화장품용 실리콘의 개발동향

국 립 공 업 기 술 원

공업연구관 최 형 기

목 차

1. 머릿말

2. 실리콘의 시장개요

3. 화장품용 실리콘
 3-1. 화장품용 실리콘의 특징
 3-2. 화장품용 실리콘의 종류

4. 제품별 실리콘의 개발동향
 4-1. 모발처리제용 실리콘
 4-2. 샴푸•린스용 실리콘
 4-3. 스킨케어제품용 실리콘
 4-4. 메이크업용 실리콘

5. 맺음말

화장품용 실리콘의 개발동향

1. 머릿말

실리콘은 일반적으로 계면특성, 내열성, 내약품성, 통기성 및 전기절연성 등이 우수하고 또한 분자구조로부터 오는 특성으로서 발수성, 소포성, 이형성 등의 특성도 갖추고 있기 때문에 오늘날 거의 모든 산업분야에서 사용하고 있다.

실리콘은 무기질인 실록산결합과 여기에 결합된 메틸기, 페닐기 등의 유기기로 구성되어 있기 때문에 유기와 무기의 양쪽 특성을 겸비하고 있는 특이한 폴리머이다.

실리콘의 공업생산은 1943년 미국 다우코닝(주)에서 처음으로 시작되었고, 그후 1953년 일본 신월화학공업(주)에서 공업화되었으며, 상업화 초기에는 전기공업, 기계공업, 섬유공업 등에서 주로 이용되어 왔지만 근년에는 일렉트로닉스, 자동차, OA기기공업, 의료 및 식품공업 등 여러 산업분야에서 이용되고 있다. 이와같이 실리콘이 광범위하게 이용되고 있는 이유는 다른 재료에는 없는 독특하고 다양한 물성을 갖고 있기 때문이다.

화장품분야에서의 실리콘은 초기에는 소량을 배합하여 첨가제로만 사용하여 왔으나, 1980년 이후 그 사용량이 급격히 증가하여 근년에는 실리콘의 기능이나 특성이 화장품의 주된 품질을 나타낼 정도로 제품의 주제로서 사용하는 추세이다. 특히, 화장품의 주제는 유지(油脂)였으나 이제 실리콘을 사용하면서 유지의 사용량이 감소하는 경향이 두드러지고 있다. 최근 광택성과 지속성을 제품의 특징으로 내세우는 샴푸, 린스 등의 두발제품을 시작으로 피부화장품, 메이크업화장품 등 대부분의 제품에 이용되고 있는 실리콘은 화장품의 원료로서 중요한 위치를 확보해 가고 있다.

2. 실리콘의 시장개요

실리콘의 개발역사는 표1에서 알 수 있듯이 1823년 스웨덴의 화학자 J. J. Berzelius가 규소를 처음으로 분리하여 $SiCl_4$를 합성한 것이 최초이다. 그후 1900년대 들어와서 영국의

화학자 Kipping은 Grignard반응을 이용한 유기규소화합물 합성에 근 반세기를 바쳤고, 그후 이 연구결과를 토대로 실리콘의 상품화 연구가 활발해졌다. 1945년 Rochow가 organochlorosilane(R_nSiCl_{4-n})합성이라는 직접법을 개발하여 염가제조기술이 확립하였고, 이 연구가 오늘날의 실리콘공업의 기반이 되었던 것이다.

세계 주요 실리콘 생산업체를 표2에 나타내었다. 이들 업체들의 대부분이 chlorosilane(monomer)으로부터 제품을 생산하고 있으며 미국·일본·서독·영국·프랑스 등 선진공업국에 소재하고 있다는 점이 특징이다.

표 2. 세계주요실리콘생산업체

미 국	Dow Cornig Corp. General Elctronic Co. Union Carbide Coprp. Wacker Silicines Corp.
일 본	Toshiba Silicone Co. Ltd. Shin-Etsu Chemical Industry Co. Ltd. Toray Silicone Co. Ltd. Bayer AG
서 독	Wacker Chemine GmbH The Goldschmidt AG
영 국	Dow Corning Ltd. Imperial Chemical Ind. Ltd.
프랑스	Rhone Poulenc S.A.

다우코닝사는 1943년 설립되어 Grignard법에 의한 세계 최초의 실리콘공업생산을 시작하였고 GE사는 1947년에 직접법에 의한 공장을 완성하여 생산을 개시하였다.

한편 **東京芝浦電氣(株)**(현 도시바)는 1941년에 일본에서 최초로 실리콘연구에 착수하여 1953년 직접법에 의한 공업생산을 개시하였다. 같은 해에 신에츠화학공업(주)도 생산판매를 시작하였다.

실리콘의 시장은 세계 약 50억달러, 일본은 12억달러라고 말하고 있다. 현재의 실리콘시장에서의 제품구성은 그림1과 같이 추정된다. 수요가 많았던 레진은 10%에 불과하고 고무가 50%를 점하기에 이르렀고, 특히 액상고무가 30%에 달하고 지금도 더욱 사용량이 계속 늘고있다. 실리콘오일의 분류를 그림2에, 계통도를 그림3에 나타낸다.

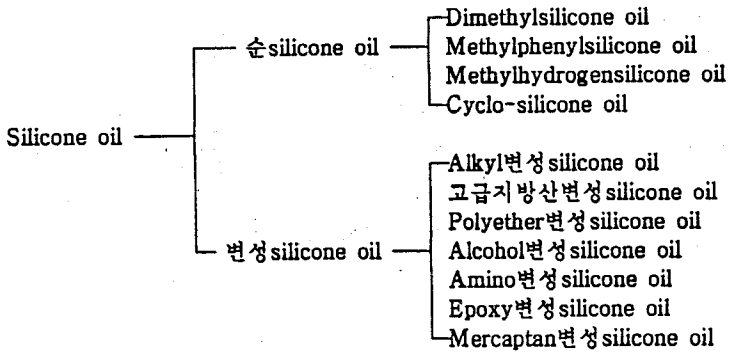


그림 2. Silicone oil의 분류

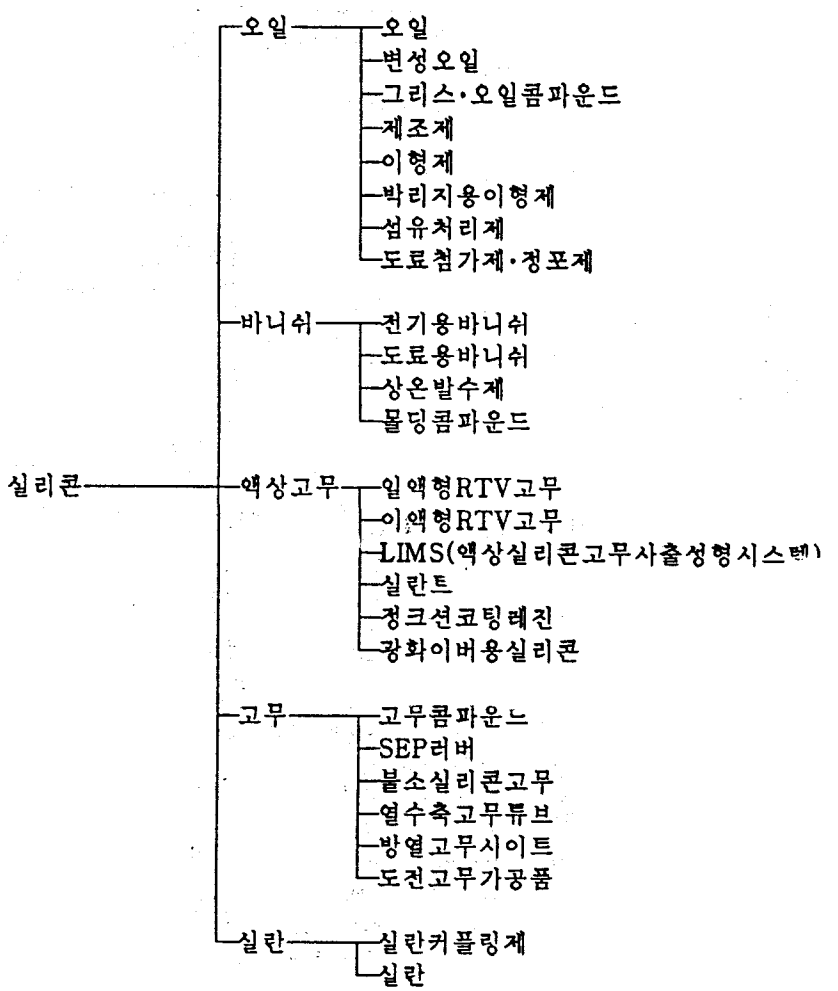


그림 3. 실리콘의 계통도

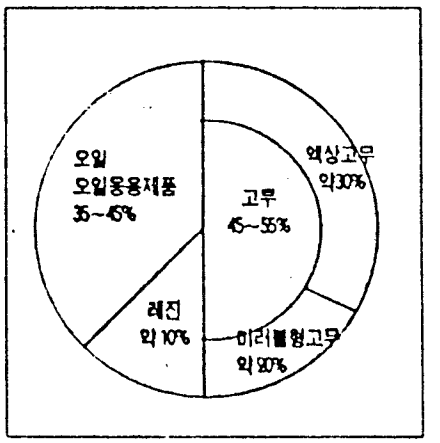


그림 1. 실리콘의 제품구성(금액근거)

한편, 산업구조의 변천에 따라서 실리콘시장의 내용도 변화해 왔다. 1950년부터 얼마간은 전기기계공업이나 섬유공업 등이 실리콘의 유력한 시장이었으나 현재는 그림4과 같은 시장 구성으로 변해왔다. 전자관련시장의 성장성이 높고 자동차공업이나 OA공업도 성장성이 높은 시장이다. 또 고층건축공법의 발달과 함께 실리콘의 고신뢰성이 인지되어서 그 수요의 신장도 현저하며, 유력시장의 하나로 간주되고 있다.

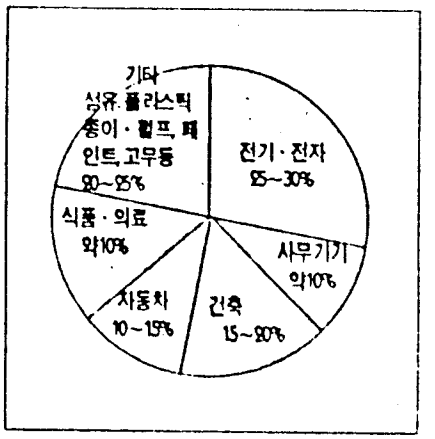


그림 4. 실리콘의 사장구조(금액근거)

식품공업의 시장도 무시할 수 없는 규모까지 성장하였다. 이에비해 섬유, 플라스틱, 종이,

펄프, 페인트, 고무공업 등의 시장은 상대적으로 적어지고 있다.

구미에서는 일본과는 달리 화학공업에 대한 소비가 가장 많다. 따라서 가장 시장이 큰 미국에서는 제품구성이 오일관계 60~70%, 고무 25~30%, 바니쉬 약 7%로 구성되고 있다. 유럽은 미국과 일본의 중간 정도의 비율로 나타나며, 오일관계 약 50%, 고무 약 40%, 바니쉬 약 10%로 전해지고 있다.

세계 실리콘시장은 최근 8~10%로 성장해 왔으나 91년을 고비로 5%의 신장률을 보이며 감속하는 경향을 보이고 있다. 그 중에서도 동남아시아 시장은 고성장률을 유지하고 있으며 아시아 각국에서 전기전자부품 등의 현지생산에 따른 실리콘의 수요가 증가, 세계 주요 생산기업들은 아시아지역으로 실리콘 수출을 도모하고 있다.

세계 실리콘시장은 총 50억달러 규모로 추산되는데 그림5와 같이다우코닝이 약 18억달러로 전체시장의 36%를 차지하면서 세계최대의 시장점유율을 자랑하고 있으며 Wacker cheme과 신에츠가 6억5천만달러로 각각 13%의 시장을 점유하고 있다.

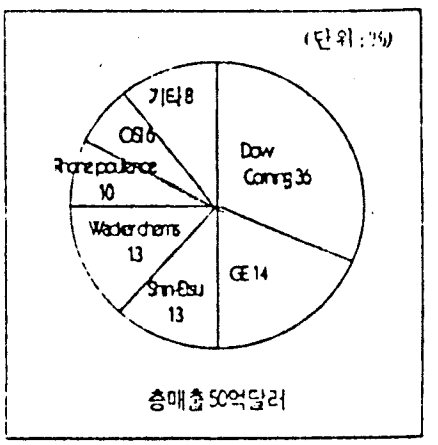


그림 5. 세계실리콘생산기업 시장점유율

최근 세계 실리콘시장은 OSI가 UCC로부터 분리, 기존 UCC기술을 이용한 실리콘 시장 개척에 박차를 가하고 있어 향후 시장판도 변화가 예상되고 있다.

현재 UCC는 OSI 전체 주식의 30%를 소유하고 OSI의 경영진이 10%, 일반주주들이 14%를 소유하고 있다.

그러나 실리콘 사업부문에서는 OSI가 전통적인 실리콘 생산기업인 다우코닝이나 GE에 비해 상대적으로 열세를 보이고 있는 것으로 알려지고 있다.

한편, 세계 실리콘 시장은 최근 자외선차단과 오존층 파괴정도를 줄인 신제품개발이 활발히 진행되고 있는 가운데 전체시장 역시 순조로운 성장세를 계속하고 있는 것으로 알려지고 있다.

국내의 실리콘산업은 60년대 말 소개된 이래 80~85년 연평균 20%, 85~90년 연평균 30%의 급격한 성장을 해왔고 90~95년에도 GNP대비 2배 정도인 연평균 15%의 성장을 지속할 것으로 예상된다. 95년 이후에는 이보다는 성장세가 약간 둔화돼 12~13%가 될 것으로 예측된다.

국내의 유기실리콘 역사는 60년말 일부 가공 완제품이 수입되기 시작해 70년대 들어 대동상사, 해룡실리콘 등 수입판매 기업들이 생겨나면서 본격화되기 시작했다. 80년대 들어서는 럭키DC실리콘, 동양실리콘, 한국신에츠실리콘 등 외국기업과 합작한 기업들이 등장, 현재까지 중간체 이후의 다운 스트림 위주의 제품을 생산해 오고 있다. 국내 실리콘시장 점유율을 표3에, 실리콘제품별 수요전망을 표4에 나타낸다.

표 3. Silicone시장점유현황

(단위:억원, %)

구 분	1992		1993	
	금액	M/S	금액	M/S
럭키DC	440	40	577	541
동양실리콘	187	17	292	21
한국신에츠	220	20	266	19
고려화학	110	10	126	9
WAKER BAYER R/P OSI 래룡실리콘 대동상사	143	13	139	10
합 계	1,100	100	139	100

표 4. Silicone제품별 수요전망

(단위:M/T)

구 분	1990	1995	2000
Oil류 Oil 에멀젼	 2,000 6,000	 6,111 11,467	 12,555 19,333
고무류 열경화형 상온경화형	 3,200 5,100	 6,940 11,140	 14,651 23,933
수지류	600	1,301	3,181
기타	928	3,552	6,181
합 계	17.828(718억원)	40,471(1,800억원)	80,381(3,000억원)

3. 화장품용 실리콘

3-1. 화장품용 실리콘의 특징

화장품에 실리콘을 널리 이용하고 있는 이유는, 일반적으로 화장품의 주원료로 사용되고 있는 탄화수소화합물과 비교해서 계면특성 등 제반 성질이 우수하기 때문이다.

첫째, 수분과의 친화성이 없어 발수성이 우수하다. 실리콘은 물에대한 접촉각이 크기 때문에(약 103°) 화장품원료로 사용하는 경우 내수성 및 내유성이 우수하여 땀이나 피부지방질에 의해 화장이 쉽게 지워지는 것을 방지한다. 또한 화장품에는 분체원료를 많이 사용하고 있는데 분체에 소수성을 부여하여 유동성 및 분산성을 향상시키는 역할을 할 수 있다.

둘째, 윤활성 및 이형성(비접착성)이 우수하다. 표5에 나타낸 바와같이 실리콘은 어떠한 탄화수소화합물보다도 표면장력이 작다. 이 현상은 메틸폴리실록산의 분자체적이 크기 때문에 분자간 인력이 작고 실록산결합의 유연성이 크기 때문이다. 이 성질에 의해서 피부나 모발에의 확산이 용이하게 되고, 다른 성분의 확산을 돕는 역활을 한다. 또한, 실리콘은 탄화수소계의 원료와 비교하면 끈적거리는 성질이 비교적 작아 사용 감촉이 좋다.

표 5. 각종 액체의 표면장력

Liquids	Surface tension (20℃)
Dimethyl silicone oil	20~21 dyne/cm
Tetradecane	26.5
Liquid paraffin	29.7
Benzene	28.9
Toluene	28.5
Glycerin	63.1
Water	72.0

셋째, 안정성이 우수하다. C-C결합의 결합에너지는 84.9Kcal/mol인데 비해서 Si-O결합은 106.0Kcal/mol로서 열안정성과 산화안정성이 우수하다.

이상 기술한 특성 이외에도 실리콘은 고분자량이면서도 온도변화에의한 점도변화가 작고, 산소나 이산화탄소 등의 투과성이 우수하여 피부호흡을 방해하지 않으며, 모발등에 사용시 지속적인 광택과 윤기를 부여하기 때문에 화장품원료로서는 최적의 물질이다.

그러나, 우수한 특성이 많음에도 불구하고 실리콘은 다른 원료와의 상용성이 없기 때문에 그 결점을 보완할 목적으로 여러가지 관능기를 도입하거나, 화장품조제시 상용성을 개선할 수 있는 여러가지 방법을 이용하고 있다.

3-2. 화장품용 실리콘의 종류

표6에 장원기 및 장외기에 등재되어 있는 실리콘을 나타내었다. 현재까지 20종류의 실리콘관계의 원료가 등록되어 있다. 화장품에 사용하는 실리콘의 원료형태는 유분(油分), 피막제, 계면활성제 및 분체처리제 등이다.

3-2-1. 유분으로서의 실리콘

실리콘중에서 유분으로서 가장 많이 이용하고 있는 실리콘은 디메틸폴리실록산(PDMS)으로서 분자량에 따라서 다양한 점도의 제품이 만들어지고 있다.

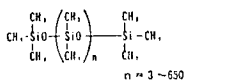
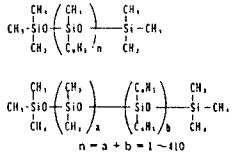
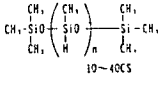
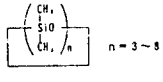
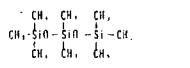
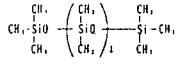
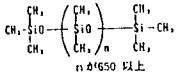
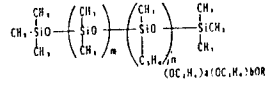
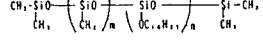
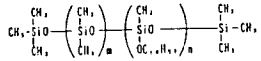
공정시	명 칭	구 조
장원기	Methylpolysiloxane	 n ≒ 3 ~650
	Methylphenylpolysiloxane	 n = a + b = 1 ~410
	Silicone resin	Methylpolysiloxane (100~1100cs)에 미분상의 이산화규소를 3~15% 배합
장외규	Methylhydrogen-polysiloxane	 10~40CS
	Methylpolycyclosiloxane	 n = 3 ~ 8
	Octamethylcyclotetrasiloxne	" n = 4
	Decamethylcyclopentasiloxane	" n = 5
	Dodecamethylcyclohexasiloxane	" n = 6
	Cyclo-silicone resin	n=2~3에 미분상의 이산화규소를 배합
	Octamethyltrisiloxane	
	Tetradecamethylhexasiloxane	
	High Mw methylpolysiloxane	 n 이650 以上
	Methylpolysiloxane emulsion	PDMS를 C_{12}~C_{18}의 지방산의 Polyethylene glycol ester에 분산시킨 농도 약 40%의 emulsion
	Trimethylsiloxy silicic acid	물유리의 나트륨염을 trimethylsilyl기로 치환해서 얻은 것을 xylene에 용해한 것
	Dimethylsiloxane, Methyl(PEO) siloxane, Methyl(POP)siloxane 공중합체	
	Dimethylsiloxane, Methyl(PEO) siloxane 공중합체	" b = 0
	Dimethylsioxane, Methyl(POP) siloxane 공중합체	" a = 0
	Dimethylsiloxane, Methylcetyloxy siloxane 공중합체	
	Dimethylsiloxane, Methylstearoxy siloxane 공중합체	
	Silicone처리 산화티탄	산화티탄을 Methylhydrogenpolysiloxane으로 처리

표 6. 고정서에 명시된 Silicone

실리콘은 분자량 분포가 넓기 때문에 보통은 점도값으로 분자량을 대신하고 있는데 분자량과 점도의 관계를 표7에 나타내었다. PDMS계의 실리콘을 제품에 배합하는 목적은 유분의 끈끈한 감촉을 억제하여 사용감을 좋게 하기 위함이다. 또한 다른 배합성분이 피부나 모발에 확산되는 것을 돕는데 이용되고 있는데 다른 원료와의 상용성때문에 보통은 5-100cs(Centistokes)의 점도값을 갖는 저점도 제품이 많이 사용되고 있다.

표 7. PDMS의 점도와 분자량과의 관계

Viscosity(cs)	0.65	5.0	20	100	1,000	5,000	10,000	100,000
Molecular weight	162	770	2,000	6,600	26,400	48,000	59,500	106,000
n*	0	8	25	90	360	650	800	1,430

특히, 상용성을 개선한 실리콘으로서 phenyl기를 갖는 methyl phenyl polysiloxane (PMPS)이 이용되고 있다. 이 실리콘은 일반적인 실리콘의 특성은 약간 뒤지지만 에탄올이나 탄화수소유분과의 상용성이 좋고 또한 굴절률이 높다.

환상 PDMS는 휘산성을 갖지만, 물이나 에탄올보다도 증발잠열이 낮고 피부에 도포시 차가운 감촉이 없기 때문에 휘산성유분으로서 이용되고 있다. 휘산성유분은 분말이나 효과성분에 대해서, 도포할때에는 유분으로서 작용하여 균일한도포 및 사용감을 돕고, 도포후에는 휘산해서 유효성분만을 피부나 모발상에 잔류시켜 화장지속성을 좋게하고 효과를 향상시킬 수 있다. 예를들면 화운데이션의 유분으로서 환상 PDMS를 사용하면, 사용시에는 liquid화운데이션으로서 피부에는 퍼짐성을 좋게하고, 도포후에는 휘산해서 분체와 소량의 유분만이 피부상에 잔류하게되어 powder화운데이션과같이 화장이 지워지지않고, 기름의 끈적거리는 감촉이 없는 제품의 제조가 가능하다. 또한, 미국에서는 롤-온, 스틱상 제한제(制汗劑)의 유분으로서 환상 PDMS가 다량 이용되고 있어서 피부에의 퍼짐성을 돕고, 도포후는 유효성분이 피부상에 농축되는 효과를 향상시키는 작용을 한다. 한편, 실리콘오일의 물과 탄화수소유에대한 상용성을 개량하고, 다른 기능을 부가하기 위하여 각종 관능기를 도입한 실리콘오일이 제조되었고 이를 유기변성실리콘오일이라고 부르고 있다. 대표적인 유기변성기를 표 8에 나타낸다.

표 8. 유기변성 silicone oil

변성 Oil	대표적인 X
Polyester 변성	$-(OC_2H_4)_a(OC_4H_8)_bOH$
Amino 변성	$-NH_2$, $-NHCH_2CH_2NH_2$
Alkyl 변성	$-C_nH_{2n+1}$
Epoxy 변성	$-OCH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH}-CH_2$
Fluoroalkyl 변성	$-CF_3$
Carboxyl 변성	-COOH
Mercapton 변성	-SH
Alcohol 변성	-OH

polyoxyethylene기나 polyoxypropylene기를 갖는 polyether변성실리콘은 POE기의 함유량에 따라서 실리콘오일에 용해하는 친유성으로부터 물에 용해하는 친수성까지 있고, 수용성인 것은 모발화장료에 배합해서 사용성향상 및 모발의 빗질성을 향상시킨다. 또한, 소포작용을 갖기 때문에 소포제로서도 이용된다.

아미노변성실리콘은 분자내에 아미노기를 갖기 때문에 모발에의 흡착성이 좋고, 모발에의 부착성 및 내세발성이 우수하며, 빗질성의 향상, 건조촉진효과, 빗질할때의 정전기 발생량이 적은것이 보고되고 있다. 아미노변성실리콘은 구미에서는 헤어케어제품에 많이 사용되고 있으며, 일본에서도 응용특허가 많이 출원되고 있어, 금후 주목할만한 원료라고 생각된다.

3-2-2. 피막제로서의 실리콘

피막제로서의 실리콘은 화장품의 특성을 장시간 지속시킬 목적으로 사용하는데 고점도의 레진상 또는 고무상 실리콘이 주로 사용되고 있다. 이들은 휘발성 유분과 조합하여 사용하며, 건조 후 끈적거림이 없고 접촉해도 화장이 훼손되지 않도록 피막을 형성한다. 레진상 실리콘으로서는 trimethylsiloxysilicic acid가 사용되고 있다. 이 계통의 실리콘은 스킨케

어제품이나 메이크업제품에 배합되어 내수 및 내유성 피막제로서 화장지속성을 향상시킨다. 분자량이 40만~70만인 고분자량 PDMS 또는 부분 가교화 PDMS는 고무상의 성질이 있고 끈적거림이 없는 부드러운 피막을 형성할 수가 있다.

이들은 지모코-팅제나 lince in shampoo에 배합되고 있다. 지모코팅제에 배합하면 지모부분을 접착하는 수복효과와, 모발의 빗질성을 향상시키고 모발표면을 피막으로 보호하며, 빗질에 의한 모발표피의 박리를 방지하여 지모가 되는것을 방지하는 효과가 있다. 또한, 모발에 윤기를 부여하는 효과도 갖고 있다.

3-2-3. 계면활성제로서의 실리콘

계면활성제로서의 실리콘은 PDMS자체가 특이한 계면활성을 갖고있어 PDMS를 소수기로하고, 여기에 친수기를 변성시킨 실리콘을 사용한다. 대표적인 친수기로는 폴리옥시에틸렌기 또는 폴리옥시프로필렌기인 polyether변성실리콘이고 이들 변성실리콘은 유기계 혹은 수계에서도 우수한 계면활성효과를 발휘하여 스킨케어제품이나 메이크업제품에 사용시 사용감이 가볍게 되기 때문에 최근 그 사용이 증가하고 있다.

안정한 실리콘유의 W/O에멀젼을 얻기 위해서는 친유성의 폴리에테르변성실리콘을 유화제로 하고, 수상에 유기변성점토광물, 아미노산염이나 다당황산염을 가하면 효과가 좋다고 알려져 있다. 또한, 안정한 O/W에멀젼을 얻는 방법으로서 다가알코올중 유형(油型)에멀젼을 만들고, 이것을 물로 희석시키는 방법이 알려져 있지만, 그 유화제로서 친수성의 polyether 변성실리콘이 유효하게 작용하는것이 알려져 있다. 즉, 탄화수소계 활성제는 친수부와 소수부의 양쪽이 다가알코올에 대한 용해도가 높고, 양친매성의 발란스가 깨지는데 비해서, polyether변성실리콘은 다가알코올에 대해서 소수기가 유효하게 작용하여 유분과 다가알코올의 계면장력을 충분히 낮추는 효과를 갖게된다.

이온성인 실리콘 계면활성제로서는 양이온성으로서 4급암모늄염 변성실리콘, 음이온성으로서 술폰산염변성실리콘, 양성으로서 베타인변성 실리콘이나 술포베타인변성 실리콘이 특허로 되어있다.

3-2-4. 분체처리제로서의 실리콘

메이크업화장품에 사용되는 분체를 소수화하고 내수성을 부여하여 분산성과 유동성을 향상시킬 목적으로 실리콘으로 분체를 표면처리한다. 이 실리콘처리 분체는 수, 건(乾) 양용 화운데이션에는 없어서는 안될 분체가 되고 있다.

그 대표적인 방법은 PMHS를 소부처리나 mechanochemical 처리해서 분체표면에 고정시키는 것이다. 또한 PDMS로 코팅하는 방법도 알려져있다.

환상 PMHS와 분체를 상압, 100℃이하에서 기상접촉시키면 분체표면이 갖는 촉매활성점의 반응성에 의해서 중합이 일어나고 실리콘의 망목상폴리머가 형성되는 표면처리가 실리콘수지의 초박막으로 되고 있다. 게다가 그위에 부가반응에 의해서 작용기를 도입할 수가 있다. 이 새로운 기술을 이용한 분체는 표면의 촉매활성점이 봉쇄되기 때문에 향료나 유지의 열화가 일어나지 않는다. 또한 작용기로서 알킬기를 도입하여 소수성으로, 히드록시기나 POE기를 도입하여 친수성분체로 할 수가 있다.

4. 제품별 실리콘의 개발동향

4-1. 모발처리제용 실리콘

모발처리제용으로서의 실리콘의 사용은 종래의 헤어스프레이 등에 휘발성 환상실록산, PDMS, PMHS 및 polyether변성 실리콘이 소량 첨가되는 것이 고작이었다. 그러나 그후 서서히 사용범위가 확대되어 최근 지모코팅제에 이르기까지 두발처리제용의 원료로서 널리 이용되고 있다.

모발처리제(hair-care cosmetics for treatment and finishing)라고하면 헤어트리트먼트, 액상정발료, 헤어스프레이, 헤어토닉, 헤어크림, 향유, 셋트로션, 포마드 등을 일컫는다.

4-1-1. 지모(枝毛)코팅제

1987년 발매를 시작한 이래 폭발적인 히트상품이 되어있는 지모코팅제는 헤어트리트먼트에 있어서의 대표적 지위를 확립해 가고 있다. 대표적인 조성을 표9에 나타내었듯이 고중

합 PDMS가 모발표면의 코팅제로서 배합되고 있다. 초기에는 A타입이 많았으나 최근에는 B타입이 많다. 여기에 사용되는 고중합 PDMS는 평균중합도가 3,000~7,000인 실리콘 생고무이다.

표 9. 市販枝毛코트제의 대표조성

성 분	A type	B type
용 제	D_5 80~82% Ethanol 8~10%	경질유동 Isoparaffin 80~90%
유효성분	고중합PDMS 9~10%	고중합PDMS 10~12%
기 타	자외선흡수제 등 미량	자외선흡수제 등 미량

표10과 11에서 알 수 있듯이 메틸실리콘고무막의 기체투과성 및 수증기투과성은, 다른 고무나 플라스틱막과 비교해서 극히 우수하다.

표 10. 각종 재료의 기체투과성비교

(천연고무를 100으로한 지수)

재 료	H_2	O_2	N_2	CO_2	Air
천연고무	100	100	100	100	100
실리콘고무	1070	2200	3300	1600	2700
부틸고무	15	56	5	4	48
폴리부타디엔	86	82	80	105	81
NBR(AN 20%)	51	35	31	48	33
(AN 27%)	32	17	13	24	15
(AN 32%)	24	10	7.5	14	8.5
테프론	46	44	43	19	-
PE	15	11	9	8	-
PP	23	7	9	4	-
PVC	6	2	2	1	-

또한, PDMS의 표면장력이 다른 광유나 합성유와 비교해서 극히 작아 그림6에서와 같이 100cs이상의 것은 약 21dyne/cm로 거의 일정한 값을 갖는다.

지모코팅제에 사용되는 PDMS생고무용액의 표면장력은 작아 D_5(decamethyl cyclosiloxane)에 용해한 것은 약 19dyne/cm이고, 경질유동 isoparaffin에 용해한 것은 23~

표 11. 각종 필름의 수증기 투과율

재료명	수증기투과율* $\times 10^9$
실리콘고무	15.5~51.8
PVA	0.04~40.0
에틸셀룰로오즈	21.5
PE	0.05~4.85
테프론	2.94
PC	1.0
나이론	0.32~0.63

$$* \frac{cm^2(STD)\cdot cm}{cm^2\cdot s\cdot cmHg}$$

24dyne/cm이다. 이들을 주제로한 지모코팅제는 극히 유막확산성이 우수하여 모발표면에 도포한 경우, 용이하게 균일한 박막을 형성하거나, 지모의 협익부에까지 침투하는 것이 가능하다.

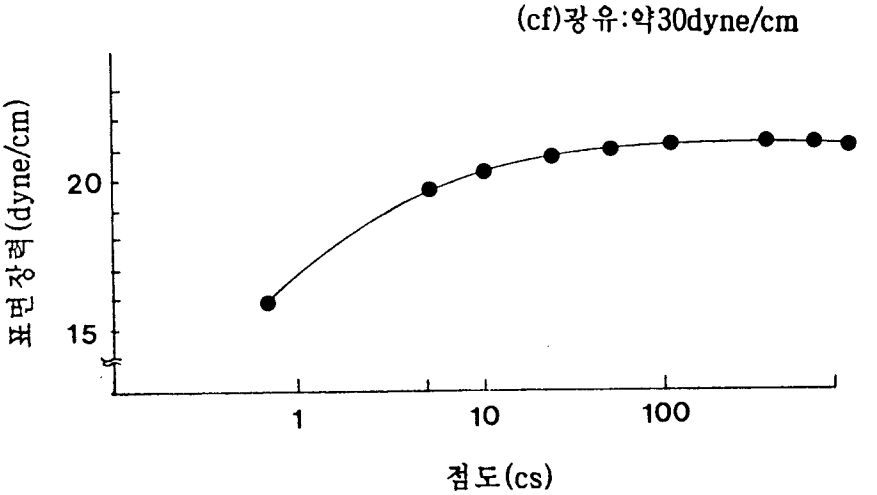


그림 6. PDMS의 점도 및 표면장력

형성된 methylsilicone고무피막은 기체투과성, 수증기투과성이 우수하기 때문에 두발의 대사활동을 그다지 방해하지 않는다.

현재 지모코팅제는 안정한 시장을 형성하고 있고, 금후도 롱헤어용의 우수한 트리트먼트제로서 수요에 부응하는것이 기대되고 있다.

4-1-2. 헤어스타일링무-스제

1980년대 초부터 폭발적으로 유행한 헤어스타일링무스제가 급속히 확산되어 곧 여성용은 물론이고, 남성용 헤어케어화장료로서도 대표적인 형태의 것으로 되기에 이르렀다. 이 헤어스타일링무스제는 주성분으로서 폴리머, 계면활성제, 물 및 프로펠란트로 구성되어 있고 이 폴리머 혹은 계면활성제로서 실리콘 폴리에테르공중합체, 아미드변성 실리콘, PDMS 등의 실리콘재료가 첨가 배합되고 있다.

실리콘 폴리에테르공중합체는 친수성으로서 PEO부분과 PPO부분, 소수기로서 PDMS부분을 갖는 비이온형 계면활성제이고 메틸실록산과 에테르변성 실리콘의 비를 조정하여 HLB값 5-18인 넓은 범위의 특성을 갖게된다. 헤어스타일링무스제로서 사용한 경우는 기포성, 포안정성과 더불어 모발표면에 부착해서 빗질성의향상, 광택, 보습성 등을 동시에 부여할 수가 있다.

아미노변성 실리콘은 PDMS와 비교해서 유화가 용이하고, 통상 양이온성 에멀젼형으로 사용되고 있다. 양이온폴리머로서 특히 모발에의 흡착성이 우수하고, 스타일링작용을 한다. 이들 아미노변성 실리콘은 합성수지처리제로서 이미 범용화되어 있고, 합성섬유에 흡착고정화되어 천연섬유와 유사한 유연성, 통기성을 부여해 주는데, 모발에 대해서도 우수한 흡착성을 나타내어, 빗질성 향상, 건조촉진효과, 정전기발생 방지효과 등의 효과를 준다.

PDMS는 화장품용으로서 가장 먼저 사용되어 온 장원기 재료이다. 전술한 실리콘의 특징은 이 PDMS의 특징을 중점적으로 표현한 것으로서 ① 끈적거림이 작다 ② 산뜻한 마무리감이 있다 ③ 모발에의 퍼짐성이 우수하여 사용감이 가볍다 ④ 모발에 윤활성을 부여하고 빗질성, 광택성이 우수하다 ⑤ 기체투과성, 수증기투과성이 우수하여 대사활동을 방해하지 않는다 ⑥ 피부자극성이 작고 안정성이 높다 ⑦ 화학반응성이 거의 없어 타성분을 변화시키지 않는다 등이다.

현재는 비교적 저점도의 PDMS가 사용되고 있으나 금후 유화기술이 발전되면 고중합도 PDMS 등이 사용될 것으로 예상되고 있다.

일본의 특허로 살펴본 모발처리제용 실리콘의 응용개발의 현황을 그림7과 표12에 나타내었다. 이 자료에서 최근들어 특허건수가 폭발적으로 증가되는 양상을 보이고 있으며, 종래

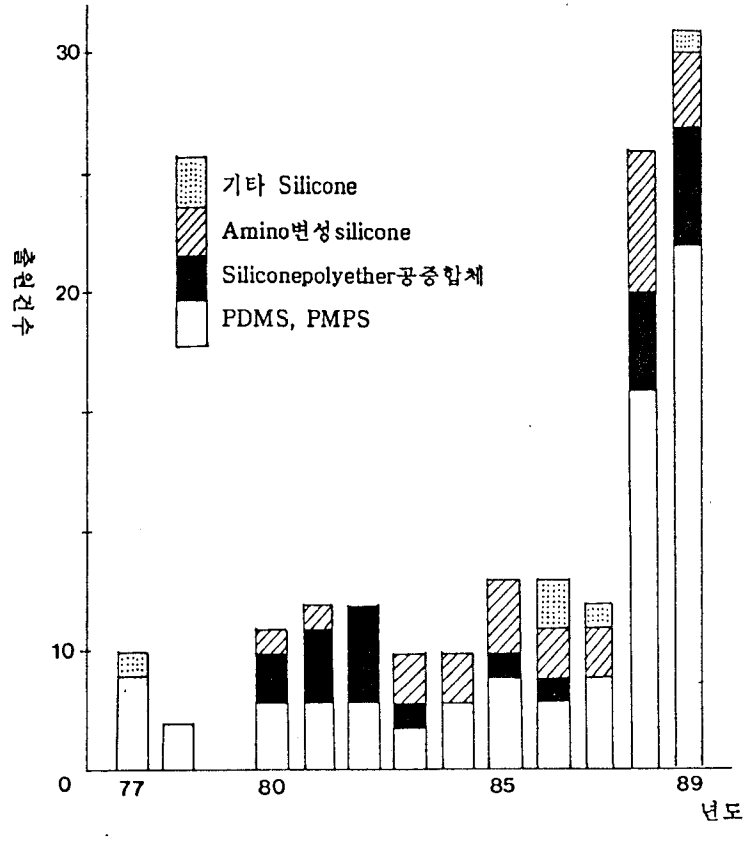


그림 7. 일본특허공개공보건수 - Silicone처리제 -

표 12. 두발 처리제용 신규 silicone(일본특허)

공개No.	Silicone	특성, 효과
特開昭 52-57337	Vinylpyrrolidone-silicone 공중합체	수용성, 컬保持性
同 58-74602	Polyether amino 공변성 silicone	흡착성, 습윤성, 광택
同 59-130807 同 59-176205	Amino 변성 silicone + 유기 Titanate, Zrconate	경화성, 셋트성
同 61-7	Alkoxysilane	上同
同 61-97209	Amino 변성 alkoxysilane	上同
同 61-158914	Trimethylsiloxypolysilicate	셋트성
同 63-51314 同 63-51315	Polyether-amino 공변성 silicone	흡착성, 습윤성, 광택
同 63-126814	Sulfonyl 변성 silicone	흡착성

PDMS나 PMHS에 부족했던 성질, 예를들면 친수성, 유화성, 보습성, 흡착성 등을 구비한 새로운 재료로서의 변성실리콘의 개발이 두드러지며, 향후 이들재료의 파급효과가 클 것으로 예상된다.

4-2. 샴푸·린스용 실리콘

샴푸·린스제품에서는 각종 실리콘을 조합해서 샴푸에 린스효과를 추가한 제품의 개발이 가장 주목되고 있다.

여기에서는 린스효과를 갖는 샴푸의 개발에 있어서 실리콘의 이용현황과 실리콘에 의한 린스효과의 개선에 대하여 기술한다.

4-2-1. 샴푸에의 실리콘의 응용

지금까지 샴푸의 기본성분으로서 많은 유기계면활성제가 사용되어 왔으나 이들은 세정력이 강한것이 보통이기 때문에 과도한 탈지, 모발이 쉽게 부스러지며, 정전기발생과 빗질성이 나쁘다는 문제점은 그대로 남아 있는 상태이다. 이들 문제점을 개선하여 광택과 윤기를 높이고, 빗질감을 좋게 하기위해 린스를 사용하기에 이르렀다.

그러나 근년들어 시대상황이 바뀜에 따라 샴푸와 린스를 별도로 사용하는 불편함을 없애고 시간단축을 위해 두가지 기능을 겸한 샴푸가 주목되고 있고 그 유력한 수단으로서 실리콘을 배합하고 있다.

배합하는 실리콘으로서는 점도 5~250만 cs의 재료가 제시되고 있고 고점도의 것이 잔류성, 빗질감이 높은 것으로 되어있다. 고점도실리콘을 배합하는 경우 낮은 점도의 실리콘오일, 헥사에테르등의 유기용제와 혼합하여 사용한다.

샴푸에 실리콘을 배합하는 경우 실리콘의 분산 안정성이 개선되어야 한다. 이를 위하여 산탄검을 배합하여 안정성을 높이거나, 배합시 샴푸조성물과 실리콘을 일시에 투입해서 교반하는것 보다는 2~3종류의 premix를 제조한 후 이들을 혼합하기도 한다.

그러나, 무엇보다도 중요한 것은 실리콘이 탄화수소계오일보다 매우 유화가 어렵기때문

에 이의 개선이 우선적으로 필요하다. 그러나 안정한 에멀젼을 제조하였더라도 이를 다른 계면활성제가 존재하는 샴푸조성에 투입하면 분리되는 경우가 많다. 따라서 양 조성중 계면활성제의 상호 적합성을 면밀히 검토하는 시행착오가 필요하다.

실리콘의 유화입자는 실리콘의 점도, 계면활성제의 종류 및 유화방법 등에 따라서 다르게 된다. 보통은 유화입자가 작을수록 좋은것으로 판단하기 쉬우나 세정력, 모발에의 잔류도, 자연스러움 등을 충족시켜주는 최적의 입도분포가 존재한다. 표13과 14에 각종실리콘에 멀젼의 입도와 안정성을 계면활성제의 종류에 따라 나타내었다.

표 13. Silicone emulsion의 평균입경

종 류 / 유화제계	PDMS 350cs	PDMS 10만cs	고중합PDMS(GUM상)(30%) D_5(70%)
Nonionic	0.55(μm)	0.70	0.71
Anionic	0.26	1.19	1.20
Cationic	0.37	0.89	0.88
Polyether변성 silicone	0.40	0.61	5.72

표 14. 샴푸베이스에 대한 각종 silicone emulsion안정성

종 류 / 유화제계	PDMS 350cs	PDMS 10만cs	고중합PDMS(GUM상)(30%) D_5(70%)
Nonionic	△	×	×
Anionic	△	×	×
Cationic	O	△	×
Polyether변성 silicone	◎	O	×

(주)샴푸베이스 : Alkoxy ether 황산 나트륨(AES-Na) 15%
라우르산디에탄올아미드 5%
PG 2%
물 78%
→ 100部

Silicone emulsion(silicone분=40%) → 10部

이상과 같은 분산과 안정성의 고려외에도 정전기의 중화효과, 모발의 젤라틴단백질에의 흡착효과 등의 기능을 높이기 위하여 실리콘오일과 다른 린스제, 콘디쇼닝제 등과 조합해서 이들을 각각 사용한 경우보다 한층 더 우수한 린스효과를 얻은 복합효과가 검토되고 있다. 그 예로서는 콘디쇼닝효과가 있는 양이온폴리머와 실리콘을 배합하거나 암모늄염계 헤어콘디쇼너, 인산에스테르계 계면활성제, 특정의 비이온계면활성제 등과 병용하는 경우를 들 수 있다.

또한 기본적으로 실리콘오일에 여러가지 변성을 시도하여 원래의 오일에는 없는 전혀 새로운 성능을 발현시킬 수가 있다.

대표적인 예로서는 몇개의 메틸기를 친수성인 폴리에테르로 치환하여 비이온계 계면활성제를 만드는 것이다. 이 폴리에테르변성 실리콘은 실리콘계면활성제라 부르고 있고, 유기계의 계면활성제에는 없는 독특한 성질을 가지고 있다. 샴푸에 적용시키는 경우 레벨링효과, 유연효과, 습윤효과, 침투효과, 이형효과, 윤활효과, 대전방지효과, 기포효과, 유화효과, 분산효과 등의 우수한 특징을 부여한다.

이 계의 변성실리콘중 직쇄형의 독특한 반복구조를 갖는 초고분자의 폴리에테르변성 실리콘이 개발되어 종래의 폴리에테르변성 실리콘에 비해 동정도의 대전방지효과, 보다 우수한 기포효과, 유화효과, 유연성, 평활성, 보습성, 볼륨감이 있는 재료로 사용되고 있다.

디메틸실리콘의 메틸기를 아미노알킬기나 에폭시기로 치환해서 반응성이 있는 실리콘으로 하는 경우도 있다. 이 계는 실리콘처리효과의 지속성을 높일 수 있고, 모발용도에서는 특히 모발의 젤라틴단백질에의 흡착효과에 의해서 실리콘의 잔존성을 높이고 린스효과, 헤어콘디쇼닝효과를 높일 수 있다.

디메틸실리콘의 몇개의 메틸기를 장쇄알킬이나 페닐기와 같은 탄화수소기로 치환해서 유기약제와의 상용성을 개선할 수 있으며, 저분자량의 환상실리콘을 샴푸에 배합하여 건조시간을 단축시키는 예, 점도 2,000만cs 이상의 경질실리콘을 배합하여 모발의 코팅효과를 기대하는 예 등도 있다.

4-2-2. 린스에의 실리콘의 응용

비누베이스의 샴푸로 두발을 세정하는 경우 경수와 만나면 불용화된 성분이 모발에 침

착해서 감촉이 나쁘게 된다. 이때 레몬즙 등 산성의 린스제를 사용해서 가용화시켜 원래의 촉감을 얻을 수가 있다. 이것이 당초 린스제의 작용원리이다.

그후 고급 알코올계의 음이온계면활성제의 보급과 더불어 비누베이스제품에 의한 문제는 없어졌지만, 대신에 세정력이 강하기때문에 과도로 탈지되고, 모발이 부스러지며, 흐트러지기 쉽고 빗질할때 정전기의 영향도 강하며 빗질감이 나쁘게되는 문제가 있다.

이때문에 샴푸에서와 같이 실리콘오일과 다른 린스제, 콘디쇼닝제와의 복합효과를 검토한 예, 폴리에테르변성 실리콘을 배합한 예, 실리콘수지와 휘발성 실리콘을 조합한 예 등이 검토되고 있다.

4-3. 스킨케어제품용 실리콘

스킨케어분야에 있어서는 헤어케어분야보다는 사용예가 적으나 그림8과 같이 최근 특허출원 건수가 급증하고 있다. 이는 보습효과 및 자외선방지효과의 지속이라는 관점에서 주제로서 검토되고 있는 것으로 사료된다.

여기에서는 스킨케어용으로서의 실리콘의 특성에 대하여 서술한다.

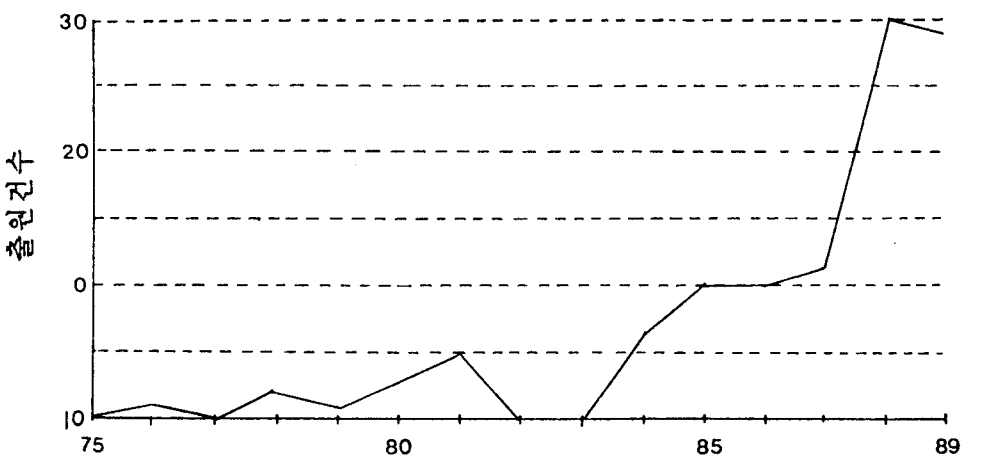


그림 8. Skin care관련 silicone

4-3-1. 피막형성능을 갖는 실리콘

스킨케어화장품의 주요과제는 피부의 보습효과를 높이고, 자외선으로부터 피부를 보호하

는 것이다. 과거 1,000cs이하의 실리콘이 주로 사용되어 왔으나 최근들어 헤어케어제품에서 사용하던 고중합실리콘(실리콘 검)이 스킨케어원료로서도 유용되고 있다. 이는 환상실리콘이나 탄화수소계의 휘발성용제에 용이하게 용해시켜, 이 용액을 기재로 도포건조시켜서 얇은 피막을 형성시키는 것이다. 형성된 실리콘피막은 유화되기 어렵고 내수성을 갖는다. 그림9와 그림10에 실리콘의 피부부착성과 미네랄오일의 피부부착성을 나타내었다. 실리콘 검의 부착성이 우수하고, 미네랄오일에 실리콘 검을 일부 배합, 사용해서 피부부착성을 높일 수도 있다. 또한 그림11에서 자외선흡수제와 실리콘을 배합하면 자외선흡수제의 잔류율이 높아짐을 알 수 있고, 그림 에서 수증기투과량도 상당히 향상됨을 확인할 수 있다. 그림12에 기재되어 있는 실리콘레진/메틸실리콘은 세정저항성을 갖는 실리콘으로서 공고되어 있고, 최근 실리콘레진이 장외기에 기재되어, 공개특허에서도 피부화장품에의 응용예가 보이고 있다.

금후, 실리콘 검 및 실리콘레진의 우수한 피막형성능을 살려서 지속성을 갖는 화장품이 개발될 것으로 사료된다.

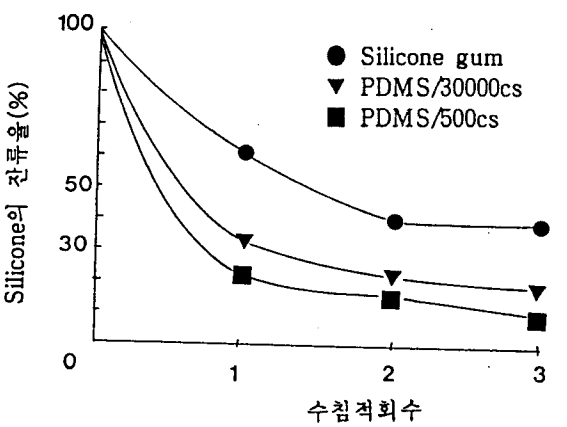


그림 9. Silicone의 피부부착성
(내세정성:물침적)

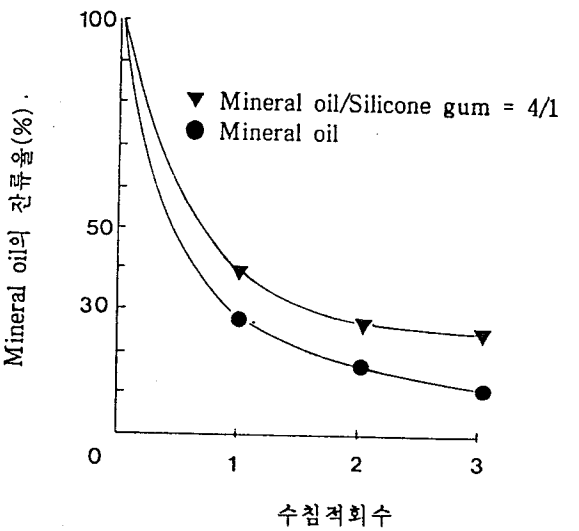


그림 10. Mineral oil의 피부부착성
(내세정성:비누물침척)

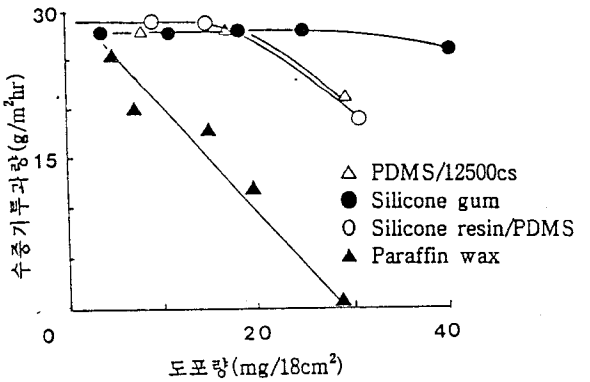


그림 11. 피부의 Silicone의 자외선 흡수제(PABA)보특효과 (내세정성:35℃온수침적)

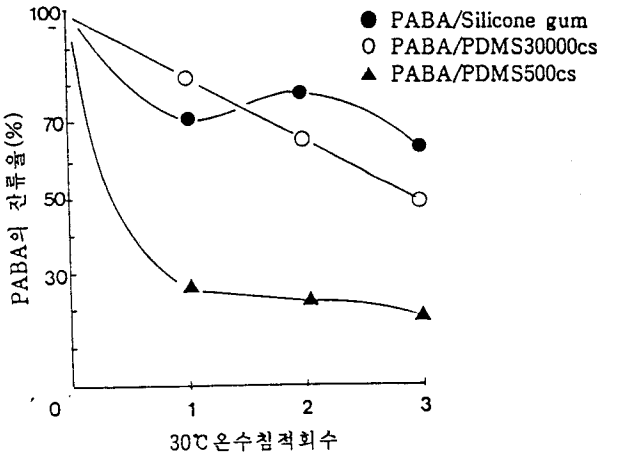


그림 12. Menbrane filter상에 도포된 silicone의 수증기투과량

4-3-2. 유화능을 갖는 실리콘

스킨케어제품의 유화형태는 O/W형이 주이고, W/O형은 연고 등의 한정된 분야에서 제품화될 뿐이다. W/O형의 장점은 비교적 HLB가 낮은 유화제 또는 음이온계 유화제가 사용되기때문에 피부상에서 땀 등의 수분에 의해서 재유화되기 어렵기때문에 발수지속성을 갖는다. 스킨케어분야에 있어서의 실리콘은 감촉향상제로서 사용되어 왔지만, 물, 유분과의 상용성이 좋지않아 통상의 화장품의 제법으로는 유화가 곤란하다. 이러한 배경에서 W/O형의 결점을 보완시키고, 실리콘을 용이하게 유화시킬 수 있는 2종의 실리콘계유화제가 개발되고 있다. 하나는 폴리에테르변성 실리콘으로서 이는 주로 휘발성 실리콘을 유상으로하는 W/O형 유화제로서 개발된것으로 약 75%의 물을 배합해도 안정한 로숀을 제조할 수 있고 종래의 W/O형의 끈적거림을 저감시킬 수 있다. 다른 하나는 폴리에테르·알킬변성 실리콘으로서 주로 미네랄오일이나 왁스등의 유기계원료를 유상으로하는 W/O형 유화제로서 개발된

것으로 역시 75%의 물을 배합해도 안정하고 끈적거림이 작은 크림, 로숀을 제조할 수 있다. 또한 종래의 W/O형 로숀보다도 지속성을 높일 수 있다. 그림13에 발수지속성을 나타낸다.

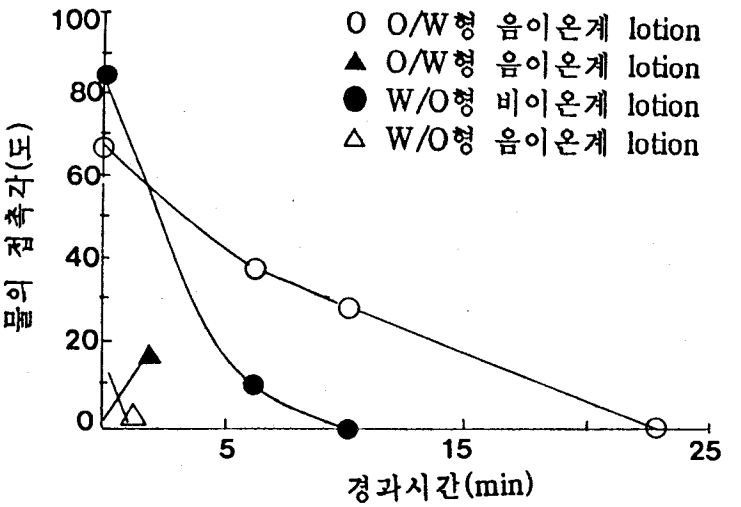


그림 13. 각종 lotion이 도포된 여과지의 발수지속성

4-3-3. 자극완화능을 갖는 실리콘

자극완화능을 갖는 원료로서는 베타인계의 계면활성제가 알려져 있지만 폴리에테르변성 실리콘에서도 동일한 효과가 있는것이 발표되었다. 그림14는 토끼의 눈에 여러가지 계면활성제를 투여하고 비세정상태에서 자극저하효과를 트레이스법에 의해 관찰한 것이다. 또한 그림15는 1% 라우르황산나트륨용액에 각종 폴리에테르변성 실리콘을 첨가한 조정액의 자극성테스트의 결과이다.

양테스트에서 음이온계면활성제의 자극을 현저히 완화시킬 수 있어 금후 보디샴푸 등의 피부세정제의 자극완화제로서 유용하다고 생각된다.

4-3-4. 세정능력을 갖는 실리콘

최근 메이크업제품은 감촉향상 및 화장지워짐방지의 목적으로 사용되고 있고 금후는 피부의 방어라는 관점에서 실리콘이 사용될 것으로 전망된다. 따라서 새로운 타입의 세안제가

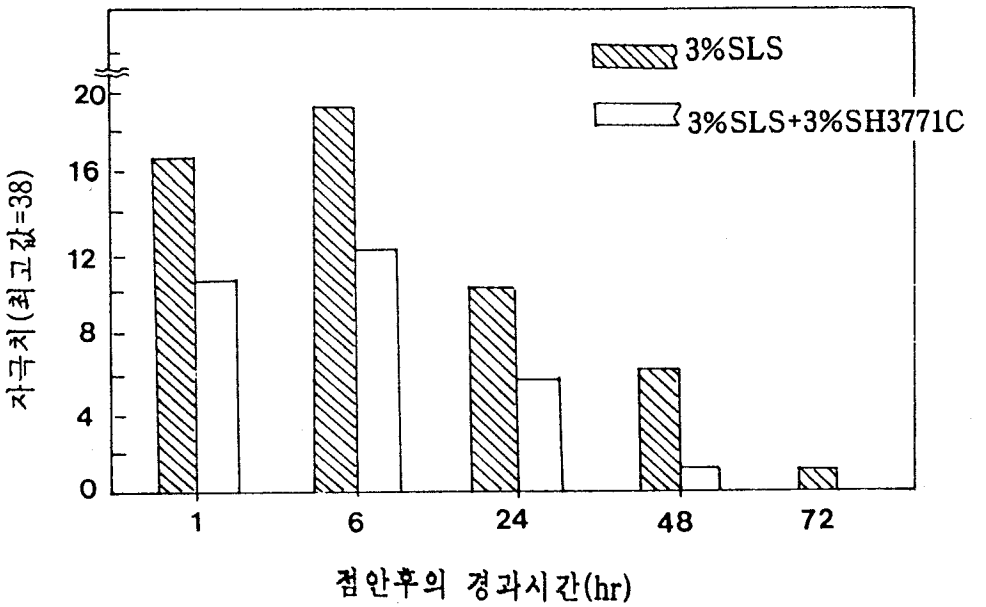


그림 14. Polyether변성 silicone의 안점막자극저감효과

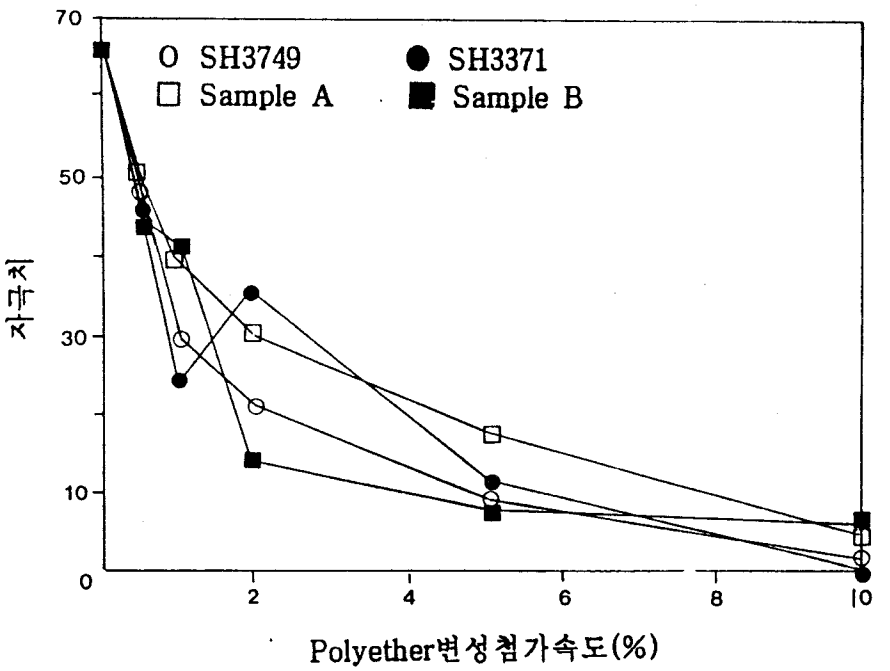


그림 15. 1%SLS수용액에 대한 각종 Polyether변성 silicone의 피부자극저감효과

필요하다. 고분자실리콘은 유화시키기 어려우므로 충분한 세정효과를 얻기 위해서는 실리콘을 용해하면서 피부자극이 없는 재료가 필요하다. 환상실리콘은 세안용에 적합한 용제라고 생각된다.

최근, 탄성을 갖는 실리콘구상분체가 개발되었지만 이는 종래의 분체와 비교하여 흡유량이 높고, 구상탄성체이기 때문에 세안작용시 자극이 없고 윤활성의 향상과 더불어 점접촉으로부터 면접촉으로 되어 세정효과가 높아진다. 표15에 이들의 흡유량을 나타낸다.

표 15. **强性球狀** Silicone분체의 **吸油量**(g/100g)

	환 상 Silicone	유 동 Paraffin	Triglyceride	Isocetyl alcohol	Water
트레필E500	365	72	115	83	65
트레필E501	383	55	90	66	-
TiO_2	40	38	35	27	30
Talc	76	60	69	55	68
Mica	75	45	68	57	55
Nylon	60	54	52	53	66
Kaolin	39	39	63	32	29
Cefisite	63	63	70	49	35

4-3-5. 자외선 흡수능을 갖는 실리콘

자외선의 방어는 금후의 스킨케어제품의 필수기능이므로 자외선흡수제 및 자외선산란제의 개발과 더불어, 이들 방어제를 피부상에 오래동안 잔존시키는 것도 중요하다. 여기에는 규산류와 실리콘의 공중합체인것이 고려되고 있고, 최대흡수영역은 피부에 있어서 가장 해가있는 UV-B영역의 파장이다. 폴리머골격에 자외선흡수제가 부가된 구조이기때문에 혼합계와 비교하여 피부에의 분산이 균일하게될 가능성이 있다. 독성, 자극성은 불확실하지만 골격자체는 피부에 불활성이므로 금후의 전개가 기대된다.

4-4. 메이크업용 실리콘

메이크업용 실리콘의 사용방법은 크게 두가지로 대별된다. 하나는 제품에의 직접배합이

고, 또 하나는 제품에 사용하는 분체의 표면처리이다. 일반적으로 실리콘을 메이크업제품에 적용하는 이유는 ① 퍼짐성이 좋다 ② 매끄러운 사용감이 있다 ③ 艶을 낸다 ④ 발수성이 있다 ⑤ 끈적거림이 적다 ⑥ 산뜻한 감을 낸다 등의 효과를 기대하기 때문이다. 메이크업용으로서는 저점도~중점도의 디메틸실리콘오일이 주로 사용되고 있다. 저점도오일은 끈적거림을 억제하고 산뜻한 감촉을 내는 효과가 강하고, 중점도는 발수효과가 강하다. 기타의 사용법으로는 저점도의 휘발성오일을 사용하여 메이크업제품의 중요한 포인트인 화장지워짐방지나 안료의 젖음성을 좋게하는 방법이 제안되고 있다.

반대로 상당히 고점도로 물방울상의 디메틸실리콘오일을 사용하여 내수성, 내유성을 향상시킨다거나, 이를 상당히 고점도로한 연질고무상의 실리콘을 사용하여 화장지워짐방지, 내수성, 내한성, 내유성 등의 효과를 내는것이 제안되고 있다.

이 실리콘오일은 분체의 발수처리제로서도 사용하고 있다. 그중에서 저점도와 중점도오일을 병용해서 효과를 높이는 방법이나, 고점도로 물방울상의 오일로 처리하여 화장지워짐을 방지하고, 촉촉한감을 내는방법, 나아가서는 연질고무상의 고점도 실리콘을 사용하여 그 효과를 향상시키는 방법이 제안되고 있다.

메이크업제품에 환상실리콘오일도 사용되는데 휘발성이 있기때문에 제품에 배합하면, 도포후 휘산하여 청량감을 주고, 화장지워짐을 방지하는 효과가 있다. 또한 충전조제로 사용하면 용기에의 충전을 용이하게 하므로 충전후 휘발시키는 방법도 사용된다.

PMHS는 메이크업용 분체의 표면에 친수성의 히드록시기를 많이 갖고있어 다른 유분과 배합이 곤란한 것을 해결하는데 사용된다. 즉, 히드록시기와 Si-H기를 반응시켜 분체표면을 실리콘으로 피복시켜 소수화하여 배합을 용이하게 하는 것이다. 이러한 표면처리를 하는 경우 Si-H기 일부를 남겨 다른 원료와 반응시키는 방법도 제안되고 있다.

또한 안정한 유화를 위하여 폴리에테르변성 실리콘오일을 유화제로서 사용하는방법, 고점도실리콘이나 실리콘레진을 사용하여 발수성, 내유성을 개선하는방법 등이 제안되고 있다. 실리콘레진은 3,4관능성이기 때문에 망목구조를하고 있어 쇄상구조의 오일보다 구조유지성이 높아 내수, 내유성이 강해지고 단단한 피막을 만들기때문에 끈적거림도 적다. 단지 휘발성 실리콘오일이나 다른 안정성이 높은 휘발성용제에 용해해서 사용하는것이 효과적이다.

기타 오일과 고무의 중간상, 즉 겔상실리콘을 사용해서 사용감이나 경시안정성을 향상시

키는방법, 실리콘고무나 레진을 분쇄한 분말상이나, 실리콘구상분말 등을 화장품용 분체로서 사용하기도 한다.

5. 맺음말

화장품원료로서의 실리콘은 지금까지는 단지 첨가제로서 사용되어 왔으나 이제 본격적으로 실리콘이 갖는 특성을 충분히 살리는 제품개발이 시작되고 있다. 이에따라 화장품원료로서 기능면에서 가장 적합한 물성을 갖는 실리콘의 분자설계가 되어야만 한다.

화장품개발은 점점 제품별로 특성이나 기능을 확실히 살리는 방향으로 가고 있으므로 향후 여러가지 특성이 우수한 실리콘화합물이 큰 역할을 담당하리라고 본다.

앞으로의 과제로는 기존 실리콘의 순도향상, 분자량분포조정, 변성기함유량, 변성기길이, 변성부위 등의 적정화가 검토되어야 하고, 이들을 폭넓게 사용하기 위해서 유화방법이나 겔화방법등의 기술적인면도 검토되어야 한다. 신규재료를 개발할 경우 기존의 실리콘이 갖고 있는 특징을 잘 살리면서 피막형성능, 보습효과 등의 새로운 기능을 제고함과 아울러 인체에대한 안정성과 환경안정성을 최우선적으로 고려해야만 하겠다.