipid) 같이 친유성 체인이 2개가 붙어 있는 분자가 평면상으로 볼 때 직사각형을 이루고 이것을 물에 분산시켰을 때 구상이 아닌 2분자 막(bi-layer)이 형성되고 이러한 소포체를 말한다. 또한 인지질과 계면활성제를 혼용하여 사용하여 물에 분산시켰을 때 미셀이 아닌 라멜라 형태의 단분자막(mono-layer)이 형성된다. 본 장에서는 이러한 소포체를 나노솜(nano-some)이라 명명하였다. 이것은 리포솜에 비하여 베지클의 크기를 미세하게 만들어 활성성분을 보다 안정하고, 피부의 경피 흡수를 빠르게 만들어 적은 양으로도 효능을 극대화시키는데 목적을 두어 실험결과를 설명하고자 한다. 일반적으로 리포솜에 사용되고 있는 성분은 Table 2에 나타난 바와 같이 phosphatidyl- 헤드 그룹에 -choline, -ethanolamine, -serine, -acid, -glycerol, -inositol과 같은 말단기를 붙인 인지질들로 구성되어 있으며, 이러한 성분들은 이중 층의 폐쇄막을 형성하여 물과 평형상태에 있는 분자단들이 리포솜에 사용되고 있는 대표적인 물질들이다. 리포솜은 Bingham에 의해 처음으로 발견된 이래 화장품이나 의약품 부문에서 오늘날까지 많은 발전을 가져왔다[30,31]. 최근, 비타민C 및 그 유도체, 레티놀 및 그 유도체의 안정성을 유지할 수 있는 방법과 더 많은 양의 활성 성분을 피부 속으로 침투시켜 약효를 극대화시키기 위하여 delivery system에 많이 응용되고 있는 대표적인 기술이 바로 리포솜이다. 일반적으로 리포솜의 크기는 200~3,500 nm 범위로 비교적 베지클의 크기가 넓게 분포되어 있다고 할 수 있다. 리포솜의 크기는 SUV (small uni-lamellar vesicle)가 20~50 nm, LUV (large uni-lamellar vesicle)가 200~1,000 nm, MLV (multi-lamellar vesicle)가 400~3,500 nm 정도로 종류마다 각각 크기가 다르며, 입자의 분포도 또한 넓게 분포되어 있다.

5.1.2. 니오솜(nio-some)

니오솜은 리포솜의 이론을 바탕으로 하여 프랑스 Sero 연구소에서 개발한 이론이다[32,33]. 니오솜(niosome)은

Table 2. The Several Components of Generally Various Liposomes

Phosphatidyl moiety	Head group	Common name
	$\text{O}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\underset{\text{C H}_3}{\overset{\text{C H}_3}{\text{N}}}-\text{C H}_3$	Choline
	$\text{O}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{NH}_3$	Ethanolamine
	$\text{O}-\underset{\text{H}}{\text{C}}-\underset{\text{C O O}}{\text{NH}_3}$	Serine
	$\text{O}-\text{H}$	Acid
	$\text{O}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\underset{\text{H}}{\text{C}}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\underset{\text{O H}}{\text{O H}}$	Glycerol
		Inositol

nonionic surfactant vesicle (NSV)이라고도 하며 안정한 비이온계면활성제로 구성되어 있는 리포솜과 같은 유사한 구조를 가지고 있는 소포체를 개발하였다. 이들에 의하면 니오솜을 만들 수 있는 주요 계면활성제들로서 polyoxyethylene alkylether, (POE)_n alkyl ester, saccharose diester 등의 원료들이 많이 사용되고 있다.

비이온계면활성제로 구성된 니오솜은 비이온 계면활성제로 이용되는 것이 glycerin moiety에 phosphate 유도체를 접목시켜 양친매성을 갖도록 만들어 사용하고 있는 것이 주된 특징이라 할 수 있다. 니오솜은 피부 사용성이나, 피부 흡수력을 조절하여 제품을 개발할 경우 이용하면 그 나름대로 특징이 있는 기술로 발전시킬 수가 있다고 생각된다. 또한 니오솜은 리포솜에 비하여 베지클의 크기를 작게 만들 수 있으므로, 유효성분에 대하여 피부 흡수량을 높일 수 있는 반면 자극이 다소 있을 수 있으므로 체계적인 검증이 필요하다.

5.1.3. 리포솜의 구조 및 특징

Figure 11은 포스페티딜콜린과 리소레시틴 등을 사용하여 모노베지클이 형성되는 하나의 모식도이다. (a)는 모노머 형태의 나노 리포솜을 의미하며, (b)는 이중 라멜라 형태의 베지클이 형성되는 모식도이다. 만약 친수성 그룹의 헤드부분이 큰 모양을 가진 inositol과 같은 치환기가 붙어 있는 경우라면 좀 더 구형모양의 안정한 베지클을 만들 수가 있다.

수소첨가 레시틴만을 사용할 경우에는 전체의 구성성분에 따라 달라질 수는 있지만 평평한 다중라멜구조를 갖는 구로로 만들 수가 있다. 그의 한 예로써 Figure 12에서는 리포솜의 구조와 모양을 확인해 주는 사진 및 모식도를 나타낸 그림이다. Figure 12(a)에서 보는 바와 같

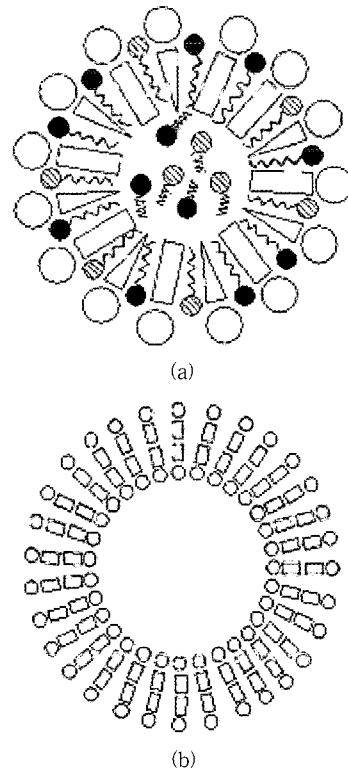
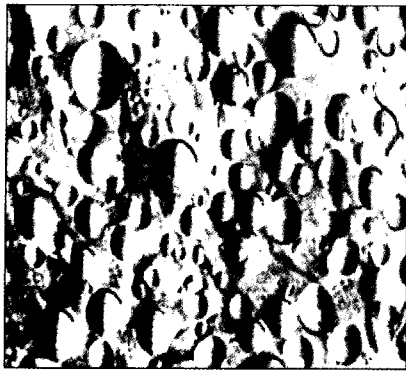
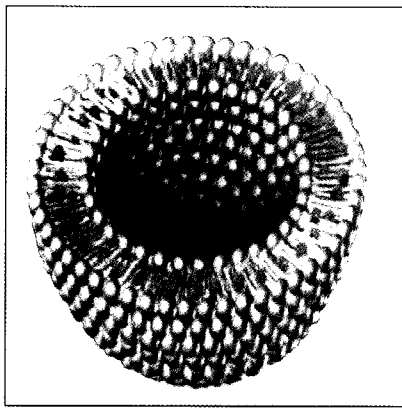


Figure 11. The schematic diagrams of nano capsule (a) and liposome (b).

이 모노-베지클이 만들어 졌음을 SEM 사진을 통해 알 수 있었으며, 인지질성분에 의하여 이중 층으로 둘러싸여 있는 소포체가 형성되었음을 알 수가 있다. 만약, 역 미셀과 같은 연속상이 오일상으로 되어 있고, 분산상을 수용성 성분으로 만들고자 한다면 친수성 그룹의 크기가 작



(a)



(b)

Figure 12. Certification of liposome; (a) photograph of mono-vesicles and (b) formation of bi-layer's vesicle with phospholipid.

고, 친유성 알킬 체인이 큰 구조를 가진 계면활성제나, 인지질을 선택하여 만들어야 할 것이다. 이와 같이 여러 가지 에멀전 기술 중에서 특히 화장품 산업에 응용되어지고 있는 유화 기술은 아주 다양하며, 이 기술에 사용되고 있는 원료들은 무수히 많게 개발되어지고 있다. 이러한 기술들을 이제는 공업화하는데 응용할 수 있는 분야로 피부에 유효한 불안정한 성분들을 안정하게 만드는 기술로 개발되고 있기도 하며, 피부의 DDS (drug delivery system)로도 많이 적용하고 있다.

5.2. 리포솜의 입자크기의 측정(33)

입자의 크기 측정은 입자를 동결 건조하여 SEM으로 그 입자를 찍어서 그 크기를 산출하는 방법과 Zeta sizer로 측정이 가능하다. 리포솜의 경우에는 나노 크기의 입자를 형성하기 때문에 0.01 nm~1.0 μm까지 측정이 가능한 정밀한 입자 측정기를 이용하여 측정하는 것이 바람직하다. 실질적으로 입자 크기를 측정한 결과를 Figure 13에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 평균입자의

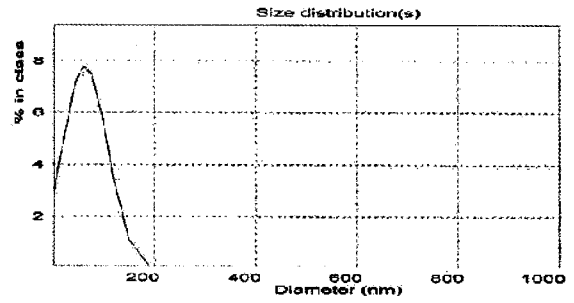


Figure 13. The particle size distribution of liposome with phospholipid.

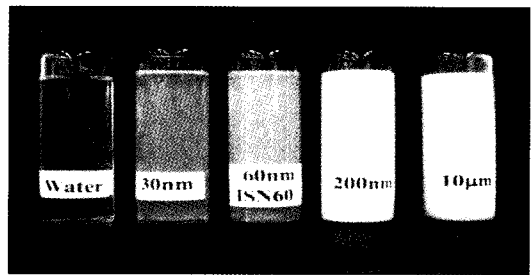


Figure 14. Turbidity and particle size due to the particle size.

크기는 대략 200 nm 크기의 입자가 분포하고 있으며, 평균입자의 크기는 대략 84 nm의 크기를 가지고 있음을 알 수가 있다.

또한 리포솜을 만드는 방법 중 가장 대표적인 방법으로 화장품 산업에서는 마이크로플루이디저(microfluidizer)를 이용하는 방법이 주로 이용된다. 그 이유는 적은 양의 계면활성제를 사용하여 고압으로 interaction chamber를 통과하여 만들기 때문에 피부 부작용이 적다는 특징을 가지고 있는 이유이기도 하다. 배지크의 크기에 따라 투명도의 차이가 크게 나타나는 것을 Figure 14에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 정제수를 비교군으로 하여 30 nm, 60 nm, 200 nm, 10 μm까지를 비교하여 보면 투명도의 차이를 유관으로도 크게 느낄 수가 있다.

5.3. 리포솜의 안정성 측정(34)

액정, 리포솜, O/W 에멀전 또는 W/O 에멀전을 만들 수 있는 기술도 중요하지만 그 system이 얼마나 안정한지 또는 피부에 얼마나 안전한가를 측정하는 것 또한 소홀히 할 수 없는 분야이다. 본 연구에서는 리포솜의 안정성을 측정하기 위한 하나의 방법으로 Zeta potential을 이용하는 방법을 소개하고자 한다. 리포솜을 만든 후에 온도가 각기 다른 여러 조건의 incubator (-15°C, 4°C, 25°C, 40°C, 60°C, sunlight 등)에 넣어 리포솜의 모양, 투명도, pH, 점성, 색상(외관), 냄새 등을 측정하여 비교 측정함으로써,

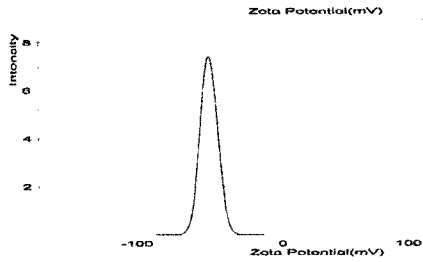


Figure 14. The zeta potential distribution of liposome.

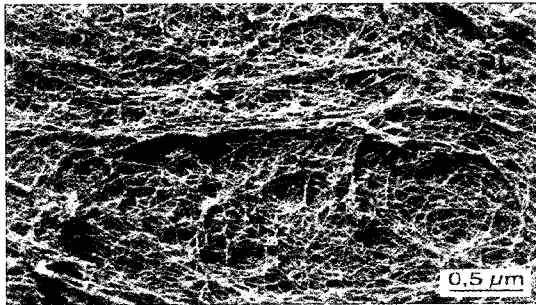


Figure 15. The photograph of β -glucan by scanning electronic microscopy.

안정성을 알아낼 수가 있다. Figure 14는 Zeta potential 에 의한 안정성 측정 결과를 설명해 주는 그림이다.

그림에서 보는 바와 같이 Zeta potential 값이 대략 -50 ~60 mV를 가리키고 있다. 일반적으로 화장품 산업에서는 에멀전에서는 Zeta-potential 값이 대략 ± 20 mV이면 그 계는 안정하다고 판단하고 있다. 이 기준은 오랫동안 연구한 결과의 기준임으로 물질의 조성과 유휘조건, 입자의 분산 기술에 따라 그 기준은 충분히 달라질 수 있다.

6. Gel Network Liquid Crystalline System (GN-LCS)

6.1. 폴리머를 사용한 액정기술 시스템

액정을 만드는 기술 중에서 최근에 개발되고 있는 기술인 gel network liquid crystalline system (GN-LCS)에 대하여 간단히 언급한다. GN-LCS는 액정을 형성시키고 액정의 벽막을 좀 더 강화시키면서, 불안정한 유휘성분을 보다 더 안정화시킬 수 있도록 새롭게 개발된 기술을 말한다. 여기에 사용된 폴리머는 대개 피부에 유휘한 성분들로 구성된 것으로 키토산, 히아루론산, 베타글루칸, 아크릴, 레진 등이 사용된다. 겔 네트워크 구조를 형성시킬 수 있는 대표적인 성분으로 β -글루칸을 이용하는 방법에 대하여 Figure 15에 나타내었다. 현미경사진에서 보는 바와 같이 β -글루칸의 분자량은 대략 5,000,000 달톤이며, 아주 미세한 그물모양으로 폴리머들이 분산되어 있음을

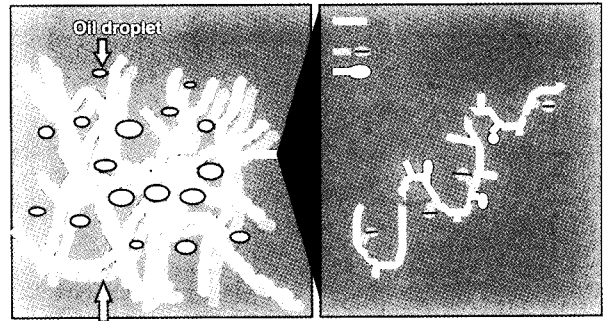


Figure 16. The photograph of gel network system by polarized microscopy; INCI name; Polyglyceryl pentastearate/behenyl alcohol/sodium stearyl lactylate.

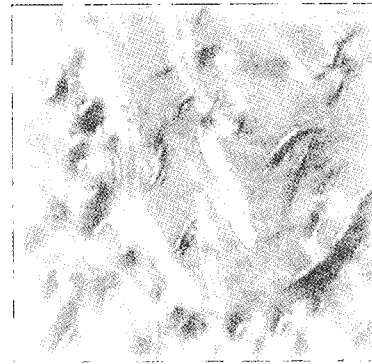


Figure 17. The photograph of gel network system by polarized microscopy.

보여준다. 이러한 원료와 함께 사용하여 좀 더 안정한 액정을 만들 수가 있으며 보다 더 진보된 기술로 발전될 것이라 기대한다.

6.2. 계면활성제에 의한 Gel Network 액정구조

최근 일본의 Nikko chemical사는 gel network 구조를 형성시키는 원료를 개발하여 산업에 실제 응용하고 있다 [35]. 이 성분은 Polyglyceryl pentastearate, behenyl alcohol와 sodium stearyl lactylate의 3가지 원료를 적절히 배합시켜 gel network 형태의 에멀전을 만드는데 성공하였다. Gel network 에멀전의 구조를 Figure 16에 나타내었으며 그물모양에 계면활성제, 베헤닐알코올, 폴리머들이 결합되어 gel network 액정을 만드는 대표적인 그림이며, 그 구조 안에 오일 droplet들이 분산되어 분산효과의 증가, 피부의 도포할 때, 얇은 막을 형성시켜 보다 더 우수한 효능을 발휘한다고 설명하고 있다[36].

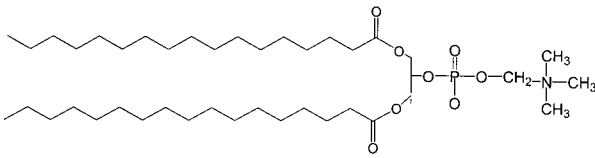
이 기술의 특징은 일반 O/W 에멀전이면서 gel network 구조를 형성하기 때문에 피부의 보습효과가 증가되며, 특히 선블록 크림에 사용하는 경우에는 내수성이 있어 오랫동안 자외선차단 효과를 발휘한다는 것을 증명한

이론이다. 앞으로 이러한 이론을 응용하여 실리콘 안에 gel network 구조를 가진 액정을 넣어 약물을 운반체계를 정립시키고, 사용감도 조은 제형을 개발도 가능하리라 전망한다[37-39].

Gel network을 확인해 주는 현미경 사진을 Figure 17에 나타내었다. 그림과 같이 그물모양의 액정이 형성되었음을 확인할 수 있으며, 이러한 연구를 통하여 피부에 작용하는 병변이나 효능성과 연계한 연구에도 집중해야 할 것이다.

7. 액정기술에 사용되고 있는 원료

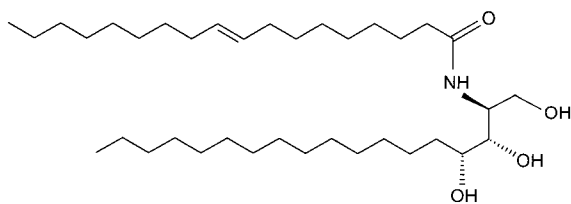
7.1. Phosphatidyl Choline



INCI : Phosphatidyl choline

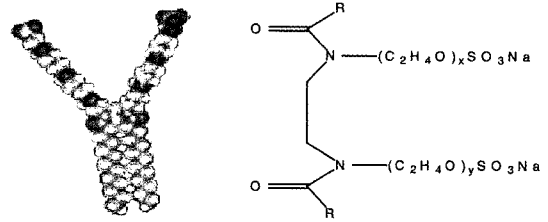
액정기술에 사용되고 있는 원료 중에서 대표적인 원료 중의 하나가 phosphatidyl choline이다. 치수그룹에 phosphate와 choline이 치환되어 있으며, 알킬 그룹에는 2개의 stearyl 기가 나란히 결합된 모양으로 되어 있는 성분이다. 이 성분은 인지질 성분이기도 하며 Table 2에서 이미 설명된 바와 같이 다양한 형태로 변형되어 리포솜 또는 액정을 만드는데 유용하게 사용되고 있다. 이러한 성분은 유화기능을 가지고 있기도 하며 H₂O의 -OH와 polyol 등과 적절한 수소결합을 통해 오일 droplet이 형성되고 적절한 농도에서 깨끗한 액정을 만들 수가 있다.

7.2. Ceramide



INCI: Ceramide

세라마이드는 자세히 살펴보면 위에서 설명한 phosphatidyl choline과 유사한 구조를 갖고 있는 물질이다. 다만 알킬 체인의 길이가 다르고, 친수 그룹의 활성이 너무 작아 유화기능이 아주 미세하게만 작용하여 액정을 만들기 위하여는 별도의 유화제가 필요하다. 세라마이드 또한



INCI: Sodium dicocoylethylenediamine (PEG)-15 sulfate (SCD-PEG-15S)

Figure 18. The schematic diagram and molecular structure of gemini surfactant.

피부를 구성하고 있는 성분 중 하나로 수분을 보지하는 능력이 아주 우수하기 때문에 없어서는 안될 중요한 성분이기도 하다. 이러한 성분을 잘 이용한다면 다양한 액정들을 만들어 낼 수 있을 것이다.

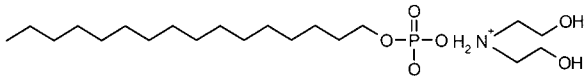
7.3. Gemini Surfactant

쌍등이 계면활성제(Gemini surfactant; 이하 GS)를 사용하여 O/W 에멀전의 액정을 만들 수 있는 기술로서 액정 안에 다중 층의 아주 투명하고 작은 방울의 액정을 만드는 제조 기술에 대한 것이다[40-43]. GS를 이용한 액정을 만드는데 사용된 성분은 sodium dicocoylethylenediamine (PEG)-15 sulfate이다. GS를 사용한 액정은 일반 emulsion과는 구조적으로 다르다. 일반적으로 유화제를 사용하여 emulsion을 만들 경우 micelle이 형성되는 것과는 달리 GS는 hydrophilic group에 alkyl chain이 2개가 결합된 계면활성제이기 때문에 bi-layer가 형성된다. Figure 18은 GS 분자모델과 분자구조를 나타낸 모식도이다. 그림에서 보는 바와 같이 2개의 친수그룹과 2개의 알킬체인으로 형성되어 O/W 형태의 유화제로서도 충분한 유화력을 가지고 있으며, 적은 양으로도 액정을 만들 수 있는 특징을 가지고 있다. 다만 피부와의 친화성 또는 피부안전성에 대하여 충분히 검증한 후에 공업화에 응용하는 것이 바람직하다. 특히 효능이나 안정성은 다른 계면활성제보다 더 우수한 것으로 알려져 있다. 김 등은 이러한 계면활성제를 이용하여 다양한 액정을 만들 수 있다는 것을 입증하였고, 보습효과에서도 우수하다는 것을 입증하였다[34]. 유럽의 일부에서는 헤어 제품에 보습샴푸 또는 린스에 일부 적용하여 상품화한다는 보고는 있으나, 액정 기술에 관한 언급은 없다. 앞으로 이러한 소재를 가지고 좀더 진보된 액정기술에 관한 연구들이 활발히 진행 될 것으로 예측된다.

7.4. DEA-cetyl Phosphate

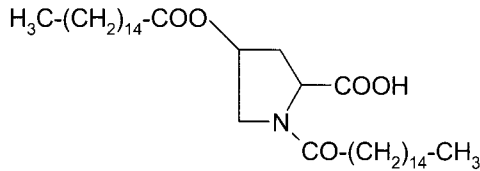
Diethanolamine (DEA)-cetylphosphate는 음이온성을 띤 계면활성제로써 피부의 친화력이 우수하고, 좋은 유화력

을 가지고 있는 것이 특징이며, 액정이나, 리포솜을 만드는데 있어 보조 벽막 강화제 유용하게 사용된다. 이 성분의 특징은 알킬 체인은 C₁₆개로 되어 있고, 친수성 그룹의 활성이 아주 우수하여 유화력 또한 우수한 특징을 가지고 있다. 유럽의 일부 화장품에 유화제로서도 사용되고 있으며, 헤어 제품에도 일부 사용되고 있는 원료이다.



INCI: Diethanolamine cetylphosphate

7.5. Dipalmitoyl Hydroxyproline (DPHP)

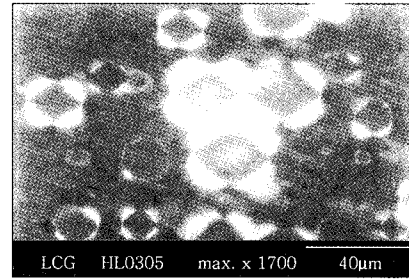


INCI: Dipalmitoyl hydroxyproline

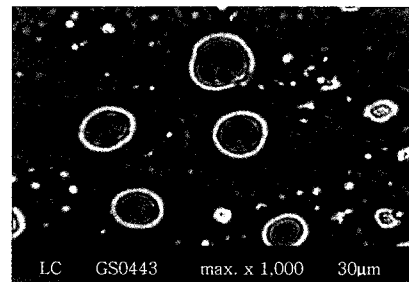
이 성분의 특징은 피부의 주름을 개선하는데 도움을 주는 성분이기도 하며 액정을 만드는데 조은 기능을 하는 원료 중 하나이다. 이 성분의 구조를 살펴보면 hydroxyproline이라는 아미노산유도체를 기본골격으로 하여 양쪽에 palmitoyl기를 붙여서 유용성으로 만든 성분이다. 이러한 성분은 가지 달린 알킬 체인이 2개가 있을 뿐만 아니라, 아미노산의 친수 그룹이 있어서 다른 유화제와 같이 사용할 경우 액정을 만들 수가 있다. 이 성분은 “피부노화”에 대항하는 “무기”라고 칭하는 성분으로, 피부의 보습효과와 anti-wrinkle 원료로 산업에 응용되고 있는 성분이기도 하다.

8. 다양한 액정사진

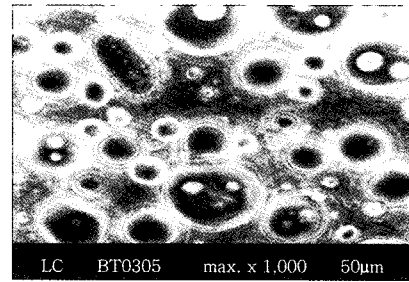
화장품 산업에서는 계면활성제에 대한 유화시스템이나, 이와 유사한 특성을 가진 성분들을 사용하여 액정을 만들고 있기 때문에 TV 또는 계산기 화면에 사용하는 액정의 성질과는 다르다고 할 수 있다. 지금까지 여러 가지 액정기술, 제조방법, 리포솜과 액정에 사용되는 원료, 측정방법 등 포괄적인 내용을 언급하였다. 본 장에서는 다양한 실제 실험을 통해 얻어진 액정을 Figure 19를 통해 소개하고자 한다. Figure 19(a)는 수소첨가 레시틴을 사용하여 편광현미경을 통해 얻은 액정이다. 액정의 배율은 대략 1,000 배율로 확대하여 얻은 사진이며, 아주 투명하고 맑은 핵사고날 형태의 액을 만들 수가 있다. 사진에서는



(a)



(b)



(c)

Figure 19. The various liquid crystalline; (a) hydrogenated lecithin, (b) gemini surfactant, (c) multi-layer structure with hydrogenated lecithin.

잘 보이지는 않지만 액정의 주변에 미세하게 이중 또는 다중 층으로 구성되어 있음을 확인할 수가 있다. 다중라멜라 층이 희미하게 보이므로 좀더 이 구조를 규명하기 위하여 일반 광학현미경을 통하여 1,700 배율로 확대하여 관찰하였다(Figure 19(c)). 그림에서 보는 바와 같이 오일 droplet 주변에 명확하게 구상으로 다중의 라멜라층을 형성 하고 있음을 확인할 수 있었다.

Figure 10의 (a)의 일반 에멀전과 그 입자를 비교하여 보면 액정의 입자와 액정의 입자와는 확연히 다르다는 것을 알 수가 있다. Figure 19(b)는 gemini surfactant를 이용하여 액정이 형성되는 편광현미경 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 오일 droplet 주위에 투명하게 빛이 투과되는 현상을 볼 수 있으며, 그 주위에 다중의 라멜라 층이 형성된다는 것을 확인할 수가 있다.

특히 화장품산업에서의 액정기술은 에멀전기술이 받

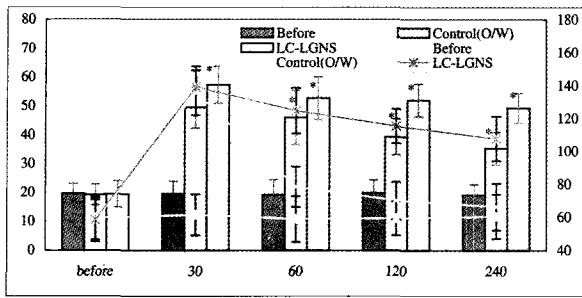


Figure 20. Moisturizing activity of the on LC-LGNS compared with Control O/W emulsion cream by Corneometer CM-825 and Skincon-200EX (n=10, *p<0.05).

전해야만 더불어 더욱 발전시킬 수 있는 기술이며, 미셀 처럼 오일의 droplet을 형성하고 거기에 액정을 형성시켜, 화장품의 유효성분을 침투시키는 기술쪽으로 많은 연구가 진행될 수 있으라 사료된다. 이러한 기술을 이용하여 화장품 또는 의약품 산업에 약물전달기술이나, 피부침투작용 등을 접목하여 다양하게 응용이 가능하리라 기대한다.

9. 액정기술에 의한 보습효과

9.1. 베타인의 보습효과

액정기술은 일반 에멀전을 비교군으로 하여 효능효과를 측정하여 보면 그 효능에 있어서 차이가 있음을 알 수가 있다. Figure 20은 각각 동일하게 보습 성분인 베타인을 3 wt%를 함유하고 있는 처방에 대하여 비교임상 실험한 결과이다. 이 결과에서 보는 바와 같이 Control군 대비 유의차 있게 보습효과가 액정(LC-LGNS) 군에서 우수하게 나타내 준다는 것을 증명하였다.

9.2. 비타민B5의 보습효과

액정기술에 대한 보습효과를 측정하기 위하여 가장 일반적인 장비인 Corneometer CM825를 이용하여 보습력을 측정하였다. 화장품에서 보습효과가 우수한 성분인 비타민B5를 액정에 담아서 일반 에멀전과의 보습효과의 차이를 비교하였다. 피검자는 20~40대 건강한 성인 20명을 대상으로 하였다. Figure 21은 Corneometer CM-825를 이용하여 보습력을 측정한 그래프이다. 시료를 처리 전의 보습력은 62.6에서 63.9로 시료처리 후 1시간 경과 시의 보습력은 O/W emulsion의 경우는 132.7±13.52이며 액정은 136.8±12.66로 control과 유사한 수준이나 시간이 경과함에 따라 다소 낮아져서 6시간 경과 후의 보습력은 O/W emulsion의 경우는 70.2±11.32이며 액정은 98.7±12.67로 나타났다. O/W emulsion에서는 시료처리 1시간 이후부터는 액정에 비하여 급격히 하락하는 현상을 볼 수 있다. 이러한 결과를 아노바 t-test를 이용하여 통계

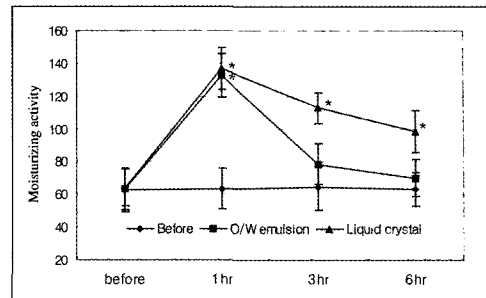


Figure 21. Moisturizing activity of the on vitamin B3 liquid crystal gel compared to O/W emulsion cream by Corneometer (n=20, *p>0.5).

유의차를 검증한 결과 p-value가 95% 범위에서 유의함을 입증하였다. 결론적으로 액정으로 만든 시료가 일반 O/W emulsion보다 보습효과에 있어 우수하다는 것을 알 수 있다.

10. 맺음말

이상으로 산업에서 응용되고 있는 액정기술에 대한 전반적인 이론을 기술하였다. 특히 화장품 산업과 의약품 산업에서 활용되고 있는 계면활성제에 대한 액정기술에 대하여 정리하였다. 좀더 구체적으로는 액정의 제조방법, 액정을 만들 수 있는 성분, 액정의 종류, 액정의 형성 메커니즘, 액정을 관찰하는 방법, 액정의 안정성 측정방법, 또한 더 나아가 리포솜의 제조기술, 측정방법, 유효성분의 캡슐방법에 대하여 설명하였다.

또한 액정이 피부보습효과에 어떤 효과가 있는지, 액정기술과 일반 에멀전 기술과의 차이점에 대하여 설명하였으며, 차세대액정기술의 진보에 대하여도 여러 각도로 제안하였다. 이와 같이 액정기술을 연구하고 있는 모든 종사자들에게 좀더 발전된 이론을 연구하는데 조금이나마 도움이 되었으면 한다.

참고 문헌

1. 권경욱, 권영두, 김상진, 김주덕, 박성순, 이화순, *新化粧品學*, 229, 도서출판 동화기술, 서울 (1993).
2. 김종득, *신계면현상론*, 385, 도서출판 아르케, 서울 (2000).
3. H. Schaefer and T. E. Redelmeier, *Skin Barrier 1*, KARGER, New-York (1996).
4. U. Citernes and M. Sciacchitano, Phospholipid/active ingredient complexes, *Cosmetics & Toiletries*, 110, 57 (1995).
5. S. Fukushima, M. Yamaguch, and F. Harusawa,

- Effect of cetosteary alcohol on stabilization of oil-in-water emulsion, *J. Colloid and Interface Science*, **59**, 159 (1997).
6. T. Suzuki, M. Nakamura, H. Sumida, and A. Shigeta, Secondary droplet emulsion-contribution of liquid crystal formation to physicochemical properties and skin moisturizing effect of cosmetic emulsion, *JSCC*, **43**, 21 (1992).
 7. N. Nakanishi, Y. Matsuzawa, and N. Mikami, Moisturizing effect of amino acids and their derivatives, *Frangrance J.*, **23**, 71 (1995).
 8. I. Sasaki, K. Arahane, and T. Suzuki, Application of phospholipids as recent humectant formulations, *Frangrance J.*, **23**, 56 (1995).
 9. H. Kunieda, M. Tanimoto, K. Shigeta, and C. Rodriguez, Formation of liquid crystalline, *J. Oleo Sci.*, **50**, 633 (2001).
 10. I. Y. Kim, C. K. Zhoh, and H. C. Ryoo, Formation of proitamin-B5 liquid crystal with hydrogenated lecithin and its effectiveness of moisturizing activity, *J. Korean Oil Chemists' Soc.*, **19**, 10 (2002).
 11. 渡邊 啓, 松崎 文昭, JP 特開2000-256132 (2000).
 12. 門 隆之, JP 特開2000-264826 (2000).
 13. 고재숙, 하병조, 강승주, 고혜정, 장경자, *피부과학*, 10, 수문사, 서울 (2000).
 14. 강원형 외, *피부과학*, 1, 여분각, 서울 (2001).
 15. 김봉인, *에스테틱 실기*, 7, 화장품신문출판국, 서울 (1996).
 16. 坪根 和幸, JP 特開 2000-327520 (2000).
 17. J. Andrew Bevacwua, M. Konstantinos Lahanas, and G. Cioca, Liquid crystals in multiple emulsions, *Cosmetics & Toiletries*, **106**, 53 (1991).
 18. I. G. Lyle, U.S Patent, 5,814,323 (1998).
 19. Y. Mitsuno, K. Nomaguchi, and T. Suzuki, U.S Patent, 4,767,625 (1998).
 20. W. Schubert and J. F. Hanny, U.S Patent, 4,301,023 (1981).
 21. M. Yamashita and K. Kameyama, Scanning electron microscopic study of microstructure of O/W emulsion, *3rd ASCS*, 287 (1997).
 22. H. E. Junginger, Gel network system of O/W emulsion, *Skin Care Forum*, **25**, 3 (1993).
 23. J. Andrew Bevacwua, M. Konstantinos Lahanas, and G. Cioca, Liquid crystals in multiple emulsions, *Cosmetics & Toiletries*, **106**, 53 (1991).
 24. N. Zahid and O. Edward, JP 2003-231627 (2003).
 25. R. G. Ackman, C. A. McLeod, and A.K. Banerjee, An overview of analyses by chromarod-iatrosan TLC-FID, *J. Planar Chrom.*, **3**, 450 (1990).
 26. H. E. Junginger, Colloidal structures of O/W creams, *Pharmaceutisch Weekbad Scientific Edition*, **6**, 141 (1984).
 27. K. Edwards, M. Almgren, J. Bellare, and W. Brown, Effects of triton $\times 100$ on sonicated lecithin vesicles, *Langmuir*, **5**, 473 (1989).
 28. J. Ruiz, F. M. Goni, and A. Alosa, Surfactant-induced release of liposomal content. A survey of methods and results, *Biochim. Biophys. Acta.*, **937**, 127 (1988).
 29. W. Abraham, P. W. Wertz, and D. T. Downing, Stratum corneum lipid liposomes, *J. Invest. Dermatol.*, **88**, 212 (1987).
 30. T. Inuoe, T. Yamahata, and R. Shimosawa, Systematic study on the solubilization of phospholipid vesicles by various surfactants, *J. Colloid Interface Sci.*, **149**, 345 (1992).
 31. D. T. Dowing, B. K. Abraham, K. W. Willman, and J. L. Marshall, Partition of sodium dodecyl sulphate into stratum corneum lipid liposomes, *Arch. Dermatol. Res.*, **285**, 151 (1993).
 32. K. P. Wilhelm, C. Surber, and H. I. Maibach, Effect of the sodium lauryl sulphate induced skin irritation on *in vivo* percutaneous, *J. Invest. Dermatol.*, **97**, 927 (1991).
 33. J. F. Scamehorn and R. S. Scamehorn, Determination of the heat of micelle formation in binary surfactant mixtures by isoperibol calorimetry, *Langmuir*, **4**, 474 (1988).
 34. 김종현, 엄상용, 조주현, KR Patent, 2003-0015425 (2003).
 35. S. Takashi, JP Patent, 2003-212716 (2003).
 36. K. Izumi, I. Masaya, S. Kiyohito, and H. Toshimitsu, 2001-348320 (2001).
 37. K. Katsumi and H. Naomichi, JP patent, 1997-040623 (1997).
 38. H. E. Junginger, Colloidal structures of O/W creams, *Pharmaceutisch Weekbad Scientific Edition*, **6**, 141 (1984).
 39. Y. Takashi and W. Tadashi, JP Patent, 1993-039485 (1993).
 40. I. Y. Kim, G. B. Lee, C. K. Zhoh, and S. W. Kang, Formation of lipid-LCG with hydrogenated lecithin,

- J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, **19**, 10 (2002).
41. I. Y. Kim, C. K. Zhoh, and H. C. Ryoo, Formation of liquid crystalline with HL and its effectiveness, *The Korean Oil Chemists' Society*, **22**(2), 101 (2003).
42. I. Y. Kim, J. D. Lee, H. C. Ryoo, and C. K. Zhoh, 액정의 형성과 보습효과, *대한화장품학회지*, **29**(2), 181 (2003).
43. I. Y. Kim, K. H. Jea, and J. D. Lee, HL과 co-emulsifier를 사용한 nano-some의 제조 메커니즘과 kojic acid 및 kojic dipalmitate의 캡슐화 방법, *The Korean Oil Chemists' Society*, **17**(3), 248 (2000).