

화장품용 계면활성제의 특성과 (POE)_n Tocopherol의 응용

태평양중양연구소

수석연구원 김영대

1. 서론

오늘날의 화장품은 우리들의 일상 생활과 밀접한 관계가 있다. 많은 사람들이 화장품을 사용하고 있으며 그 소비량도 아주 많아졌고 특히 여성들의 일상 생활에서 꼭 필요한 제품이 되었다. 경제 발전에 따라 생활에서 여유가 생기고 자아의식이 강해져서 나름대로의 가치관에 따라 자기욕구 실현의 한 수단으로 화장품을 사용하는 층이 보다 확실한 효과를 얻을 수 있는 제품을 요구하게 되었고 또한 고령화 사회로 점차 향해감에 따라 마음과 몸의 젊음을 보존하는 것과 아름다움과 건강에 대한 기대와 소망이 강해지게 되었다. 오늘날 우리들의 생활은 여러가지 복잡한 요인들에 의해 영향을 받고 있다. 그림 1에는 이들 라이프 스타일(life style)의 구성요인들이 나타나 있다.

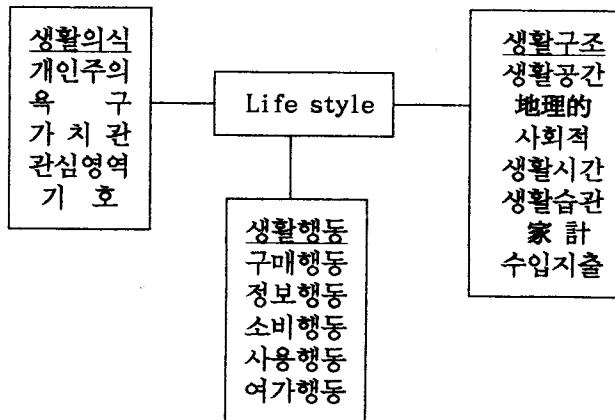


그림 1. 라이프 스타일의 구성요인

즉, 오늘날 의학분야에서는 병을 치료하는 것에서 여하히 예방하여 건강을 유지하는가에 눈이 돌려지게 된 것처럼 화장품에 대해서도 어떻게 젊고 건강하게 나이를 더해가는가에 대해, 다시말해 어떻게 성공적인 노화가 실현될 수 있는가에 관심이 집중되어 이것에 대응하는 화장품의 등장이 기대되게 되었다. 이점은 아래의 화장품의 기술동향을 보아도 쉽게 이해 될 수가 있다. 표 1에서도 알 수 있드시 1970년대까지는 안정성이 중시되었으며 1980년대까지는 안전성이 중시되었다. 1980년대에는 유용성이 중시되기 시작하여 1990년대에는 고유용성이 중시되어 보다 확실한 효과의 제품이 요구되고 있다.

표 1. 화장품의 기술동향

-1970년대 中期	1970년대 中期-1980년	1980년대	1990년대
*안정성重視 · 사용성중시 화장품	*안전성重視 · 저자극성화장품 · 自然화장품	*유용성重視 · 기능성화장품 · 바이오화장품	*高유용성重視 · 고기능성화장품 · 저공해성화장품 · 라이프스타일 適合화장품

21세기는 기술의 진보와 더불어 고품화, 성숙화, 정보화 및 국제화의 시대로 돌입하여 산업구조도 큰 변화를 틀림없이 겪게 될 것으로 생각된다. 21세기에서는 여러 과학기술이 발전할 것으로 당연히 기대되는데 그 중에서도 화장품의 궁극적인 목표인 노화와 관련이 많은 라이프 사이언스(life science)의 예상 연구업적을 알아보면 아래 표 2와 같다.

표 2. Life Science의 예상 연구 업적

년 도	예상 연구 업적
1993	항원 구조가 밝혀져 완전한 인공ワク신 합성
1994	생물화학반응과 고성능 촉매의 개발에 의해 상온 상압의 조건에서 물질의 합성 가능
1995	면역 응답의 구조가 밝혀져 면역 현상은 약제로서 조절
1996	중추신경 기능의 물질적 기반이 밝혀지고 신경 펩티드를 포함한 신경물질의 의의가 해명
1998	생체 바이오 리듬의 기능이 밝혀져서 진단 치료에 도움이 되며, 사람 염색체의 DNA 염기 배열이 결정되어 개체가 가지는 유전 물질의 분자적 배경이 밝혀짐
2000	21세기를 맞이하여 생체에너지의 전환기구가 밝혀지고 이시스템을 응용하는 일이 가능하며, 또 조직의 생체 구조가 해명되고 생체 조절기술이 의료에 이용
2001	생체가 갖는 항상성 유지기능이 해명되고 이시스템을 응용하여 공학적 자동조절장치가 개발되며, 세포의 암화의 기구가 해명되고 이의 예방이 가능
2002	세포의 발생 기전이 해명되고 세포의 노화를 지연시키는 여러가지 수단이 개발
2008	기억의 메카니즘이 해명되고 기억의 향상이 가능

한편 화장품의 발달도 다른 산업과 마찬가지로 보다 체계적인 과학적인 방법에 의존하지 않고는 어렵다. 따라서 기능, 효능 및 효과를 보다 과학적으로 측정하여 체계화 시켜 나가지 않으면 안된다. 그중에서도 특히 노화와 관련있는 약리적, 생리적 기능효과의 측정의 개발이 아주 중요하다고 생각된다. 표 3 에는 in vivo 효능 효과 측정법이 나타나 있다. 화장품이 생체에 사용되는 것이므로 in vivo 측정법은 아주 중요하다. 다음 표 4 에는 in vitro 효능 효과 측정법이 나타나 있다. 이와같이 21세기의 화장품이 지향하는 성공적인 노화를 위해서는 화장품이 여러가지 약리 및 생리활성을 갖는 것이 요구되므로 이에 사용되는 원료가 갖추어야 할 특성은 명백해 지며, 특히 화장품에서 지금까지는 제형 안정제로서 중요하게 인식되어온 계면활성제도 안정제로의 기본적인 역할을 가지면서 상기의 특성을 갖는 것이 역시 바람직 함을 알 수 있다.

2. 화장품용 계면활성제

계면활성제는 화장품의 제형형성을 위해 필수 불가결한 것으로, 특히 유화제들과 가용화 및 분산 제품과 같은 화장품의 제형에 있어서는 매우 중요한 역할을 한다. 인체의 피부를 대상으로 하는 화장품용 계면활성제는 피부의 각질층과 직접 작용할 수 있으므로 이들의 기능 못지 않게 이들의 안전성과 생리화학적 영향 역시 중요하다. 화장품은 인체를 청결 또는 미화하고 피부 또는 모발을 건강하게 유지하기 위해서 사용하는 것으로 화장품에 사용하는 원료나 성분들은 인체에 대해 알레르기성 및 피부자극성이 낮고 부작용이 없어야 한다. 피부 화장품에서 비이온계면활성제가 널리 사용되는 이유중의 하나는 이들이 피부나 눈에 대해 부작용이 적으며 안전성이 우수하다는데 있다. 따라서 인체에 적합한 생리적 기능성을 가지면서 동시에 피부에 저 자극성인 계면활성제에 대한 연구가 활발히 진행중이다. 화장품으로 사용될수 있는 물질은 외관, 사용감, 기능(효능, 효과, 사용감), 안전성 및 안정성을 만족시켜야 한다.

표 3. In vivo 효능 효과 측정법

(노화방지, 미백, 욱모)

항목	내용 및 목적
피부거칠기 측정	피부 표본을 제조하여 빛을 사각으로 조사함으로써 주름 높낮이에 따른 그림자의 길이에 따라 거칠기를 측정하여 화장품의 주름 억제 효과를 측정한다.
Dansylchloride 염색법	형광물질을 각질층에 염색 시킨후 염색된 형광물질의 소멸 정도에 따라 재생을 평가하여 화장품의 각질층 재생 촉진 효과를 측정한다.
항염증효과측정	Mouse ear swelling method에 의해 귀내측 부위에 Croton oil등의 염증 유발물질 도포에 대한 시험물질의 유발 억제능을 측정하여 평가한다.
여드름치유효과	토끼 귀 부위 여드름 유발에 의한 시험 물질의 여드름 치유효과 측정
피부수화측정	시험 부위를 Corneometer을 이용하여 측정하고 평가한다.
피지량 측정	Sebum meter을 이용하여 피부표면의 피지량을 측정한다.
수렴효과측정	토끼의 피를 이용 혈액 단백질이 응고되는 정도를 Spectrophotometer를 이용하여 화장품의 수렴 효과를 측정한다.
피부탄력측정	시험 부위에 Fermometer로 시험물질 처리전과 처리후의 피부 탄력 정도를 측정한다.
혈행촉진효과	Laser Doppler Flow meter를 이용하여 말초 혈류 촉진 효과를 측정
TEWL 측정	항온, 항습실에서 피검자를 1시간 전에 적응시킨후 측정장치를 이용하여 경피 수분 소실량을 측정 평가함
피부두께측정	Dermascan 을 이용하여 피부 두께를 측정
SPF값 측정	제모된 Guinea pig나 인체 피부에 Solar simulator로 자외선을 조사하여 MED 를 결정하고 피부에 시료를 도포한 후 같은 방법으로 자외선을 조사하여 MED를 결정한다. $\text{SPF 값} = \frac{\text{도포후 MED}}{\text{도포전 MED}}$
미백효과측정	인공적으로 자외선 조사하여 색소 침착후 퇴색 정도 관찰
피부색 측정	Chromameter(색차계) 이용하여 피부색을 측정
욱모효과 측정	사람 및 실험동물의 시험부위에 물질처리후 욱모효과 측정

표 4. In vitro 효능 효과 측정법

(노화방지, 미백, 육모)

항목	내용 및 목적
피부탄력효과	Guinea pig 피부를 절제, 건조하여 일정 크기로 시편을 제조하여 시료를 처리하고 일정시간후 레오메타로 시편의 인장 강도를 재어 탄력 효과를 평가한다.
호흡증진효과	Warburg manometer를 이용하여 반응 플라스크 내에 간 homogenate 와 시료를 넣어 간 homogenate 에 의해 소비되는 산소 소비량을 측정하여 시험물질에 대한 효소나 세포의 산소 소비량 증진 효과를 평가한다.
세포증식효과	시료를 혼합한 배양액에 섬유아 세포를 배양하여 살아있는 세포수를 MTT assay를 통해 microreader로 읽어 세포의 증식정도를 평가한다.
피부조직검사 (histology)	피부의 소박편을 적출한 후 일련의 microtechnique과정을 거쳐 조직내부의 변화를 관찰하여 시험 물질에 의한 피부 내부조직의 변화를 관찰한다.
Membrane 유동도측정	동물의 절제된 피부에 시료를 도포한후 DSC로 유동도를 측정하여 세포막의 유연성을 평가한다.
미백효과측정	티로시나제에 의한 티로신의 멜라닌 생성반응 저해의 정도를 UV spectrophotometer로 검색하여 피부에 대한 미백효과를 측정한다.
육모효과측정	모낭 세포배양에 의한 세포성장의 정도로 부터 육모효과를 측정한다.

계면활성제는 화장품분야에서 그 기능이 다방면으로 이용되고 있다. 예를들면 크림, 로션과 같은 유화제품에서는 유화제로서, 클린싱 크림과 같은 세정제품에서는 세정제로서, 화운데이션과 같이 파우더 분말이 들어가는 메이크업제품에서는 분산제로서, 향수 또는 화장수와 같은 가용화제품에서는 가용화제로서 계면활성제는 그 용도에 따라 분류하여 사용하고 있다. 화장품용 계면활성제의 종류를 보면 polyoxyethylene type nonionic surfactant, polyhydric alcohol ester type nonionic surfactant, ethyleneoxide propyleneoxide block polymer 등의 비이온계면활성제, 비누, 알킬황산 에스테르염, polyoxyethylene alkyl ether sulfate, 아실 N-메틸 타우린, 알킬에테르 인산 에스테르염(alkylether phosphate), N-아실 아미노산염 등의 음이온계면활성제, 염화알킬 트리메틸암모늄, 염화디알킬 디메틸암모늄, 염화벤잘코니움 등의 양이온계면활성제, 알킬아미도 디메틸 아미노 초산 베타인 (alkyl amidopropyl dimethyl aminoacetic acid betaine), 2-알킬-N-카르복시메틸-N-히드록시에틸 이미다졸린 베타인 등의 兩性계면활성제, 이외에 폴리비닐알콜, 알긴산나트륨, 전분유도체 등의 고분자 계면활성제 및 라놀린유도체, 콜레스테롤유도체, 사포닌 등의 천연유래 계면활성제가 있다. 일반적으로 화장품용 계면활성제에 요구되는 요건은 다음과 같다.

첫째, 피부에 대하여 안전하여야 한다. 즉, 피부 1차 자극성시험, 피부 누적자극성 시험, 안자극성 시험, 피부 감작성시험에 있어서 피부 및 점막에 대하여 저자극성 이어야 한다.

둘째, 생체에 대하여 독성이 없어야 한다. 즉, 급성, 아급성 및 만성독성이 적고 경피흡수나 체내 섭취에 의한 대사 및 축적에 있어서 무해하고 무독성 이어야 한다.

셋째, 유화, 분산, 가용화 등 화장품 제형형성을 위한 목적에 적절한 계면활성을 가져야 한다.

넷째, 원료 자체의 색상 및 냄새가 가급적 적어야 한다.

다섯째, 빛, 온도, 공기노출, 보관 등에 의하여 변취, 변색, 화학적분해를 일으키지 않아야 한다.

여섯째, 미생물학적으로 어느 한도내의 안정성을 가져야 한다.

일곱째, 안정적 공급이 가능하여야 하며, 매 생산시 품질이 균일 하여야 한다.

기타, 원료의 광독성, 광감작성, 변이원성, 생식독성 등이 없어야 한다.

그러나 계면활성제의 물리화학적 상수, 예를들면 수산기가, 비누화가, 산가, 비중, 굴절률 등이 매 생산시 마다 동일하다 하더라도 유화력, 가용화력 및 제품의 유동역학적 물성에 미치는 영향력 등은 달라질 수가 있다. 최근에는 품질관리의 발달로 품질이 균일화된 점이 많으나 아직도 매 생산시의 차이나 경시변화에 따른 균일성의 차이를 없애야 하는 문제점이 있다. 또한 화장품에 사용되는 계면활성제는 단일 성분인 것 보다는 혼합된 것이 많고 경우에 따라서는 2가지 이상을 혼합 사용하는 수도 있다. 따라서 목적에 맞는 최적의 계면활성제를 선택해야 제품의 안정도를 향상 시키고 안전성을 보장할 수 있다. 화장품 제조시 계면활성제의 선택법의 하나로 HLB 값이 많이 이용되고 있으나, 경험적으로 볼 때 HLB 값이 동일하다 할지라도 물성이 다른 경우가 많다.

예를들면, 비슷한 HLB 값을 갖는 폴리옥시에틸렌 라우린산 에스테르와 폴리옥시에틸렌 라우릴에테르의 응결점은 각각 큰 차이를 나타내며 또한 산이나 알칼리 조건에서의 안정도도 다르다. 이러한 차이는 계면활성제의 구조 및 조성에 기인되는 바가 크므로 이를 충분히 파악한 후에 제품에 응용할 필요가 있다.

주어진 유화계에 대하여 최적의 유화제를 선택하는 것은 대단히 중요하다. 어떤 특정한 오일을 유화 시킬때 가장 안정한 에멀전을 만드는 유화제의 HLB 값을 그 오일에 대한 소요 HLB라 한다. 표 5 에 대표적인 비이온 계면활성제들의 HLB 값을 나타내었다. 표 6 에는 계면활성제의 HLB 값과 용도를 나타내었으며 표 7에는 각종 화장품에 사용되는 계면활성제의 함량과 소요 HLB를 나타내었다.

표 5. 대표적인 비이온계면활성제의 HLB

계면활성제	HLB
폴리옥시에칠렌(20)솔비탄모노올레이트	15
폴리옥시에칠렌(20)솔비탄모노스테아레이트	13.7
폴리옥시에칠렌(5)솔비탄모노올레이트	10
솔비탄모노라우레이트	8.6
솔비탄모노팔미테이트	6.7
솔비탄모노스테아레이트	5.9
솔비탄모노올레이트	4.3
솔비탄디스테아레이트	3.5
프로필렌글리콜모노스테아레이트	3.4
솔비탄트리올레이트	2.1
세틸알콜	1

표 6. 계면활성제의 HLB 값과 용도

HLB 범위	주요 용도
1.5-3	소포제
4-6	W/O 유화제
7-9	습윤제
8-18	O/W 유화제
13-15	세정제
15-18	가용화제

표 7. 각종 화장품의 계면활성제 함량과 소요 HLB

종 류	계면활성제(%)	소요 HLB
O/W Anti-moisture cream	10	14-16
Essential oil	-	17
Shaving cream	3	8
O/W face washing cream	3	9
O/W hand cream	-	8
O/W soft cream	7-10	8
O/W hair dressing	3	4
Shampoo	2-10	14-15
O/W vanishing cream	2	3-7
O/W hand lotion	3	13
O/W all purpose cream	2	6
O/W cold cream	5-15	5-16
Liquid soap	-	14

비이온 계면활성제중 폴리옥시에칠렌이 지방산 또는 고급 알콜과 반응된 에테르계, 에스테르계, 글리세라이드계 계면활성제는 폴리옥시에칠렌 사슬이 길수록 피부 자극성이 낮아지는 결과를 나타낸다. 폴리옥시에칠렌 지방산 에스테르는 일반적으로 지방산과 에칠렌옥사이드의 부가중합반응이나 지방산과 폴리에칠렌글리콜의 에스테르화 반응에 의하여 얻어지며 화장품에서 유화제 등으로 널리 사용되어 진다. 폴리옥시에칠렌 피마자유 유도체는 피마자유에 수입물의 에칠렌옥사이드를 부가 중합하여 제조한다. 한편 비이온성 계면활성제에 있어서 친수부가 1개인 것을 모노머형, 2개 사슬 이상인 것을 올리고머형 계면활성제라고 하는데 계면활성제의 경피흡수 속도는 분자량이 증가 할수록 상대적으로 저하된다. 모노머형 비이온 계면활성제의 친유성 부분이 종래에는 우지, 야자유 등에서 얻어지는 알콜이나 산, 즉 탄소수 18 정도의 것이 중심이였으나 최근에는 직쇄, 분지를 포함하여 탄소수 20, 22, 24 등 비교적 분자량이 큰 것도 연구되고 있다. 올리고머형 계면활성제 중에는 폴리옥시에칠렌 술비를 불포화 지방산 에스테르가 가장 중요시 된다. 이 계면활성제의 특성을 살펴보면 먼저 분자량이

비교적 커서 생체에 대한 자극이 적다는 점과 올리브유와 같은 식물유, 이소프로필 미리스테이트와 같은 에스테르유 등 비교적 극성이 높은 오일에 대해서도 유화의 안정성이 비교적 우수하다는 점이다.

한편, 폴리옥시에칠렌계 계면활성제는 아니나 모발에 린스효과를 주고 세정후 모발을 부드럽게 해주는 효과가 있는 폴리머형 양이온성 계면활성제가 두발화장품 등에 사용되고 있다. 폴리머형 양이온성 계면활성제로는 많은 것이 개발되어 산업적으로 사용되고 있으나 그중 두발용 제품에 이용될 수 있는 것은 약 20종 정도이다. 이들은 모발의 린스효과 외에도 피막형성능, 정전기방지효과 등을 가지고 있으며 음이온 계면활성제와의 사용성 및 제품에서의 안정성이 좋아 모발제품에 있어 컨디셔닝제로 개발되고 있다. 이들의 종류를 보면 디아릴디메틸 암모늄 클로라이드 와 아크릴아마이드 와의 공중합물, 하이드록시에칠셀룰로오스 또는 키틴을 글리시딜트리메틸 암모늄 클로라이드와 축합시킨 양이온성 고분자 계면활성제가 있다. 일반적으로 폴리옥시에칠렌계 비이온계면활성제는 복잡한 조성을 갖는데 이 복잡한 조성이 오히려 물성, 안전성 면에서 좋은 결과를 가져오는 수가 있다. 또한 2종 이상의 계면활성제를 혼합 사용함으로써 더 좋은 효과를 얻는 경우가 많음은 주지의 사실이며 계면활성제 사용상 중요한 제형상의 기술로 되어 있다. 앞서 언급한 폴리옥시에칠렌 피마자유 유도체는 복잡한 조성을 가지고 있으며 저자극성, 우수한 가용화력 등의 특성이 있어 주목되고 있다. 또 분자내에 3개 내지 4개의 수산기를 갖는 다가알콜, 예를들면 글리세린에 에칠렌옥사이드 및 프로필렌옥사이드를 부가 중합한 후 고급 지방산을 에스테르화 시킨것은 지용성 비타민류에 양호한 가용화제로 중요시 되고 있다. 또한 폴리옥시에칠렌 솔비톨 불포화 지방산 에스테르도 저자극성 및 우수한 유화력으로 화장품용 계면활성제로 사용되고 있다. 화장품은 의약품과 달리 개인이 평상시 자유로이 사용하는 제품이므로 보다 안전성이 높은 처방연구가 필요하다. 그러나 인간은 극히 복잡한 생체이며, 모든 개체에 대하여 안전성의 테스트를 실시한다는 것이 불가능할 뿐만 아니라 개체 중에는 외부

인자에 의한 반응에 변화를 일으키는 경우가 있기 때문에 절대적인 안전을 보증한다는 것은 현실적으로 거의 불가능하다. 따라서 화장품 처방연구에서는 통계적인 방법을 이용한 상대적인 안전성의 추정이 행해지는 것이 보통이다. 따라서 화장품 개개에 대한 데이터를 수집하여 참조하고 이를 처방 연구에 있어 원료선정의 수단으로 활용하는 것이 바람직 하다. 그러나 계면활성제의 경우 타 성분과의 상호작용에 의해 자체의 자극성이 감소되는 경우가 있으므로 제품 자체의 안전성에 대한 데이터의 수집도 극히 중요하다. 예를들면, 샴푸에 사용되는 라우릴 황산 나트륨에 대한 피부 1차 자극이 아실콜라겐 등의 펩티드 유래 화합물에 의해 상승적으로 완화되는 현상을 나타낸다.

최근에 화장품 원료로 천연의 소재를 사용하는 경향이 많아지고 있는데 계면활성제 분야에서도 예외는 아니다. 예를들면 아실콜라겐 펩티드는 옛부터 알려진 천연 계면활성제 유도체의 하나로 공정 개선이 꾸준히 연구되어 안정적인 공급이 가능하게 되었다. 이는 폴리옥시에칠렌 대신 콜라겐 펩티드를 친수기로서 사용한 안전성이 높은 계면활성제 중의 하나이다. 이는 주로 두발용 제품에 사용되었으나, 연구결과 음이온성 계면활성제의 피부 1차 자극성을 완화시켜 주는 효과와 세정력을 높여 준다는 사실이 알려졌다.

3. 화장품용 계면활성제의 용도

화장품 분야에서 사용되는 계면활성제는 그 성질과 용도에 따라 유화제, 가용화제, 분산제, 습윤제, 겔화제 등 여러가지로 나눌수 있다. 이러한 계면활성제의 성질중 유화와 가용화는 화장품을 연구하는데 있어 특히 중요한 것이다. 근년에는 계면활성제를 사용하여 가용화와 유화의 경계에 해당하는 마이크로에멀전이 주목받고 있다. 이는 상당히 많은 양의 오일 또는 물을 함유하는 에멀전으로, 미셀(micelle)이 부풀어서 반투명 또는 투명한 외관을 나타내며 분산된 입자의 크기가 일반 에멀전에 비해 상당히 작기 때문에 약물전달체로 유용하다.

3.1 유화 (Emulsion)

서로 섞이지 않는 두 액체 (예를들면 물과 오일) 가 다른 액체중에 입자 형태로 분산되어 있는 상태를 유화라 하며 이는 크림, 로션 등과 같은 화장품 제형에 있어 중요한 기술중의 하나이다. 유화에 있어 섞이지 않는 두 액체는 보통 수상과 유상으로 대별되며 유상이 수상에 입자 형태로 분산될 때 이를 수중유형 (oil in water, O/W) 유화라 하며, 이와 반대로 수상이 유상에 입자 형태로 분산될 때 유중수형 (water in oil, W/O) 유화라 한다. (표 8)

표 8. 유화의 형태

분산상	연속상	유화형태
물	오일	W/O
오일	물	O/W

이러한 유화의 형성을 위해 유화제가 필수적이며, 이것을 유상과 수상의 계면에 첨가하면 계면활성제의 친수성 부분은 수상으로, 친유성 부분은 유상으로 계면에 그 성질에 따라 배열하게 된다. 결과적으로 계면에 다리를 놓는 것으로 되어 그 결과로 계면장력이 낮아지게 된다. 그러나 유화 입자는 동적인 상태에 있으며 서로 충돌하고 있다. 이때 입자와 입자 사이의 합일이 일어나면 유화는 불안정 해진다. 유화 입자의 합일을 억제하기 위해서는 계면막의 물리적 강도를 높여 가능한 계면활성제 분자가 계면에 촘촘히 흡착되도록 하거나 이온성 계면활성제를 사용하여 유화입자에 전하를 띄게 하면 각 입자간의 전기적 반발에 의해 유화 안정도가 증가하게 된다. 이외에 유화의 안정도에 영향을 미치는 인자로는 유상과 수상의 비중차, 유화입자의 크기, 유화의

방법 등이 고려되고 있다. 한편 에멀전을 조건에 따라 물과 기름으로 분리하지 않고 O/W 형에서 W/O 형으로, 또는 W/O 형에서 O/W 형으로 바꿀수 있다. 이것을 전상(phase inversion) 이라고 한다. 비이온계면활성제는 수용액상으로 하여 온도를 올려주면 점차 수용성이 감소되어 시작하여 운점(cloud point)을 형성한다. 즉 운점 이상에서는 비이온계면활성제의 성질이 수용성으로 부터 유용성으로 바뀐다. 따라서 운점 이상에서 비이온계면활성제를 사용하여 유화하면 W/O형이 생긴다. 그러나 온도를 낮추며 휘저으면서 냉각하면 다시 O/W 형으로 전상이 일어난다. 이렇게 해서 만든 O/W 에멀전은 경시변화에 따른 안정성이 좋다. 또한 유화는 보통 입자의 크기가 1.0μ 이하일때 안정하므로 안정한 유화를 위해서는 적당한 유화제의 선택이 필수적이다.

3.2 가용화 (solubilization)

가용화란 물에 불용이거나 부분적으로 녹는 물질이 계면활성제 미셀속으로 들어가 녹는 현상을 말한다. 물에 녹기 어려운 오일, 향료 등의 성분을 미세한 입자로 분산시켜 투명한 외관을 갖게하는 가용화 기술은 화장품 분야에서 이미 널리 응용되고 있는 기술중의 하나이다. 가용화 용액은 진용액과 달리 콜로이드 (colloid) 현탁액 이지만 외관은 진용액과 같이 투명하다. 틴달(Tyndall)현상을 조사하면 진용액과 가용화 용액은 명확히 다르고 가용화 용액은 콜로이드 현탁액임을 알 수 있다. 일반적으로 유화입자의 크기는 0.1μ 이상이며, 가용화의 경우에는 더 미세하여 0.05μ 이하 이다. 즉, 가용화 용액이 투명하게 보이는 이유는 입자의 크기가 빛의 파장보다 작기 때문이다. 따라서 유상을 증가 시키거나 가용화제의 양을 감소 시키면 입자가 크게 되어 불투명 해진다. 가용화는 임계미셀농도 (CMC: critical micelle concentration) 이하에서는 일어나기 어려우며, 일단 가용화가 일어나면 계의 자유에너지 감소를 동반하여 열역학적으로 안정하게 된다. 폴리옥시에틸렌 알콜과 알킬페놀에서 임계미셀농도(CMC)와 옥시에틸렌 unit (R) 사이의 관계식은 다음과 같다.

$$\log \text{CMC} = A' + B'R$$

여기서 A'와 B'은 계면활성제 수용액의 온도와 친유성기에 대한 값이다. 이식에서 알 수 있듯이 옥시에칠렌 사슬의 길이가 길어 질수록 계면활성제의 CMC는 증가한다.

미셀에서 가용화가 일어나는 부분은 가용화질(solubilizate)의 성질에 따라 아래와 같은 네가지 부위에서 일반적으로 가용화가 일어난다. 즉 가용화질의 종류에 따라 탄화수소의 경우 대체로 미셀의 내부 핵에서 가용화가 일어나고, 지방알콜의 경우 core/palisade 의 interface, 탄화수소 및 물 등에 모두 친화성이 없는 경우 미셀의 표면, 폴리옥시에칠렌(POE) 사슬을 가진 계면활성제에 페놀과 같은 물질이 가용화할 경우는 palisade layer 에서 가용화가 일어난다. 일반적으로 가용화의 양은 계면활성제의 분자구조, 이온성, 온도, 전해질의 종류 등에 의해 크게 달라진다.

화장품용 계면활성제로 폴리옥시에칠렌 솔비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에칠렌 지방알콜 에테르, 폴리옥시에칠렌 노닐페닐 에테르 등이 사용되고 있다. 계면활성제의 양은 가용화하는 물질의 2-10배 가량 사용되며, 가용화하는 물질과 가용화제를 혼합하여 이것을 물에 첨가하면 수중에서 투명하게 분산된다.

4. 새로운 기능성화장품용 계면활성제

최근 소비자의 요구의 변화는 화장품 제조회사가 새롭고 독특한 제품을 개발하고 발명하도록 하고 있다. 따라서 이와같은 시대적 요청에 부응하여 과학적으로 바람직한 피부화장품의 획기적인 아이디어에 대한 논문이 최근 많이 발표되고 있다.

이중, 첫번째는 피부에 존재하는 반응성 산소종의 자외선에 의한 형성을 억제 함으로서 피부손상을 막는 것이다. 최근 오존층 파괴로 인해 일상 생활에서 자외선에의 노출이 증가되고 이는 체내에 유해한 활성산소 및 프리라디칼의 생성을 증가 시킨다. 따라서 자외선에 의한 활성산소 및 프리라디칼의 생성을 억제하는 화장품에 대한 연구가 진행되고 있다. 두번째는 피부에 처리한 지질분자와 각질에 함유된 수분과의 관계를

취급하는 것이다. 최근 피부의 각질층의 수분 보유기능은 세포내 각질 세포간 지질인 세라마이드, 콜레스테롤 등의 혼합물이 액정(liquid crystal)상태의 지질 이중층을 형성하기 때문인 것으로 밝혀짐에 따라 화장품에서도 이와같은 생체의 원리를 모방한 화장품에 대한 연구가 진행되고 있다. 화장품에서 이와같은 생화학적인 개념들은 화장품화학자에게 새로운 피부화장품의 개발을 가능하게 하였다. 화장품에서 많은 생리활성물질이 건강한 피부 대사를 유지하기 위한 후보 원료가 될 수 있다. 그중에서 토코페롤은 가장 매력적인 원료의 하나이다. 토코페롤은 프리라디칼 소거제의 기능을 한다. 프리라디칼은 매우 반응성 있는 화학종으로 생명현상에 폭 넓게 참여한다. 그러나, 프리라디칼이 생체가 감당할 수 있는 한계를 초과하게 되면 세포와 조직에 손상이 일어난다. 토코페롤은 생체막 안정화에 필수적인 것으로 여겨지고 있다. 토코페롤을 화장품에 첨가 했을때 이는 유해한 활성산소종으로 부터 생체를 보호한다. 한편, 비타민 E 즉, 토코페롤의 경우 식물의 종자 등에 많이 함유되어 있는데 알킬기의 종류와 위치에 따라 여러가지 동족체로 나눌수 있다. 한편 화장품에 적합하고 뛰어난 활성을 갖는 계면활성제를 얻기 위한 많은 연구가 수행되어 왔다. 지금까지 화장품용 비이온계면활성제는 주로 지방알콜, 지방산, 알킬페놀, 솔비탄에스테르 등에 친수성기로 에칠렌옥사이드를 도입한 것이 대부분이었다. 종래 화장품에서 향의 가용화제로 널리 사용되어온 폴리옥시에칠렌 노닐페닐에테르는 출발물질이 노닐페놀(Nonylphenol)로 이는 페놀을 염화알루미늄을 촉매로 하여 프리델-크래프트 알킬화 반응(Friedel-Craft alkylation)으로 얻어진 것이다. 폴리옥시에칠렌 솔비탄 에스테르류는 비교적 피부에 안전하지만 향 등을 가용화 할 수 있는 능력이 폴리옥시에칠렌 노닐페닐에테르에 비해 뒤떨어 진다. 화장품용으로 적합한 계면활성제를 연구하는데 있어 최대의 관심사는 표피의 세포구조에 부작용을 최소한 억제하면서 유화, 가용화, 분산, 겔화 등 계면활성효과를 최대화 하는 것이다. 화장품에는 양친매성 구조를 갖는 다수의 계면활성제를 사용하고 있으며 이들은 그 HLB 에 따라 유화제, 분산제, 가용화제, 기포형성제 및 겔

화제 등으로 나눌 수 있다. 많은 계면활성제중 비이온 계면활성제가 피부에 안전하다는 것은 주지의 사실이며, 따라서 피부화장품을 비롯한 유아용 화장품 등에 널리 사용되고 있다. 이들 비이온 계면활성제는 주로 지방알콜, 알킬페놀, 카르복시산 에스테르 화물, 글리세롤 지방산 에스테르 등을 에칠렌옥사이드로 부가반응 시켜 얻어지고 있다. 에칠렌옥사이드 부가반응은 알칼리와 루이스산(Lewis acid)와 같은 촉매 존재하에서 음이온성 부가중합을 통해 이루어 지며 일반적으로 오토클레이브 등의 반응기를 사용한다. 대부분의 에칠렌옥사이드 반응에 있어 일단 부가반응이 개시된 후에는 자체 발열에 의해 가온할 필요없이 자발적으로 반응이 진행된다. 지방 알콜류에서는 1차, 2차, 3차 알콜 순으로 반응이 용이하고 동족체 내에서는 탄소수가 많을수록 반응이 느리다. 알킬페놀의 경우 페놀의 수산기의 산성도가 지방알콜에 비해 크므로 더 쉽게 부가반응을 일으킨다. 한편, 비타민 E는 자연계에 널리 분포하고 있으나 특히 小麥胚芽油, 米油 등에 고농도로 함유되어 있다. 현재 8종의 비타민 E 동족체가 알려져 있는데 이들은 4종류의 토크페롤(tocopherol)과 4종류의 토크트리엔올(tocotrienol)로서 이들중 토크페롤류가 대부분이다. 즉 토크페롤의 경우 식물의 종자등에 많이 함유되어 있는 천연물질로 인체에 있어 필수적인 비타민으로 지용성을 나타낸다. 토크페롤은 크로만(chroman)핵을 모체로 하고 있으며 결합된 알킬기의 종류와 위치에 따라 알파형, 베타형, 감마형, 델타형으로 구분되어 진다. 토크페롤은 대두에서 기름을 짜낸뒤 콩깻묵으로부터 추출정제하여 얻을 수 있다. 이외에 쌀겨 기름인 미강유, 면실유, 해바라기유 등을 짜고난 찌꺼기로 부터도 얻을 수 있으며 화학합성에 의해서도 얻을 수 있는데 이들은 비교적 피부에 대한 안전성이 우수하여 피부노화억제제, 산화방지제, 에몰리엔트제 등의 목적으로 화장품에 사용되고 있다. 그러나 화장품 원료의 측면에서 볼때 토크페롤 자체가 색상이 있으며, 또한 특이취를 나타내며 쉽게 산화되어 버리기 때문에 자체로 사용하는데는 커다란 제약이 있다. 이러한 단점을 개선하고 토크페롤을 기능성 계면활성제로 응용하기 위한 연구로 친유성인 토크페롤에 친수성의 에칠렌

옥사이드를 부가 몰수별로 그 특성을 조사한 결과 에칠렌옥사이드의 부가에 의해 색상과 냄새가 크게 개선되었으며 화장품의 제형형성에 있어 종래의 계면활성제에서 볼 수 없는 장점들이 발견되었다. 먼저 에칠렌옥사이드의 몰수에 따른 용도를 살펴보면 21-30몰에서는 기포형성제로 유용하고, 50-60몰에서는 겔화제, 15-18몰에서는 가용화제, 10-15몰에서는 피그먼트 분산제, 5-10몰에서는 O/W 유화제, 3-5몰에서는 W/O 유화제로 유용하다. 물리화학적 성질을 살펴보면 에칠렌옥사이드의 부가몰수가 증가될수록 녹는점, 비중, 점도, 운점이 증가한다. 반면 계면장력, 기포력, 습윤력은 에칠렌옥사이드의 함량에 따라 증가하다가 최대점을 지나면서 감소하기 시작하였다.

이외에 종래의 계면활성제에서는 볼 수 없었던 특성으로는 피부에 유해작용을 하는 자외선을 흡수하고, 조직내에서 인체 대사과정의 산물로 필요악으로 발생하는 유해한 활성산소 및 프리라디칼의 생성을 억제하는 성질이 우수하고, 또한 피부와의 친화성이 우수할 뿐만 아니라 피부에 알레르기 반응과 독성을 일으키지 않고 생체에 안전하다. 또한 생체막의 보습원리와 유사한 역정의 수분 보유막을 형성하여 보습효과를 부여한다.

4.1 (POE)_n Tocopherol의 제조 및 분석

토코페롤의 에톡시화 반응은 오토클레이브를 사용하여 실시하였다. 반응후 산으로 중화하였다. 반응생성물의 정제는 클로로포름/메탄올을 용출용매로 세파덱스 칼럼으로 정제하여 비교적 순수한 (POE)_n Tocopherol을 얻었다.

반응생성물인 (POE)_n Tocopherol은 토코페롤의 수산기에 에칠렌옥사이드가 몰수별로 일정한 분포를 갖는 혼합물 형태를 나타내었다. 실리카겔을 사용한 TLC 크로마토그래피에서 토코페롤에 에칠렌옥사이드의 부가 몰수가 증가할수록 R_f 값이 감소하였으며, 또한 생성물의 위치가 하나의 점으로 나타나지 않고 여러개 점들의 군집으로 나타나고 있는데 이는 비이온계면활성제의 특성인 poisson distribution과 잘 일치한다.

또한 자외선 흡수 스펙트럼을 통해 최대 흡수 파장의 위치를 위치를 확인한 결과 자외선 영역 (UV-B)의 흡수를 나타냄이 관찰되었다. 원소분석을 실시한 결과 실험치는 계산치와 잘 일치하였다. 핵자기 공명 스펙트럼은 테트라메틸실란을 내부표준물질로 하여 측정하였다. 토코페롤의 경우 분자내 $-CH_2CH_2-$ 와 $-CH_3$ 에 해당하는 수소의 피이크가 δ 1.17 과 δ 1.3에 나타나 있고, 페닐기의 세개의 메틸피이크는 δ 2.8에 나타나 있으며, 트리메틸페놀 부분의 $-OH$ 의 수소피이크는 δ 4.1 에 나타나 있다. 토코페롤에 에칠렌옥사이드가 추가된 (POE)_n Tocopherol 에 있어서 토코페롤의 δ 4.1 에서 나타났던 $-OH$ 의 수소에 기인된 피이크가 사라지고, 대신 에칠렌옥사이드 사슬의 끝에 붙은 $-OH$ 피이크가 δ 4.8 위치에 나타나 있다. 에칠렌옥사이드 사슬의 $-OCH_2CH_2-$ 에 기인하는 피이크가 δ 3.7 에 나타나 있으며, 이는 에칠렌옥사이드의 부가 몰수가 크질수록 증가하였다. 적외선분광광도계를 이용한 적외선흡수스펙트럼의 변화를 측정된 결과 토코페롤에 에틸렌옥사이드 사슬이 증가 할수록 $1100-1150\text{ cm}^{-1}$ 에서의 흡수 피이크가 증가 하였다.

4.2 (POE)_n Tocopherol의 물리화학적 성질

토코페롤 자체는 냄새와 색상이 있으므로 화장품용으로 그대로 사용하기에는 부적합하다. 또한 일광이나 자외선 하에서 쉽게 변색이 되거나 변취가 일어나는 단점이 있어 장기 보존안정성을 요구하는 화장품의 제형에 그대로 사용하는 것이 어렵다.

따라서 화장품 원료로서는 토코페롤의 유도체 형태로 사용하는 것이 일반적이다. (POE)_n Tocopherol 은 토코페롤에 에칠렌옥사이드를 에테르 결합한 것으로 냄새와 색상이 화장품용으로 적당하다. 실험결과 에칠렌옥사이드가 많이 추가될수록 색상은 밝아지며, 냄새는 적어지고 안정도가 향상되었다. (POE)_n Tocopherol의 계면장력을 고리법에 의해 측정하였으며, 친수성-친유성 발란스(HLB)는 계산식과 실험을 통해 구하였다. 에테르형 비이온계면활성제의 HLB 구하는 식은 다음과 같다.

$$HLB = E / 5$$

여기서 E 는 전체분자에서 친수성 부분이 차지하는 부분의 무게 백분율이다. 또한 실험적으로 50%의 리퀴드 파라핀, 47%의 물, 3%의 유화제로 구성된 간단한 에멀전 시스템에서 폴리솔베이트-60, 솔비탄 세스퀴올레이트의 혼합 계면활성제들의 HLB을 비교하여 (POE)n Tocopherol 의 HLB 값을 추정하였다.

표 9. (POE)n Tocopherol 의 EO 몰수와 HLB 와의 관계

종류	Toc-5*	Toc-10	Toc-12	Toc-18	Toc-50
HLB	6.8	10.1	11.0	13.0	16.7

(숫자는 Tocopherol에 추가된 에칠렌옥사이드의 평균부가 몰수임)

일반적으로 HLB 값이 13 이상인 것은 중량비로 1 퍼센트 용액으로 했을때 물에 투명하게 용해 되지만, 그 이하가 되면 물에 대한 용해성이 감소되어 용액이 탁해지기 시작한다. 계면활성제를 유화제로 사용할 때의 대략적인 기준은 O/W 형을 만들때에는 HLB 값이 8-18, W/O 형을 만들때에는 3.5-6 정도를 선택한다. 오일의 소요 HLB 값은 파라핀 왁스에서는 약 9, 미네랄오일에서는 약 10 이다.

한편 비이온계면활성제의 수용액은 온도를 상승과 더불어 급격히 용해도가 저하되면서 급격히 탁해지기 시작하고 상분리 현상을 일으킨다. 이 온도를 운점(cloud point) 또는 하부 임계용해온도라 한다. 폴리옥시에틸렌을 친수기로 하는 비이온계면활성제는 폴리옥시에틸렌의 에테르의 산소 원자와 물 분자와의 수소결합이 온도 상승에 의해 절단되어 물에 대한 용해성이 저하되어 운점을 형성한다. 즉, 폴리옥시에틸렌계 비이온계면활성제는 친수기의 에테르 산소원자에 대한 수화가 용해의 driving force 가 되는 것이다. 따라서 온도가 상승하고 탈 수화되면 폴리옥시에틸렌사슬은 친수기로서의 기능이 상실된다. 이것이 운점의 생기는 이유이다. 이 운점에서 계면활

성제의 회합수가 무한히 증가한다. 이런 원리를 이용하여 운점을 비이온계면활성제의 품질관리를 위한 지표로서 사용하고 있기도 하다. 비이온성 계면활성제의 구조면에서 보면 알킬기의 길이가 길수록 운점이 낮고 폴리옥시에틸렌 사슬이 긴것은 운점이 높다. (POE)_n Tocopherol의 운점은 다음과 같은 방법으로 측정하였다. 즉, 1몰 소금물에 비이온계면활성제 시료를 1 퍼센트 되게 녹인후 천천히 가열할 때 용액이 흐려지기 시작하는 온도를 측정한다. 실험결과 에틸렌옥사이드의 사슬이 길어 질수록 운점이 증가하였으며, 음이온 혹은 양이온계면활성제 첨가시 운점을 떨어 뜨렸으며, 이는 이들 계면활성제의 미셀화에 의한 가용화의 영향으로 생각할수 있다.

표 10. (POE)_n Tocopherol 의 운점

종류	Toc-15	Toc-18	Toc-20	Toc-30	Toc-50
운점	40°C	57°C	60°C	80°C	85°C

(숫자는 Tocopherol에 부가된 에틸렌옥사이드의 평균 부가몰수임)

미셀화는 용액내에서 콜로이드성 클라스트를 형성하는 계면활성제의 근본적인 성질이다. 계면활성제 용액은 농도의 증가에 따라 어느 일정한 농도에 이르러 삼투압, 전기전도도, 계면장력, 흐림도 등과 같은 몇가지 물리적 성질에 갑작스러운 변화가 일어나게 되며 이때의 농도를 임계미셀농도라 한다. 삼투압이 농도와 함께 증가하는 현상을 보이는데 이는 계면활성제 분자의 회합성을 나타낸다. 그러나 미셀은 일정한 모양으로 고정된 정적인 구조가 아니라 계면활성제가 동적인 평형상태로 존재한다. 일반적으로 이온성 계면활성제의 임계미셀농도는 10^{-4} 내지 10^{-2} 몰이며, 비이온성 계면활성제는 10^{-4} 몰 이하이다. 비올은 임계미셀농도는 고리법과 염료의 흡수 스펙트럼 측정으로 구하였다. 계면활성제의 임계미셀농도는 (POE)_n Tocopherol 의 에틸렌옥사이드 사슬이 증가 할수록 크졌다. 염료의 흡수스펙트럼 측정을 위해 Crystal violet 와 (POE)_n Tocopherol의 표준용액을 준비하였다. 흡수 스펙트럼에서의 변화를 (POE)_n

Tocopherol의 농도를 변화시켜 가면서 측정하였다. 계면활성제의 농도가 임계 미셀농도에 도달했을때 흡수스펙트럼은 장파장으로 이동하였다.

4.2.1 O/W 유화능

유화는 보통 우유빛을 띤다. 이것은 유화 입자자체의 크기가 빛의 파장보다 크기 때문이다 (1,000-10,000Å:bluish white, 10,000-100,000Å: opaque milk) 따라서 유화의 크기가 작아 질수록 색상은 푸른색을 띤다. 수중유 유화의 제조방법은 다음과 같다. 유화제와 오일성분을 70-75°C로 가열하여 녹이고, 수상을 역시 70-75°C로 가열하였다. 같은 온도에서 수상에 유상을 섞고 3분 동안 5,000 rpm 으로 호모믹스 하였다. 천천히 교반하면서 30도시로 냉각 하였다. 그후 테스트 튜브에 50 ml씩 채우고 45°C에서 30일 동안 경시에 따른 유화 안정도를 측정하였다. (표11, 표12)

$$\text{Emulsion stability(\%)} = \frac{\text{Total volume} - (\text{Drained volume} + \text{Coalesced volume})}{\text{Total volume}} \times 100$$

표 11. Formulations of O/W Emulsion (wt %)

Ingredient \ Formula	1	2	3
Liquid paraffin	50.0	80.0	80.0
Dimethicone	0.1	0.1	0.1
Emulsifier*	3.0	3.0	5.0
Propylene Glycol	5.0	5.0	5.0
D. I. Water	To 100.0	To 100.0	To 100.0

Emulsifier*

- 1: POE(10)TE, 2: POE(12)TE, 3: Polysorbate 85(ICI, U.S.A)
- 4: Polysorbate 60 / Sorbitan Sesquioleate (35:65)
- 5: Polysorbate 60 / Sorbitan Sesquioleate (50:50)
- 6: Polysorbate 60 / Sorbitan Sesquioleate (60:40)

표 12. Results of O/W Emulsion Stability(%) Test

Item Emulsifier	\ Formula	Emulsion Stability (%)		
		1	2	3
POE(10)TE		100	100	100
POE(12)TE		75	100	100
Polysorbate 85		80	NO	NO
Polysorbate 60/Sorbitan Sesquioleate(35:65)		90	NO	NO
Polysorbate 60/Sorbitan Sesquioleate(50:50)		76	NO	NO
Polysorbate 60/Sorbitan Sesquioleate(60:40)		68	NO	NO

* NO: No stable emulsion was formed. Emulsion was separated just after emulsification.

4.2.2 W/O 유화능

유상과 수상을 각각 70-75°C로 가열하고, 수상을 유상에 가하고 6,000rpm 에서 3 분간 호모믹스 한후 천천히 교반하면서 30°C로 냉각하였다. O/W 유화와 마찬가지로 방법으로 유화안정도를 측정하였다. (표 13, 표 14)

㉔ 13. Formulations of W/O Emulsion (wt %)

Ingredient \ Formula	1	2	3	4*
1. Liquid paraffin	20.0	50.0	80.0	92.0
2. Dimethicone	0.1	0.1	0.1	0.1
3. Emulsifier*	4.0	4.0	4.0	2.5
4. Propylene glycol	5.0	5.0	5.0	-
5. D. I. Water	To 100.0	To 100.0	To 100.0	To 100.0

Emulsifier*

1: POE(5)TE, 2: Polysorbate 60 / Sorbitan Sesquioleate(10:90)

3: Polysorbate 60 / Sorbitan Sesquioleate(15:85)

4: Polysorbate 60 / Sorbitan Sesquioleate(25:75)

* Formula 4 was studied recently.

㉔ 14. Results of W/O Emulsion Stability(%) Test

Item Emulsifier \ Formula	Emulsion Stability (%)		
	1	2	3
POE(5)TE	98	93	98
Polysorbate 60 / Sorbitan Sesquioleate(10:90)	92	95	95
Polysorbate 60 / Sorbitan Sesquioleate(15:85)	97	90	76
Polysorbate 60 / Sorbitan Sesquioleate(25:75)	95	91	60

4.2.3 가용화능

일반적으로 가용화는 임계미셀농도에 도달 이전에는 매우 미미하다. 이것은 가용화가 미셀에 의해 이루어 짐을 의미하는 것이다. (POE)_n Tocopherol의 가용화능을 비교한 결과 18몰에서 높은 가용화 효과가 발견되어 이를 다른 상용의 가용화제와 비교하였다. 비교를 위해 널리 사용되는 두 종류의 가용화제를 몇가지 처방으로 가용화 실험을 하였다. 가용화 실험을 위해 D-Limonene 향과 α -Hexyl cinnam aldehyde, Lilial, Musk ketone의 혼합향을 사용하였다. 가용화의 정도는 700nm에서의 투광도(%)에 의해 측정되었다. (표 15, 표 16)

표 15. Formulations of Solubilization (wt %)

Ingredient\Formula	1	2	3	4	5	6
1. Propylene Glycol	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
2. Solubilizer*	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
3. Ethanol	15.0	50.0	15.0	15.0	25.0	50.0
4. Perfume						
1) Limonene	0.3	0.8	-	-	-	-
2) Mixed perfume	-	-	0.5	0.7	1.0	2.0
5. D.I. Water	To 100	To 100	To 100	To 100	To 100	To 100

Solubilizer*

- 1: POE(18)TE, 2: Nonoxynol - 12 (Nihon Emulsion, Japan), 3: Polysorbate 80
 4: Choleth-24 (Amerchol, U.S.A)
 5: PEG(60) Hydrogenated Castor Oil (Nikko, Japan)

표 16. Results of Solubilization Transmittance(%) Test

Item	Emulsifier \ Formula	Transmittance(%)						mean
		1	2	3	4	5	6	
POE(18)TE		95.0	92.0	99.5	99.8	98.8	100.0	97.5
Nonoxynol-12		26.5	2.6	95.5	100.0	1.5	92.1	53.0
Polysorbate 80		93.4	28.1	94.2	68.7	0.1	9.7	49.0
Choleth-24		3.8	0.7	93.2	0.2	0.1	0.5	16.4
PEG(60)hydro. castor oil		7.8	90.3	99.0	0.4	94.2	100.0	65.2

4.2.4 분산능

비이온계면활성제는 분산 입자의 안정성에도 영향을 미친다. 일반적으로 비이온계 면활성제는 물은 용액내에서 입자에 강하게 흡착한다. 피그먼트로 널리 사용되는 산화 티탄을 분산하기 위해 비이커에 프로필렌글리콜과 다른 성분들을 혼합하여 녹인후 50'C에서 3분간 교반하고 30'C로 냉각하였다. 실험결과 (POE)₁₂ Tocopherol은 우수한 분산능을 보였다. 이것은 (POE)₁₂ Tocopherol 이 입자 표면에 강하게 흡착하기 때문인 것으로 여겨진다. (표 17, 표 18)

$$\text{Dispersion power(\%)} = \frac{\text{Pigment dispersed volume}}{\text{Total dispersion volume}} \times 100$$

㊦ 17. Formulations of Dispersion (wt %)

Ingredient \ Formula	1	2
1. Propylene glycol	5.0	5.0
2. Ethanol	-	5.0
3. Dimethicone	0.1	0.1
4. Dispersing agent*	2.0	2.0
5. TiO ₂	5.0	5.0
6. D.I. Water	87.9	82.9
	To 100.0	To 100.0

Dispersing agent*

1: POE(10)TE, 2: POE(12)TE, 3: Polysorbate 85, 4: Polysorbate 80

5: Polysorbate 60 / Sorbitan Sesquioleate(60:40)

6: Polysorbate 60 / Sorbitan Sesquioleate(70:30)

㊦ 18. Results of Dispersion Power(%) Test

Item Dispersing agent \ Formula	Dispersion Power(%)	
	1	2
POE(10)TE	18.4	17.2
POE(12)TE	69.2	26.7
Polysorbate 80	18.9	14.2
Polysorbate 85	21.1	17.6
Polysorbate 60/Sorbitan Sesquioleate(60:40)	12.6	16.7
Polysorbate 60/Sorbitan Sesquioleate(70:30)	12.6	16.7

4.2.5 겔화능

겔은 겔화제를 프로필렌글리콜에 넣고 50°C에서 녹인후 다른 성분을 넣고 10분 동안 계속 교반함으로써 얻었다. 실험결과 (POE)₅₀ Tocopherol 는 상용되는 계면활성제에 비해 뛰어난 겔화능을 나타내었다. (표 19, 20) 즉 (POE)₅₀ Tocopherol 은 적은 양으로도 쉽게 마이크로 에멀전 겔을 형성하였다. 또한 편광 현미경을 이용하여 액정의 상태와 구조를 관찰 하였다. 시료 약 50 밀리그램을 슬라이드글라스에 1 평방센티미터의 넓이로 얇게 바르고, 시료 주위에 바셀린을 도포한 후 커버글라스의 상부를 가볍게 눌러 시료를 밀착 시킨후 편광현미경으로 관찰하였다. 편광 현미경을 통해 (POE)₅₀ Tocopherol로 이루어진 겔제형이 액정(Liquid crystal)을 이루고 있음을 확인할 수 있었다.

표 19. Formulations of Gelation (wt %)

Ingredient \ Formula	1	2	3
1. Propylene glycol	5.0	5.0	10.0
2. Ethanol	5.0	5.0	10.0
3. Gelling agent*	20.0	20.0	30.0
4. Tocopherol	-	1.0	4.0
5. D. I. Water	To 100	To 100	To 100

Gelling agent* 1: POE(12)TE, 2: POE(50)TE, 3: Cholet-24

표 20. Results of Gelation Hardness(g) Test

Item	Hardness(g)		
	1	2	3
Gelling agent \ Formula			
POE(12)TE	5.0	30.0	33.0
POE(50)TE	17.0	37.0	72.0
Choleth-24	NO	23.0	34.0

* NO: No gel was formed. Low viscous liquid was obtained.

4.2.6 산화안정성

토코페롤 1%를 함유한 겔 처방에서 (POE)₅₀ Tocopherol 을 사용한 경우 종전의 콜레스-24를 사용한 것보다 경시변화에 따라 토코페롤 자체의 산화 및 변색을 효과적으로 억제해 주고 있었다. 이는 사진 촬영과 TLC 에 의해 확인하였다. 결론적으로 (POE)₅₀ Tocopherol 는 상용의 계면활성제에 비해 산화안정성을 증가 시켜주며 동시에 우수한 겔 형성능을 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

4.3 화학적, 생물학적 성질

(POE)_n Tocopherol의 항산화 효과는 월견초유를 사용하여 평가하였다. 실험에 사용한 월견초유는 분쇄된 월견초에 노르말-헥산을 가하고 실온에서 혼합 교반후 여과하고 이를 물로서 세척한 후 용매를 감압하에서 제거하여 얻은 투명한 맑은 노란색의 액체로 가스크로마토그래피 분석결과 리놀렌산 68%, 감마-리놀렌산 7.5%를 함유하고 있었다. (POE)_n Tocopherol의 항산화 효과는 주어진 농도의 토코페롤, 토코페릴 아세테이트 및 비이온계면활성제인 Nonoxyno1-30과 비교 하였다. 시료는 50°C에서 8일간 경시변화에 따라 과산화물가(POV)와 234 nm 에서의 Conjugated diene의 양을 측정하여 평가 하였다. 대조용으로 항산화제를 첨가하지 않은 월견초유를 사용하였고 측정은

종래 사용되어온 KI-Na₂SO₃ 에 의한 POV 적정법과 234nm 에서의 흡광도를 비교한 결과 유의성을 발견할 수 있었다. 실험결과 (POE)₅ Tocopherol, (POE)₁₀ Tocopherol, (POE)₁₅ Tocopherol 는 control 자체보다 높은 항산화 효과를 보였으나 Tocopherol에 비해서는 낮게 나타났다. 또한 (POE)_n Tocopherol의 친수성이 증가 할수록 항산화효과가 감소되었다. (POE)_n Tocopherol의 자외선 흡수능은 10⁻³% 농도에서 측정하였고 종래 자외선흡수제로 사용된 PABA, Octyldimethyl PABA, Benzophenone-3, Octylmethoxy cinnamate, Homosalate와 비교하였으며 이때 자외선 흡수는 주로 UV-A, UV-B에 주목하여 비교하였다. 실험결과 종래의 PABA, Benzophenone-3, Octylmethoxy cinnamate에 비해서는 낮은 자외선 흡수능을 보였으나 Homosalate와는 유사한 자외선흡수능을 나타내었다.

4.4 세포막 보호효과

토끼에서 채취한 적혈구 세포의 현탁액을 준비하고, 여기에 에탄올 50 μ l 를 가해 이것을 대조군으로 하였다. 암소에서 30분동안 예비 인큐베이션을 하고, 1.5 x 10⁻⁶ M 로즈벵갈 0.5 ml를 가하고 입구를 봉하였다. 시험 튜브를 내부가 검게된 직사각형통내의 형광등에서 5 cm의 거리에 두고 15분 간격으로 광용혈하고, 광용혈의 정도를 700 nm에서의 투광도를 측정하여 구하였다. 실험결과 (POE)_n Tocopherol 는 일중항 산소의 생성을 억제하였다. 그러나 계면활성제의 농도가 증가하면 계면활성제 자체가 적혈구막의 성분인 지질 이중막과 상호작용하여 이를 가용화 할 수 있다. 따라서 (POE)_n Tocopherol는 임계 미셀농도 이하의 낮은 농도에서 효과적인 세포보호효과를 보일 것이다.

4.5 수분보유효과

피부의 건강은 각질의 수분함량에 의해서 직접적으로 영향을 받는다. 피부의 각질층은 무게비로 10-15%의 수분을 함유한다. 이것은 각질층의 기능 유지와 부드러움에 도움을 준다. 이상적인 보습제는 낮은 습도 조건에서도 높은 수분 보유능을 가져야 한다. (POE)_n Tocopherol의 수분보유효과 측정을 위하여 깨끗한 모발 2g을 30°C, 상대습도 60% 에서 일정한 무게가 되도록 한후 5% 시료 용액을 준비하고 여기에 시험 모발을 5분간 담근후 30°C, 상대습도 60% 의 chamber에 두고 수분이 탈착되는 정도를 무게비로 측정하였다. 실험결과 (POE)₁₂ Tocopherol가 가장 양호한 수분 보유능을 나타내었다. 이것은 5% 용액에서 높은 수분보유능을 갖는 (POE)₁₂ Tocopherol의 구조적 특성에 기인한 것으로 여겨진다.

$$\text{Moisture retention ability(\%)} = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100$$

여기서 W_0 = Weight of water on the hair at initial time

W_1 = Weight of water loss on the hair at given time

4.6 안전성 시험

4.6.1 인체첨포시험

인체 첨포시험은 Finn chamber 방법에 의하여 실시하였다. 시험결과를 Table V에 나타내었다. 실험결과 (POE)_n Tocopherol의 경우 모두 상용의 계면활성제에 비해 2배 이상 낮은 자극치를 나타내었다.

4.6.2 일차피부자극시험

Federal Register의 방법에 따라 자극시험을 실시하였다. 알비노 래비트를 사용하여 0.5그램의 시료를 각각 도포하고 24시간, 72시간후 각각 시험부위를 관찰 하였다. 시험결과 (POE)_n Tocopherol 은 모두 상용의 계면활성제 보다 낮은 자극치를 보였다.

4.6.3 일차안자극시험

CTFA 안전성 시험법에 따라 평가하였다. 시험결과 (POE)_n Tocopherol의 안자극치는 상용의 폴리솔베이트 60과 유사 하였으며, 노녹시놀-12에 비해서 2배 이상 자극치가 낮았다.

4.6.4 급성독성시험

CTFA 안전성 시험법에 따라 평가 하였으며, 실험 결과 (POE)_n Tocopherol의 LD₅₀는 모두 5g/Kg 이상이였다. 이것은 (POE)_n Tocopherol 가 생체에 독성이 없는 안전한 화장품원료임을 의미한다.

5. 결론

이상과 같이 화장품용 계면활성제의 기본적인 특성과 토크페롤에서 유도된 새로운 기능성 계면활성제인 (POE)_n Tocopherol의 응용에 대해 살펴 보았다. 생물체의 많은 현상들이 계면을 통해 일어나므로 생체의 원리와 기능을 모방한 계면활성제의 연구는 앞으로도 활발히 진행될 것으로 예측되며, 피부자극성 등의 안전성이 높으면서 새로운 기능, 새로운 제형을 형성할 수 있는 특수한 기능을 갖는 화장품용 계면활성제가 천연물질로 부터 합성될 것으로 기대된다.