

슈크로오스디스테아레이트를 사용한 액정구조의 생성과 보습효과에 관한 연구

곽명현¹ · 김인영² · 이환명¹ · 박주훈^{1†}

¹호서대학교 생명보건과학대학 한방화장품과학과, 기초과학연구소

²(주)바이오뷰텍 기업부설연구소

(2016년 1월 28일 접수; 2016년 2월 16일 수정; 2016년 2월 17일 채택)

A Study on the Moisturizing Effect and Preparation of Liquid Crystal Structures Using Sucrose Distearate Emulsifier

Kwak Myeong-Heon¹ · Kim In-Young² · Lee Hwan-Myung¹ · Park Joo-Hoon^{1†}

^{1†}*Dept. of Herbal Cosmetic Science, The Research Institute for basic Sciences Hoseo University,
Baebang-up, Asan-city, 31499, Republic of Korea*

²*Skin Science R&D Center, Biobeautech Co., Ltd.,*

124 Sagimakgol-ro, Jungwon-gu, Seongnam-city, 13207, Republic of Korea

(Received January 28, 2016; Revised February 16, 2016; Accepted February 17, 2016)

요약 : 이 연구는 슈크로오스디스테아레이트(Sucro-DS)를 사용하여 친수형 O/W 에멀전을 만들고, 이 에멀전의 드로플렛(droplet)은 다중층의 구조를 가지는 액정생성에 관한 것이다. Sucro-DS의 물리화학적 특성을 알아보고, 이를 이용한 유화성능에 대하여 연구하였다. 액정을 형성하기 위하여 3wt%의 Sucro-DS, 5wt%의 글리세린, 5wt%의 수쿠알란, 5wt%의 카프릭/카프릴릭트리글리세라이드, 3wt%의 세토스테아릴알코올, 1wt%의 글리세릴모노스테아레이트, 78wt%의 정제수의 혼합계에서 안정한 다중층의 라멜라구조가 형성됨을 알 수 있었다. 이를 응용하여 불안정한 활성물질을 봉입한 크림을 만드는 방법에 대하여 기술하였다. 또한, 이 기술을 이용한 크림의 보습효과에 대하여 연구하였다. 인체 임상시험을 통한 피부개선효과에 대하여 연구한 결과를 보고한다. Sucro-DS를 사용하여 안정한 액정상을 생성하는 pH 범위는 5.2~7.5에서 안정한 액정구조를 유지하고 있었다. 액정의 안정성이 우수한 농도는 3wt%의 베헤닐알코올을 함유할 경우의 경도는 13kg/mm, min이었다. 동일 함량의 점도는 25,000 mPas/min이었다. 유화제의 영향에 대하여 실험한 결과, Sucro-DS의 농도는 5wt%가 적합하였고, 안정한 액정의 입경분포는 4~6mm이었다. 이를 현미경분석을 통하여 관찰하였고, 3개월동안 액정변화의 안정성은 4℃, 25℃, 45℃에서 안정함을 알 수 있었다. 임상시험으로, 바르기 전의 보습력은 13.4±7%이었다. 액정이 형성되지 않은 크림의 보습력은 14.5±5%로 바르기 전보다는 약 8.2% 보습력이 상승하였다. 반면, 액정크림의 경우 19.2±7%로, 도포 전보다는 43.3% 보습력이 상승하였다. 응용분야로 Sucro-DS 유화제를 사용한 액정크림, 로션, 아이크림 등 다양한 제형개발이 가능하고, 화장품산업은 물론 의약품산업 및 제약산업에서 피부외용제의 유화기술로 폭넓게 응용이 가능할 것으로 기대한다.

[†]Corresponding author

(E-mail: jhpark@hoseo.edu)

주제어: 액정, 캡슐, 보습효과, 안정화, 스킨케어, 화장품

Abstract : This study is to make the liquid crystalline structure using sucrose distearate (Sucro-DS) emulsifier to create the hydrophilic type oil-in-water (O/W) emulsion, the droplets of the emulsion having a structure of a multi-lamellar structure. We have studied the physicochemical properties of Sucro-DS using those techniques. And it has been studied in the emulsion performance. In order to form the liquid crystalline structure applying 3 wt% of Sucro-DS, 5 wt% of glycerin, 5 wt% of squalane, 5 wt% of capric/caprylic triglyceride, 3wt% of cetostearyl alcohol, 1wt% of glyceryl mono-stearate, 78 wt% of pure water in mixture having the lamellar structure of stable multi-layer system was found to formed. By applying them, they were described how to create an unstable active material encapsulated cream. Further, the moisturizing cream was studied using this technique. It reported the results to the skin improvement effect by the human clinical trials. The pH range to produce a stable liquid crystal phase using a Sucro-DS was maintained in 5.2~7.5. In order to increase the stability of the liquid crystal, it was when behenyl alcohol containing 3 wt%, the hardness at this time was 13 kg/mm, min. Viscosity of the same amount was 25,000mPas/min. After a test for the effects of the emulsions, the concentration of 6 wt% Sucro-DS is that was appropriate, the particle size of the liquid crystal was 4~6mm. It was observed through a microscope analysis, reliability of the liquid crystal changes for 3 months was found to get stable at each 4°C, 25°C and 45°C. In clinical trial test, before applying a moisturizing effect it was 13.4±7%. Moisturizing cream liquid crystal was not formed in 14.5±5%. Therefore, applying than ever before could see the moisture about 8.2% was improved. On the other hand, it was the moisturizing effect of the liquid cream is 19.2±7%. The results showed that 43.3% improvement than that previously used. Applications fields, Sucro-DS emulsifier used liquid cream, lotion, eye cream and a variety of formulations can be developed, as well as the cosmetics industry is expected to be wide fields in the application of the external preparation for skin emulsion technology in the pharmaceutical industry and pharmaceutical industry.

1. 서 론

액정이란 고체와 액체의 중간 상태라 할 수 있다[1]. 즉 고체나 결정과 같이 분자의 배열이 규칙적이지는 않지만, 액체보다는 비교적 규칙적인 상태를 액정 또는 메조페이즈(meso-phase)라고 말하기도 한다[2~3]. 일각에서는 액정을 액체 혹은 고체도 아닌 제 3의 물질이라고도 말한다. 이것은 하나의 반고형의 겔(gel) 형태로 다양한 산업에 많이 사용하고 있기 때문이다. 일반적으로 화장품 산업에서의 크림과 로션에 함유되는 지방알코올은 점도 및 경도의 강화제로 잘 알려져 있다[1,3~5]. 이미 밝혀진 O/W (oil-in-water) 에멀전의 안정성을 향상시키는 방법으로써, 세틸알코올, 세테아릴알코올, 스테아릴알코올을 사용하였다는 보고가 있다[6]. 1977년 일본의 Fukushima 등은 세틸/스테아릴알코올의 배합으

로 3차원의 입자구조를 형성시켜 액정의 안정성을 확보하였다고 보고한 바 있다[7]. 그 후 많은 연구를 거듭하여 오일의 작은 방울 (droplet) 주위에 다중의 라멜라구조 (multi-lamellar structure)가 형성되며, 이것은 고급지방알코올의 조성에 의하여 생성된다는 것을 규명하였다[8~10]. 친수성 에멀전의 계면을 안정화시키는 효과를 위하여 1992년 일본의 Suzuki는 에멀전을 피부에 적당한 유분과 수분을 공급해 주는 방법으로 액정이론을 도입하여 화장품에 응용하였다[11]. 그러나 비평형계에서 안정성의 유지와 상의 점성도가 떨어지는 단점이 있어서, 이를 해결하기 위하여 지금까지도 많은 연구들이 실행되고 있다 [11,12]. O/W 에멀전에 관여하는 세탄올과 스테아릴알코올 등의 고급알코올이 유화의 안정성을 향상시키는 작용과 동시에 계의 점도를 증가시키는 기능을 하는 것이 알려져 있으며, 다양한 유

화계에서 여러 종류의 고급알코올류가 사용되고 있다[13,14]. 이와 같은 고급알코올의 작용은 에멀전내에서 액정의 고차구조체의 형성과 관련이 있는 것으로 알려져 있기도 하다[3,5,8]. 1995년 일본의 Nakashima 등은 각질세포간지질을 구성하고 있는 성분을 적절하게 배합시켜 피부의 보습력이 우수한 액정상을 만드는데 성공하였다고 역설하였다[15].

또한 Sasaki 등은 포스페티딜콜린과 그 유도체를 사용하여 리포솜을 만드는데 성공하였다[16]. 이 리포솜은 액정과 다른 다중라멜라 형태의 베키클로써 액정상과는 다르지만 유사한 상태라고 할 수 있다[17]. 최근 일본의 Kunieda 등은 옥타에틸렌글리콜도데실에테르($C_{12}EO_8$)-물-오일의 3상계, 20°C 이하에서 큐빅상(cubic phase)의 미셀이 형성된다는 새로운 이론의 액정구조를 밝혔다[18]. 이와 같이 액정에 대하여는 여러 가지 각도로 많은 연구가 지속적으로 진행되고 있다[19]. 천연계면활성제를 이용하여 안정한 액정을 형성하는 연구나, 화장품 및 피부외용제로 상품화된 예는 찾아보기 어렵다.

본 연구에서는 Sucro-DS를 사용하여 O/W 에멀전을 만들고, 이 에멀전 속에 다중층의 투명하고 작은 방울의 액정을 만드는 제조방법에 대하여 연구하고자 한다. 또한, 이를 응용하여 여러 가지 불안정한 활성물질을 액정의 내부에 봉입한 크림을 만드는 방법과 임상적인 효능효과에 대하여 상세하게 기술하고자 한다. Sucro-DS를 사용하므로 구형의 액정상을 생성시키기 위하여, pH 조건, 경도의 영향, 입자크기의 조건, 유화제의 영향에 대하여 실험을 시도하였으며, 가장 우수한 처방조성에 대하여 액정의 형성여부를 현미경을 통하여 관찰하였고, 경도를 측정하여 시간변화에 따른 안정성을 평가하였으며, 여러 각도에서 액정의 형성 여부를 확인하고자 하였다.

한편, 이러한 액정구조는 화장품산업에서 보습효과가 우수한 에센스와 크림에 응용이 가능하며, 잔주름개선에 효과가 우수한 레티놀 성분의 안정화와 미백효과가 우수한 알부틴, 비타민 C 유도체 등을 안정화시키는 목적으로 사용할 수 있는 기술로써 적용이 가능하리라 기대한다.

2. 재료 및 실험

2.1. 재료

본 연구에 사용된 모든 시약은 의약품 또는 화장품용 규격을 사용하였으며, O/W 에멀전에서 다중라멜라 형태의 액정젤 구조를 형성시키기 위하여 계면활성제는 sucrose distearate (이하 Sucro-DS: 바이오부텍, 한국)를 사용하였다. 유연제로써 카프릭/ 카프릴릭트리글리세라이드 (Inolex, USA), 스쿠알란 (Kishimoto, Japan), 사이클로펜타실록산 (DC-345, 다우코닝, USA)의 화장품용 규격의 원료를 사용하였다. 액정의 안정성에 도움을 주는 성분으로 고급지방알코올인 베헤닐알코올 (Cognis, Germany)을 사용하였다. 보습제로써 글리세린 (LG생활건강, 한국), 부틸렌글라이콜 (Dowchem, USA)을 사용하였다. 그 밖의 시료는 화장품용의 원료를 별도로 없이 그대로 사용하였다. 본 연구에 사용된 계면활성제인 Sucro-DS의 분자구조를 Fig. 1에 나타내었다. 계면활성제 Sucro-DS는 식물성유래의 성분만을 사용하였으므로 분자구조를 정확하게 예측할 수는 없으나, HLB는 13.2, 산가는 5이하로 순도가 높은 원료이다. 규격은 친수기에는 -OH그룹이 6개가 치환되어 있고, 알킬 그룹이 C 18개가 2곳에 사슬로 연결되어 있어 친유성과 친수성이 결합하여 미셀(micelle)이 잘 이를 수 있는 천연계면활성제를 별도로 없이 그대로 사용하였다.

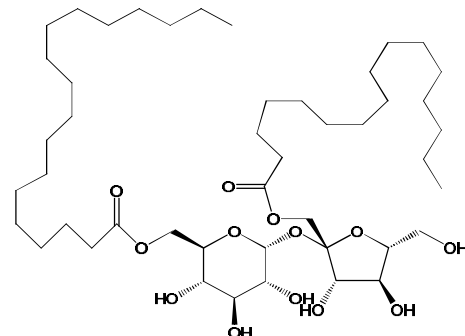


Fig. 1. Molecular structures of sucrose distearate (Sucro-DS) originated from sugar cane.

2.2. 기기

액정상을 만들기 위하여 사용된 기기는 Homomixer (HY-0001A, 한양기계, 한국)와 디스퍼믹서 (Disper mixer, HY-110, 한성ENG, 한국)를 사용하였다. 일반적으로 O/W 유화상태를 관찰하기 위하여 올림퍼스의 광학현미경 (BX-51)을 사용하였다. 또한 액정의 형성여부를 관찰하기

위하여 편광현미경 (BX-51-P, Olympus, Japan) 을 사용하였다. pH meter는 동립과학 (PHS-38W)의 기기를 사용하였다. 액정에 대한 경시변화를 측정하기 위하여 사용된 경도계는 Suncaps사의 레오미터 (AR-500)를 사용하여 장기 안정성을 측정하였다. 액정의 입자를 관찰하기 위하여 Melvern사(영국)의 Zetasizer S-90을 사용하였고, 보습력 임상평가를 위한 장비로 Aramhubis사(한국)의 보습력 측정기(TS)를 사용하였다.

2.3. 액정상의 제조방법

Table 1 은 액정상을 만들기 위한 대표적인 조성을 기술하였다. Fig. 2 는 액정을 만드는 제조방법을 서술하였다. 액정상을 만드는 제조법으로써, Table 1 과 Fig. 2 에 도시한 바와 같은 공정을 통하여 제조하였다.

먼저 Table 1 의 A, A-1 상을 동시에 계량, B 상과 C 상을 각각 총량이 100g 이 되도록 정확하게 계량한다. A 와 B 상을 75~85°C까지 가온하여 용해시켜 별도로 보관하였다. 메인 베셀에 A 상을 투입하고 1,000rpm 으로 교반하면서, 용해된 B 상을 서서히 투입하여 호모믹서에 3,000rpm 으로 3 분간 교반하였다.

이를 45°C까지 냉각시키고, C 상을 투입하여 교반 혼합하였다. 냉각과 탈포 공정을 거치면 안정한 액정상이 만들어 진다. 이 시료가 완전한 액정상이 생성되도록 24 시간 동안 25°C에 보관 숙성시켰다.

2.4. 액정생성의 형성 메커니즘과 확인방법

액정상이 형성된 크립을 광학현미경 또는 편광현미경으로 액정구조를 관찰하였다. 액정상의 형성 메커니즘은 계면활성제의 농도와 미셀의 형성 혼합조건과 분자배열의 상태를 구조적으로 분석하고, 다중라멜라가 형성되는 조건을 찾아 실험적 완성도를 높이는 이론을 가지고 실험하였다. 편광현미경 관찰을 위하여 슬라이드 글래스(slide glass)에 소량의 액정크립 시료를 취하여 커버 글래스 (cover glass)로 덮어 가볍게 눌러 넓게 펼친 다음, 편광 현미경으로 입자를 관찰하였다. CCD 카메라가 장착되어 분석하기 쉬운 장비로 해상도 높은 입자를 관찰할 수 있는 방법이다. 또한, 액정입자의 크기를 측정하기 위하여 제타사이저 (Zetasizer S-90, Mervern UK)를 사용하여, 입자의 분포도를 측정하여 다양한 조건에서 해석 및 고찰이 가능하도록 하였다.

2.5. 액정의 안정성평가방법

액정의 형성을 확인한 후에 안정성을 평가하기 위하여 냉온(4°C), 실온(25°C), 고온(45°C)의 인큐베이터에 3개월간 보관하고 2주 간격으로 안정성을 관찰하였다. 액정상의 하드한 정도를 경도 측정기인 Rheometer를 이용하여 경시변화에 따른 경도차를 비교하였으며, 이에 따라 편광현미경을 통하여 액정의 안정성을 확인하였다. 종합적으로 액정의 안정성은 외관, 색상, 냄새, pH영향, 현미경관찰, 입자의 크기의 변화를 측정하고, 초기의 상태와 비교하여 그 변화도를 평가함으로 안정성의 여부를 확인하였다.

Table 1. Composition of Liquid Crystal Structure using Sucrose Distearate Surfactant in O/W-Emulsions

Phase	Ingredient Name	Content (wt%)	Functions
A	Sucrose Distearate (Sucro-DS)	5.0	Surfactant Moisturizer Moisturizer Solvent
	Glycerin	5.0	
	Butylene Glycol	3.0	
	Water	62.0	
A-1	Hydroxy Ethylcellulose (HEC) 2% Solution	10.0	Gelling agent
B	Capric/Caprylic Triglycerides	3.0	Emollient Emollient Emollient Stabilizer
	Phyto-squalane	5.0	
	Cyclopentasiloxane	3.0	
	Behenyl Alcohol	3.0	
C	Sodium Hyaluronate (1% Solution)	1.0	Additives
Total		100.0	

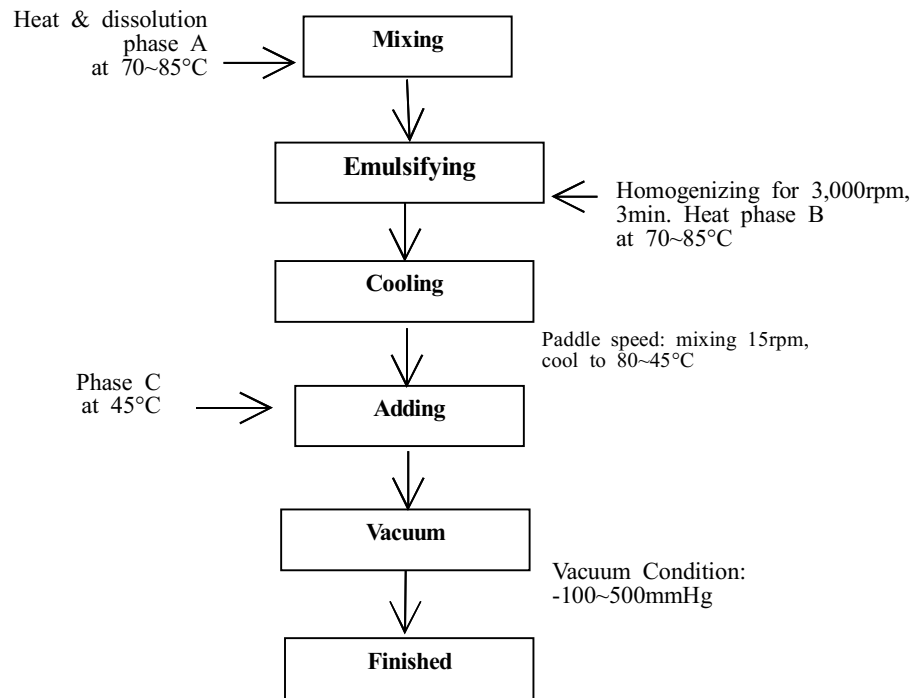


Fig. 2. Manufacturing method of the liquid crystal structure using sucrose distearate in O/W emulsion system.

2.6. 보습(*in-vivo*)효과 측정

보습평가는 일반적으로 화장품산업에서 사용하고 있는 일반적인 평가법을 그대로 적용하여 평가하였다. 좀더 상세하게 기술하면 임상성능에 선정된 피검자는 황인종에 속하는 한국인으로 20~60대의 건강하고 임상 평가에 문제가 없는 사람(남녀 10명)을 선정하였으며, 항온항습이 조절되는 전용 공간에서 피부수분량을 평가하였다. 사람간의 평가의 오차를 최소화 하기 위하여 팔뚝하박부의 일정지점을 선정하고 가로x세로(2cm x 2cm)에 0.5g의 크림을 도포하고, 4시간 경과 후에 잔존하는 피부 보습력을 평가하여, 액정상을 형성하는 크림과 일반크림을 비교하여 보습효과의 우수성을 상대적으로 평가하였다[20].

2.7. 통계처리

본 연구에 사용된 모든 결과는 합리적인 결과 분석을 위하여 엑셀 Student t-test를 통하여 검정하였고, 신뢰구간 95%이상의 범위에서 유의성이 있는지 여부를 판단하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 액정상의 구조적 특징

일반적으로 스킨케어 효과를 가지는 화장품산업에서 O/W 에멀전을 만드는 방법은 여러 방법이 있으나, 이들 중 고온(45°C 이상)에서도 안정한 액정을 생성시키는 방법은 그다지 많지가 않다. 전통적인 방법으로는 지방알코올류인 세틸알코올, 스테아릴알코올 등을 사용하는 방법과 콜로스테롤류나 세라마이드를 이용하는 방법들이 통상 개발된 기술들이다. 그러나 이들의 조성만으로 액정상을 쉽게 얻을 수는 있으나, 안정한 액정을 만들기 어려우며 특히 사용감촉이나 품질을 충족시키는 기술들은 찾아보기 어렵다.

본 연구에서는 천연계면활성제 Sucro-DS를 사용하여 안정한 액정상을 얻어내는 제조법으로 통상의 기술에 비하여 우수한 장점을 가지고 있다. 피부에 안정하고, 자체성분만으로도 특별한 보습제를 첨가하지 않아도 우수한 보습력을 가지고 있다는 것이 장점이다. 이해를 빠르게 하고자

액정의 형성 모식도를 Fig. 3에 기술하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이, 오일의 드로플렛(droplets)이 있고, 이의 주위에 여러 층(multi-layer)의 마이셀(micelle)을 형성하고 있음을 보여주는 모식도이다. 하나의 드로플렛 주변에 2중, 3중 혹은 그 이상의 다중 라멜라 구조가 형성되는 구조를 보여주고 있다. 이와 같이 다중 층의 라멜라 구조를 가지는 미셀은 Sucro-DS와 같이 하나의 친수그룹에 2개의 사슬이 알킬체인(alkyl chain)으로 연결된 계면활성제인 경우에서 나타나는 선택적인 현상을 본 연구를 통하여 규명하고자 하였다. 이 구조는 연속상에 친수기를 가지고 있고 분산상으로 오일 드로플렛의 주변에 다중라멜라구조가 뻗뻗이 패킹되어 있는 모양을 확인하였다. 이는 계면활성제의 종류와 유화 성능에 따라 달라질 수 있다.

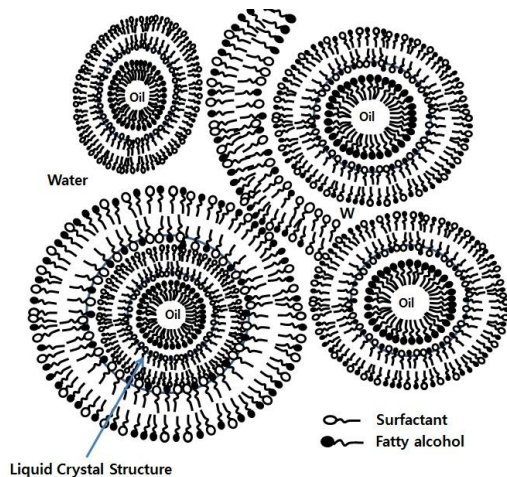


Fig. 3. Schematic diagram of liquid crystal having multiple lamellar structures using Sucro-DS.

3.2. 액정생성 메커니즘 및 제조

Sucro-DS를 이용한 액정상을 만들기 위하여 Table 2의 Formula-1부터 Formula-4까지의 조성을 증가시켜 액정상의 변화를 관찰하였다. Formula-1과 Formula-2의 경우 유화입자가 고르지 않았으며, 1개월경과 후에는 액정이 감소하는 현상을 보였다. 한편 Formula-4의 경우 경도가 너무 높아 그리지(greasy)하고, 사용감촉이 좋지 않았다. 유화입자의 상태도 덩어리져 그다지 좋지 않은 상태로 보였다. Formula-3은 유화입

자의 크기도 균일하게 형성되었으며, 투명한 겔이 잘 형성되었다. 따라서 Table 2의 Formula-3의 조건에서 가장 양호한 액정이 형성되었음을 알 수 있었다. 이들의 구성 성분들은 화장품 산업에서 직접 사용하는 원료 중, 액정형성이 가능한 성분과 조성으로 이루어졌기에 가능하다고 판단하였다. 액정형성에 사용된 폴리유류는 5wt%의 글리세린과 3wt%의 부틸렌글리콜을 사용하였다. 또한 여기에 사용된 유연제는 5wt%의 카프리카프릴릭트리글리세라이드, 3wt%의 스쿠알란, 3wt%의 사이클로펜타실록산을 사용하였다. 안정성이 우수한 액정을 만들기 위한 천연유래의 계면활성제는 2.5~6.0 wt%의 Sucro-DS를 사용하였다. 특히, 1~5wt%의 베헤닐알코올을 사용함으로써 안정한 액정을 형성시킬 수 있었다.

3.3. 계면활성제의 선택

액정을 생성시키기 위해서는 계면활성제의 선정이 무엇보다도 중요하다. 일반적인 폴록시에틸렌계의 에스터(ester)형 혹은 에터(ether)계의 계면활성제가 가장 많은 연구가 되었으며, 그 종류에 따라 액정의 형성 영역이 각기 다르지만 통상 HLB값이 8~13범위에서 가장 우수한 액정이 형성된다는 보고가 전해지고 있다[20]. 본 연구에 사용된 계면활성제는 -Sucro-DS를 사용하였으며, HLB (hydrophilic Lipophilic Balance)로 그리핀식(Griffin equation)에 따라 계산하였다. 이 결과를 토대로 하여 얻어진 Sucro-DS의 HLB값은 약 9~10정도의 범위로 안정한 친수성 유화상을 얻을 수 있다라고 가정하였다. 아울러 Sucro-DS의 임계패킹변수 (CPP: critical packing parameter)의 값도 0.5~1>범위에 속하여 라멜라 구조를 얻을 수 있는 조건이라고 예측하였다.

3.4 pH의 조건

안정한 액정상을 얻어내기 위하여 pH변화에 따른 액정의 영향을 관찰하였다. 그 결과를 Table 3에 나타내었다. pH변화에 사용된 시약은 10%용액의 구연산과 구연산 나트륨을 사용하여 pH를 조절하였으며, 액정의 생성에 영향이 있는가를 실험하였다. 시료의 조성은 Table 2의 Formula-3을 기준으로 하여 실험하였으며, pH 변화는 3.8에서 시작하여 알칼리성인 10.3까지 증가시켜 액정의 형성 및 안정성을 관찰하였다. 안정성을 시료를 취하여 편광현미경으로 관찰하

여 액정이 그대로 유지되는지를 제조직후의 상태와 비교하였다. 그 결과 Table 3에 나타내었다.

액정형성에 대한 pH범위는 5.2~7.5범위에서 가장 안정한 액정상이 생성됨을 확인하였고, 3개월 후의 안정성도 별다른 변화 없이 안정한 액정이 유지되고 있음을 확인하였다. 낮은 산도를 가진 영역인 pH 3.8에서는 초기에는 미미한 정도로 액정이 생성되었으나, 1개월 후에는 액정상이 사라지는 것을 알 수 있었다. 한편, 알칼리성 영역인 pH 8.3에서는 초기와 1개월 후까지는 액정상이 유지되었으나, 3개월 후에는 사라져 액정상이 보이지 않았다. 그 이유는 pH가 너무 낮은 강산이나, 강알칼리 영역에서는 분자이동 혹은 수소결합력이 하락하여 합일이나, 분리가 발생하여 액정의 구조가 일그러지거나, 분리되어 없어지는 것이라 고찰할 수 있었다.

3.5 경도의 영향

다음은 경도의 영향에 따라 액정상이 안정하게 생성되는지의 여부를 실험하였다. 실험의 오차를 줄이기 위하여 Table 2의 Formula-3의 조성을 기준으로 하였으며, 베헤닐알코올의 함량만을 조절하여 경도를 변화시켰다. 이를 1일간 숙성한 후 액정의 생성변화를 관찰하였다. 그 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보는 바와 같이 베헤닐알코올이 증가하면서 액정크림의 경도가 증가됨을 알 수 있었다. 액정크림의 경도는 2wt%의 베헤닐알코올이 함유할 경우 9.5 kg/mm,min, 3wt%의 베헤닐알코올이 함유할 경우 13 kg/mm,min, 4wt%의 베헤닐알코올이 함유할 경우 17 kg/mm,min로 점차적으로 증가함을 알 수 있다. 6wt%의 베헤닐알코올이 함유할 경우 경도가 22 kg/mm,min로 고점도의 반고형크림으로 형성되었으며, 안정도는 우수하나 사용

Table 2. Formations of Liquid Crystal Structure Using Sucrose Distearate

Phase	Ingredients	Content (wt%)			
		Formula-1	Formula-2	Formula-3	Formula-4
A	Sucrose Distearate (Sucro-DS)	2.5	3.5	5.0	6.5
	Glycerin	5.0	5.0	5.0	5.0
	Butylene Glycol	3.0	3.0	3.0	3.0
	D. I. Water	65.5	64.5	63.0	61.5
B	Capric/Caprylic Triglycerides	5.0	5.0	5.0	5.0
	Squalane	3.0	3.0	3.0	3.0
	Cyclomethicone	2.0	2.0	2.0	2.0
	Behenyl Alcohol	3.0	3.0	3.0	3.0
C	Hydroxyethylcellulose (2% Solution)	10.0	10.0	10.0	10.0
	Sodium Hyaluronate (1% Solution)	1.0	1.0	1.0	1.0
Total		100.0	100.0	100.0	100.0

Table 3. Stability of Liquid Crystal Structure Regarding LC Cream depend on The Various pH Conditions;

LC: Liquid Crystal, ◎: Excellent, ○: Good, △: Bad, x: Separation

Passage time (Storage condition: 45°C incubator)	Stability of liquid crystal depend on the various pH conditions						
	3.8	5.2	6.4	7.5	8.3	9.6	10.3
Immediately after manufacture	○	◎	◎	◎	◎	○	△
After one month	△	◎	◎	◎	◎	△	x
After three month	x	◎	◎	◎	○	x	x

Table 4. Effects of Hardness of Liquid Crystal Cream depend on the Various Behenyl Alcohol;
 ◎: Excellent, ○: Good, △: Bad, x: Separation

Behenyl Alcohol Content	Stability of liquid crystal depend on various behenyl alcohol content				
	2wt%	3wt%	4wt%	5wt%	6wt%
Hardness (kg/mm,min)	9.5	13	17	19	22
Formation of LC phase	x	◎	◎	◎	○

성이 그다지 좋지 않음을 느낄 수가 있었다. 또한, 5wt%이상의 베헤닐알코올이 함유되어 점도가 높은 크림상의 경우, 안정성은 우수하나, 액정의 형성상태는 맑고 투명하게 관찰되지 않았다. 특히, 사용감촉이 뻑뻑하고, 그리지 (greasy)하여 품질이 급격히 하락되었으며, 반면 경도가 너무 낮은 경우 경시에 따라 액정이 불안정한 상태가 되어 안정성이 떨어지는 것을 확인하였다. 2 wt%이하를 사용하는 경우에는 크림의 겔의 점도가 하락되어 불안정하였으며, 3 wt%이상의 농도에서는 점도가 높게 증가되어 사용감촉이 뻑뻑해져 네거티브 효과를 불러 일으켰다. 따라서 본 연구에서는 사용감촉 및 액정의 안정성을 고려하여 3wt%의 베헤닐알코올을 함유하는 조성을 선정하는 것이 가장 바람직하다고 판단하였다.

3.6. 계면활성제의 영향

최근에 사용되고 있는 세라마이드 소재나, 올리브오일의 에스테르형의 계면활성제를 사용하는 계에서 안정한 액정이 이루어 진다는 보고들이 있으나, 이들은 고온 하에서 그 안정성이 급격히 하락하는 경향이 있다는 보고가 있다. 따라서 좀 더 안정한 액정상을 만들기 위하여 계면활성제에 대하여 심도 있는 연구를 수행하였다. 본 연구에서 선정된 Sucro-DS의 계면활성제를 증가시키면서 유화성과 액정의 형성능력을 관찰하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 계면활성제의 농도를 2wt%에서 7wt%의 범위에서 실험한 결과를 나타내었다. Sucro-DS가 5wt%사용하는 조건에서 가장 부드럽고 촉촉한 감촉을 얻을 수 있었으며, 액정의 사이즈는 $5.4 \pm 1.1 \mu\text{m}$ 로 안정한 유화입자가 생성되었음을 알 수 있었다. Sucro-DS 6wt%에서의 입자크기는 $2.1 \pm 0.8 \mu\text{m}$ 로 입자가 작아졌다. 그 이유는 계면활성제의 배합량이 많아질수록 유화성능이 강해지는 것이 원인이기 때문으로 사려된다. 경도가 높을수록 사용감촉이 뻑뻑하고 하얗게 발라지는 네거티브

(negative)한 요소들이 관찰되었으며, Sucro-DS 4wt%에서는 입자의 크기가 $10.3 \pm 1.8 \mu\text{m}$ 이었으며, 점도가 낮아져서 액정의 장기 안정에 영향이 있는 것으로 나타났다. 따라서 계면활성제는 5wt%가 가장 적합하다는 것을 알 수 있었다. 이는 오일 함량이나, 폴리올 (polyol)의 함량이 달라질 경우, 액정형성 및 안정성에 영향이 있을 것으로 예측되며, 이러한 경우 세부적인 실험을 수행하여 지속적인 관찰이 필요할 것으로 생각된다.

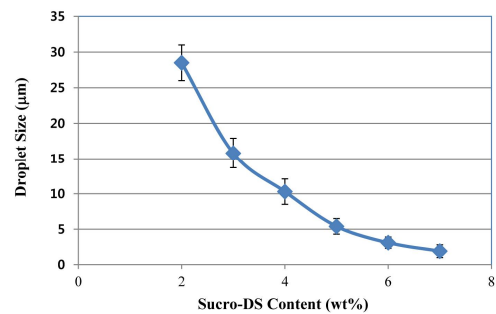


Fig. 4. Droplet size of liquid crystal cream depend on various sucrose distearate content.

본 연구에서 얻어진 액정의 입경분포는 4~6 mm에서 가장 안정하다고 고찰한 이유로 계면활성제의 농도와 오일의 함량 비율의 증감에 따라 달라질 수 있으나, Table 2에 도시된 기준으로 볼 때 가장 안정된 조성을 가지고 있음을 주목하여 판단하였다. 그 이유는 입자가 균일하고, 장기간의 안정성이 가장 좋은 결과를 가져왔기 때문이다.

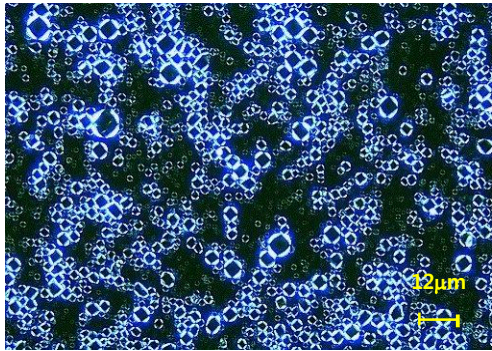


Fig. 5. Droplet size of liquid crystal droplets observed by polarized microscopic analysis.

Magnification x 400, bar length: 12 mm (5wt% Sucro-DS used).

3.7. 액정형성의 모양 관찰

5wt%의 Sucro-DS 를 사용하여 형성된 액정크림입자의 구조와 모양을 관찰한 사진을 Fig. 5 에 나타내었다. 이 사진은 편광현미경을 통하여 관찰한 결과이다. 확대배율은 400 배로 확대 촬영한 것으로 많은 오일 droplets 을 형성하고 있으며 그 주변에 백색의 둥근 띠를 형성하고 있음을 알 수 있다. 이는 사람의 육안으로 볼 때 마치 십자가형의 모양을 띠었다고 부르기도 한다.

계면활성제의 농도가 적거나, 많을 경우의 액정형성을 관찰한 사진을 Fig. 6 (A), (B)에 나타내었다. (A)는 Sucro-DS 3wt%사용한 시료의 사

진이고, (B) Sucro-DS 가 6wt%사용된 액정입자의 사진이다. Fig. 6 (A)의 사진에서 보는 바와 같이, 액정입자가 보이지 않으며, 대부분 소멸되거나 없어지는 것을 알 수 있었다. 한편, Fig. 6 (B)의 사진에서 보는 바와 같이, 액정입자가 3mm 수준으로 작아졌으며, 반 이상의 액정입자가 불균일하게 형성되었음을 알 수가 있다. 불안정한 액정이 생성되기도 한다. 따라서 안정한 액정을 형성하기 위해서는 계면활성제의 최적 농도인 5wt%를 사용해야 하며, 특정한 영역(Table 2, Formula-3)에서만 생성이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

3.8. 액정의 안정성

액정상의 특징 중에 하나는 고체와 액체의 중간적인 성질을 가지고 있어, 많은 양의 폴리올류와 수분을 포집할 수 있으므로 화장품에 많이 응용되고 있는 기술 중 하나이다. 또한 이 계는 열역학적으로 불안정하기 때문에 이러한 점을 극복하여 장기간에도 안정하게 액정이 형성 유지시킬 수 있는 것이 무엇보다도 중요하다. 따라서 액정의 안정성에 대하여 실험한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 액정 가장 잘 형성되는 조건인 Table 2의 Formula-3을 가지고, 냉온, 실온, 향온에서 3개월동안 보관한 시료를 가지고 안정성을 관찰하였다.

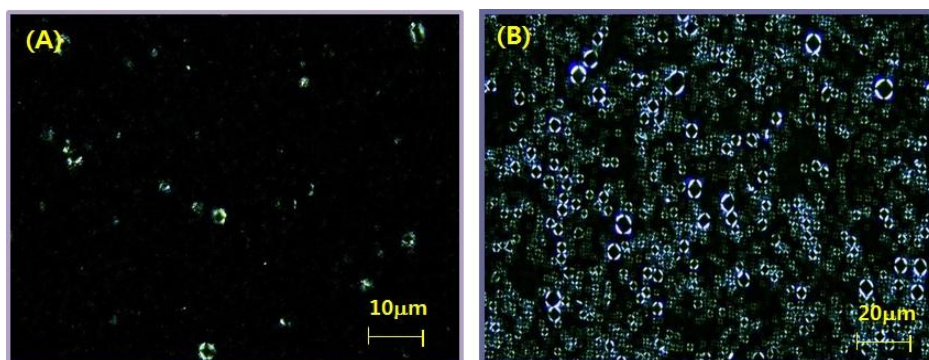


Fig. 6. Droplet size of liquid crystal droplets observed by polarized microscopic analysis.

(A): LC Cream used 3wt% of Sucro-DS, (B): LC Cream used 6wt% of Sucro-DS, Magnification x 400.

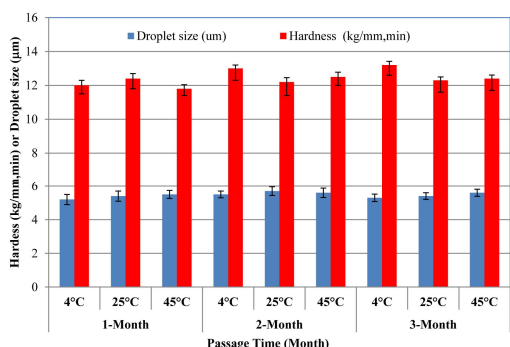


Fig. 7. Stability of liquid crystal structure depend on stored various temperature for three months at 4°C, 25°C, 45°C respectively.

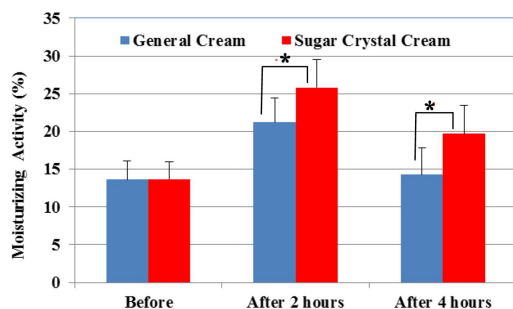


Fig. 8. Moisturizing Activity of sugar crystal cream compared with general cream measured by after 2 and 4 hours; * *P*-value £ 0.05.

에멀전의 입자를 측정함으로써 입자에 어떤 변화가 있는가를 측정함과 동시에 안정성을 평가하였다. Fig 7에서 보는 바와 같이 냉온보관시료는 5.7±0.3mm, 실온보관시료는 5.8±0.2mm, 향온보관 시료는 5.6±0.5mm로써, 입자의 크기 변화에는 큰 변화가 없이 안정함을 알 수 있었다. 동일한 시료의 제조직후 입자의 크기는 5.6±0.5mm로 보아 3개의 조건 모두 안정하다는 결론 얻었으며, 그 이외의 냄새, 외관의 광택, 색상이 그다지 차이가 없음을 알 수 있었다.

3.9. 보습효과 평가

동일한 조성에서 계면활성만을 달리하여 액정을 형성하는 크림과 액정이 형성되지 않는 크림을 만들어 이에 대한 보습성능을 비교 평가하였다. 보습평가를 하는데 있어서 피검자는 20~60

대 남녀 10 명을 선정하였으며, 평가의 오차를 최소화 하기 위하여 팔뚝하박부의 일정지점을 선정하여 평가 하였다. 그 결과를 Fig. 8 에 나타내었다. 보습결과는 보습측정기에서 나오는 수분량을 나타내는 수치 그대로를 읽었으며, 피부에 0.5mg/cm² 의 시료를 도포한 후, 4 시간 후에 바른 부위의 수분량을 측정하였다. Fig. 8 에서 보는 바와 같이, 바르기 전의 보습력은 13.4±7% 이었으며, 액정이 형성되지 않은 크림의 보습력은 14.5±5%로 바르기 전보다는 약 8.2% 보습력이 상승한 결과를 얻었다. 반면 액정을 형성하는 크림의 경우 19.2±7%로 도포전 보다는 43.3% 보습력이 상승하는 것으로 나타났다. 그 이유는 액정을 형성하는 구조에서는 다중라멜라형태의 구조가 여러 겹으로 형성되고 그 사이사이에 수소결합이 이루어져 수분의 보지효율이 높아지기 때문이라고 고찰할 수 있다. 이는 일본의 Suzuki 등이 언급한 세라미드를 이용한 액정의 형성이론에 대하여 언급한 결과와도 유사한 결과를 시사하고 있다는 것을 알 수 있었다.

3.10. 유효성분의 봉입화

천연계면활성제를 사용하여 생성된 액정상의 내부에 잔주름개선에 효과가 우수한 아테노신, 레티놀 및 그 유도체, 비타민 C 및 그 유도체, 미백 효과가 우수한 알부틴, 니아신아마이드, 자외선차단효과 성분인 에칠헥실메톡시신나메이트, 부틸메톡시디벤조일메탄, 이소아밀파라메톡시신나메이트, 에칠헥실살리실레이트, 옥틸트리아존 등을 봉입하여 피부에 안전하고, 안정하게 사용할 수 있는 제제기술로써 확대 적용이 가능하리라 기대한다.

4. 결론

본 연구는 천연 계면활성인 Sucro-DS 를 사용하여 안정한 액정형성에 대하여 구조적 메커니즘을 제시하고, 안정한 액정을 시킬 수 있도록 다양한 조건에서 실험한 결과를 보고하였으며, 액정상의 크림의 보습력 임상평가에 대한 결과를 다음과 같이 기술하였다.

첫째; Sucro-DS 의 유화제의 HLB 값은 8~10 범위에 있어 안정한 다중층의 라멜라 구조를 형성한다는 것을 발견하였다.

둘째; Sucro-DS 의 유화성능은 5 wt%범위에서 가장 안정한 액정상을 얻었음을 알 수 있었다.

셋째; pH 변화에 대하여 5~8 범위에서 가장 안정한 액정이 형성되었다.

넷째; 보조안정화제로 사용된 베헤닐알코올의 농도는 3 wt%에서 Sucro-DS 와 혼합 시 최적의 정도와 사용감촉, 안정한 라멜라 액정을 형성하였다.

다섯째; 액정의 안정성은 냉운, 실온, 항온조건에서 3 개월간 관찰 한 결과, 모두 안정하게 액정상이 유지되고 있음을 알 수 있었다.

여섯째; 액정의 입자크기는 $5.6 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 로 편광현미경과 입자측정기를 통하여 증명하였으며, 제조직후의 입자크기보다 고온에서 약간 커지는 경향은 보였으나, 그 모양과 안정성은 영향이 없이 유지되고 있음을 확인하였다.

일곱째; 액정상이 형성되는 크림의 보습효과는 일반크림에 비하여 43.3% 보습력이 상승하는 것을 알 수 있었다.

따라서, 종합적으로 이 연구에서 새로운 천연 계면활성제를 이용하여 안정한 액정의 생성조건과 안정성 및 보습효과에 대하여 연구한 결과를 토대로 고품질의 고기능성 보습화장료 개발이 용이할 것으로 기대된다. 아울러 이 액정구조 안에 불안정한 물질을 안정화 시킴으로써 주름개선화장료, 미백화장료 개발에 적극 활용이 가능할 것으로 기대한다.

References

1. Krister Holmberg, Identification of lyotropic liquid crystalline mesophases, Handbook of applied surface and colloid chemistry, 299-301(2001).
2. N. Krog, Structures of emulsifier-water mesophases related to emulsion stability, European journal of lipid science and technology, **77**(7), 267-271 (1975).
3. K. Liu, D. Chen, A. Marcozzi, L. Zheng, J. Su, D. Pesce, W. Zajaczkowski, A. Kolbe, W. Pisula, K. Müllen, N. A. C., and A. Herrmann, Thermotropic liquid crystals from biomacromolecules, PNAS, **111**(52), 18596-18600 (2014).
4. Ben J. Boyd, Darryl V. Whittaker, Shui-Mei Khoo, Greg Davey, Lyotropic liquid crystalline phases formed from glycerate, surfactants as sustained release drug delivery systems, International Journal of Pharmaceutics, **309**, 218-226 (2006).
5. E. Sepulveda, D. O. Kildsig, E. S. Ghaly, Relationship between internal phase volume and emulsion stability: the cetyl alcohol/stearyl alcohol system, Pharmaceutical Development and Technology, **8**(3), 263-275 (2003).
6. Gillian Eccleston, Multiple-phase oil-in-water emulsions, J. Soc. Cosme Chem., **4**(1), 1-22 (1990).
7. S. Fukushima, M. Yamaguchi, F. Harusawa, Effect of cetostearyl alcohol on stabilization of oil-in-water emulsion: II. Relation between crystal form of the alcohol and stability of the emulsion, Journal of Colloid and Interface Science, **59** (1), 159-165 (1977).
8. C. K. Zhoh, K. Y. Lee, D. N. Kim, The influences of fatty alcohol and fatty acid on rheological properties of O/W emulsion, J. Soc. Cosmet. Scientists Korea, **35**(2), 103-110 (2009).
9. Y. Liu, G. H. Nancollas, Crystallization and colloidal stability of calcium phosphate phases, J. Phys. Chem. B, **101** (18), 3464-3468 (1997).
10. Keiki Kishikawa, Control of superstructures of liquid-crystalline molecules using lateral intermolecular interactions, TCIMAIL, **143**, 1-11 (2009).
11. M. Perneti, K. V. Mallssen, D. Kalnin, E. Floter, Structuring edible oil with lecithin and sorbitan tri-stearate, Food Hydrocolloids, **21**, 855-861 (2007).
12. W. Zhang, L. Liu, Study on the formation and properties of liquid crystal emulsion in cosmetic, Journal of Cosmetics, Dermatological Sciences and Applications,

- 3, 139–144 (2013).
13. T. Suzuki, M. Nakamura, H. Sumida, and A. Shigeta, Liquid crystal make-up remover: conditions of formation and its cleansing mechanisms, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **43**, 21–36 (1992).
14. M. C. Kim, C.S. Lee, and H. K. Park, Emulsion stability of water/oil emulsified fuel by associated with emulsifiers, *J. of The Korean Oil Chemists' Soc.*, **25**(3), 395–403 (2008).
15. I. Y. Kim, C. K. Zhoh, H. C. Ryu, Liquid crystalline technology of cosmetic industry and moisturizing effect of skin, *J. Soc., Cosmet. Scientist Korea*, **30**(2), 279 (2004).
16. Abolfazl A., Rogaie R. S., Soodabeh D., S. W. Joo, Nosratollah Z., Younes H., Mohammad S., Mohammad K. and Kazem N. K, Liposome: classification, preparation and Applications, *Nanoscale Research Letters*, **8**, 102 (2013).
17. S. Higashi, M. Shimizu and T. Nakashima etc., Arterial-injection chemotherapy for hepatocellular carcinoma using monodispersed poppy-seed oil microdroplets containing fine aqueous vesicles of epirubicin. Initial medical application of a membrane-emulsification technique, *Cancer*, **75**(1) 1245–1254 (1995).
18. Y. Sekine, Y. Moritani, Y. Sasaki etc., A hybrid hydrogel biomaterial by nanogel engineering: bottom-up design with nanogel and liposome building blocks to develop a multidrug delivery system, *Advanced Healthcare Materials*, **1**(6), 722–728 (2012).
19. M. J. Lee, N. H. Jeong, B. S. Jang, Preparation and properties of soybean lecithin liposome using supercritical reverse phase evaporation method, *J. of The Korean Oil Chemists' Soc.*, **27**(4), 391–398 (2010).
20. H. Kunieda, M. Horii, M. Koyama, K. Sakamoto, Solubilization of polar oils in surfactant self-organized structures, *Journal of Colloid and Interface Science*, **236** (1), 78–84 (2001).
21. Tharwat F. Tadros, Colloid aspects of cosmetic formulations with particular reference to polymeric surfactants, *Colloids and Interface Science Series*, **4**, 1–34 (2008).
22. M. Y. Hyun, Y. H. Lee, W. J. Oh, K. H. Yoo, K. Y. Park, M. N. Kim, C. K. Hong, and B. J. Kim, Effects of topical moisturizers on the skin of healthy full-term infants and toddlers, *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, **41**(1), 63–71 (2015).