

화장품에서의 올레오겔 이용

조완구[†]

[†]전주대학교 대체의학대학 기초의과학과
(2013년 1월 24일 접수; 2013년 3월 20일 수정; 2013년 3월 22일 채택)

The Utilization of Oleogels for Cosmetics

Wan-Goo Cho[†]

[†]College of Alternative Medicine, Jeonju University,
45 Baengma-gil, Wansan-gu, Jeonju, Jeonbuk, 560-759, Korea
(Received January 24, 2013 ; Revised March 20, 2013 ; Accepted March 22, 2013)

요약 : 올레오겔은 친유성의 액체와 고체의 혼합물로 정의할 수 있다. 고상의 지질 물질(올레오겔 형성제)은 10 wt.% 미만의 농도로 네트워크 형성에 의해 오일을 함유할 수 있다. 올레오겔 형성제는 자발적 회합계와 결정화 입자계의 두 가지 그룹으로 나눌 수 있다. 본 연구에서는 다양한 올레오겔 형성제를 이용한 올레오겔 형성에 관한 최근 연구 결과를 살펴보고자 한다. 지질 네트워크 형성의 기본적인 양상을 올레오겔을 기본으로 한 결정화 입자와 관련하여 논의하고자 한다. 또한 올레오겔의 화장품에의 응용 사례에 대해 기술하고자 한다.

주제어 : 올레오겔, 지질, 분자 집합체, 결정, 자기집합체

Abstract : Oleogels may be defined as lipophilic liquid and solid mixtures. The solid lipid materials (oleogelators) with less than 10 wt.% can entrap bulk liquid oil by ways of the formation of network of oleogelators in the bulk oil. The oelogelators can be grouped into two: self-assembly system and crystal particles system. This article reviewed recent work on the formation of oleogels using various types of oleogelators. The fundamental aspects of the formation of lipid network are discussed with a special emphasis on crystal particle based oleogels. The potential applications of oleogels for cosmetics are also described.

Keywords : oleogels, lipid, molecular assembly, crystal, self assembly

1. 서론

화장품과 식품 등에 사용되는 지질의 물리적인 상태와 기능은 높은 융점을 갖는 지질 종류의 조

성에 기인된다. 이들 지질은 화장품과 식품의 질감을 결정하는데 매우 중요한 역할을 한다. 특히 화장품의 다양한 품목 중에서 립스틱은 왁스와 오일 타입이 주류를 이루고 있으며 오일 상에 분산되어 있는 왁스들의 구조에 따라 사용성에서 큰 차이를 보인다. 또한 에멀전 제품의 지방알코올과 지방산 결정, 클렌징 제품의 지방산과 지방

[†]주저자 (E-mail: wgcho@jj.ac.kr)

산 금속 비누의 결정도 제품의 점도, 사용감 및 안정성에 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있다 [1,2].

오일을 구조화 시키는 대안의 하나로 올레오겔의 연구가 최근 폭 넓게 진행되고 있으며 이는 향후 에멀전 제품은 물론 왁스와 오일을 기본으로 한 제품에도 널리 이용될 수 있다[1,2].

오일상을 겔화 시키는 기작은 두 과정으로 설명되는데 하나는 고체상 등을 분산시키는 방법이며 또 다른 하나는 자발적 회합에 의한 과정이다. 이들 과정들은 모두 Figure 1과 같이 오일상을 3차원 네트워크 구조로 구조화 시키는 요소가 제공된다. 구조를 결정하는 요소의 크기와 형태 그리고 상호작용은 최종 제품의 성질과 구조를 결정하는데 매우 큰 역할을 한다.

2. 올레오겔의 종류

올레오겔 형성제는 벌크 오일에 포접되어 있는 낮은 농도의 지질 물질로서 자기 집합계 (self-assembly system)와 결정화 입자계(crystal particles system)로 나눌 수 있다. Figure 2와 같이 전자는 오일 속에서 올레오겔 형성제의 분자 수준 집합체이며 후자는 오일 속에서 결정의 성장 또는 핵화 과정으로 생기는 결정 입자를 의미한다. Table 1에 두 가지 타입의 지질 유래의 올레오겔 형성제를 나타냈다.

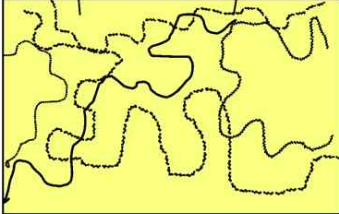
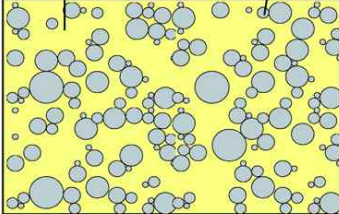
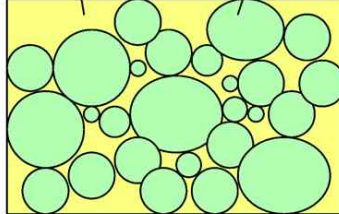
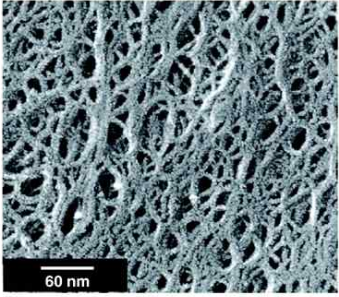
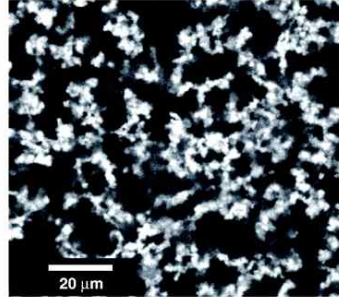
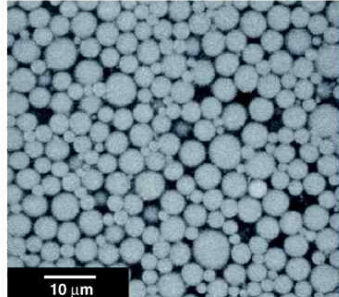
Network	Suspension	Emulsion
<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> liquid solid </div> 	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> liquid solid </div> 	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> liquid A liquid B </div> 
 <p>SEM image of a concentrated schizophyllan polysaccharide network.</p>	 <p>CSLM image of a dispersion of protein aggregates in a amylopectin-rich continuous phase.</p>	 <p>CSLM image of mayonnaise.</p>

Fig. 1. Illustration of the structuring concepts[taken from ref. 2].

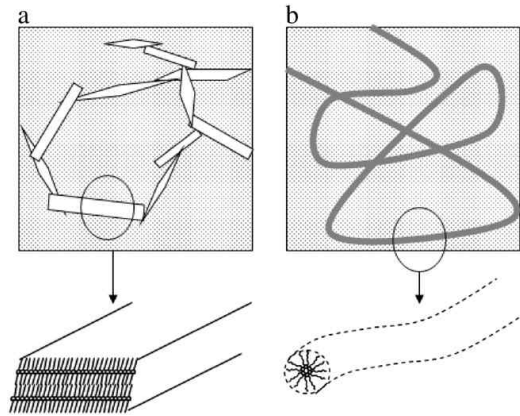


Fig. 2. Network of organogelators, (a) solid particles and (b) molecular assembly[taken from ref. 1].

Table 1. Classification of lipid based oleogelators(taken from ref. 2)

Gelation behavior	Examples
Self-assembly	Sorbitan monostearate Ceramides Monoacylglycerols Phytosterol+oryzanol
Crystal particles	Fatty acids Derivativated fatty acids Fatty alcohols Fatty acids+fatty alcohols Wax esters Dicarboxylic acids High-melting triacylglycerols Lecithin+sorbitan tristearate Carnauba wax Rice bran wax

3. 자기 회합계(self-assembly system)로 형성된 올레오겔

3.1. 소르비탄모노스테아레이트(Sorbitan monostearate, SMS)

친유성 계면활성제인 SMS는 카놀라유, 올리브

유 등 여러 가지 식물유를 포함한 친유성 용매 속에서 올레오겔을 형성한다. Span 60으로 알려져 있는 SMS는 HLB가 4.7 정도이며 w/o 타입 에멀전의 유화제로 사용된다. Murdan 등은 SMS가 겔화 온도에서 토로이탈(toroidal) 형태의 역상 베시클을 자발적으로 형성하고 냉각이 진행됨에 따라 토로이탈 형태에서 구상의 작고 오목한 원통형의 소관 구조(tubule)로 전환된다고 보고하였다[3]. 일단 소관 형태가 형성되면 소관 형태는 서로 회합하여 3차원적인 네트워크 구조를 형성하여 용매의 이동을 저지하게 된다. SMS 겔은 투명하며 열역학적으로 가역적이며 실온에서 여러 주 동안 안정하다. SMS는 10 % 내외의 임계농도에서 겔을 형성하며 40 °C에서 녹는다. SMS 겔에 친수성의 Tween 20(폴리소르베이트 20)이 첨가되면 안정성이 향상되며 이때 구조는 소관 구조에서 별 모양의 소관 집합체를 형성하는 것으로 알려져 있다[3,4]

소르비탄모노팔미테이트(SMP)는 친유성 용매 속에서 역시 투명하며 열역학적으로 가역적인 구상 형태의 소관 구조를 형성한다. 이때 소량의 소르비탄모노에스테르가 첨가되면 클러스터의 소관 형태에서 관의 길이가 긴 형태를 갖게 된다. SMS와 SMP는 모두 약물 전달의 제형으로 사용될 수 있다[5].

3.2. 세라미드(Ceramide)

Rogers 등은 식품 등급의 세라미드를 이용하여 카놀라 오일에 2 % 농도로 투명한 올레오겔을 얻었으며 달걀에서 유도된 스피고리피드 7 %로 반투명한 겔을 얻을 수 있음을 보고하였으며 이때 구조는 라멜라의 이중막의 층상 구조를 보였다[6].

3.3. 모노아실글리세롤(monoacylglycerol, MAG)

MAG는 친유성의 지질 유화제로 식품 및 화장품에 널리 사용되고 있다. Figure 3과 같이 다양한 지질의 형태를 도식적으로 표현할 수 있다[2]. MAG는 일정량의 물이 있는 상태에서 가열하면 올레오겔을 형성하는데 주로 식품에서 지방을 잘 퍼지도록 하는 제품에 응용되고 있다. MAG 수용액은 우선 크라프트 점 이상의 온도에서 가열함에 따라 액정 상으로 전환된다[7].

MAG의 수용액상에서의 결정화는 형태학적으로 액정(L_a) 상에서 a-겔을 거쳐 올레오겔이 되는데 올레오겔은 판상의 b-겔 결정을 형성하게

된다. 올레오겔 형성은 두 가지 단계로 설명할 수 있는데 우선 MAG 핵이 형성된 후에 빠른 결정화가 이루어진 다음 두 번째로 결정이 이중막 형태로 중첩되어 네트워크 형태를 이루는 것으로 알려져 있다[7,8].

겔 상으로의 변환은 느린 과정으로 진행되며 열적, 기계적 그리고 화학적 작용에 의해 영향을 받는다. 적절한 겔을 형성시키기 위해서는 비이온 또는 이온성 계면활성제 및 염의 농도와 pH 등을 주의 깊게 조절해야한다. 추가로 첨가되는 계면활성제는 겔 형성점을 변화시킬 수 있으며 첨가된 단백질과 라멜라 이중층 사이의 정전기적인 인력은 α -겔 상태를 안정화 시킬 수 있다[9]. α -겔과 코아겔은 서로 다른 기능을 보이는데 특히 기포와 경도에 서로 다른 영향을 발휘한다. 높은 경도를 보이는 코아겔은 견고한 제품에 응용되며 α -겔은 기포가 혼입되는 제품인 무스 및 냉동식품 등에 응용된다[9].

지방 결정 구조는 보관 중에도 다양한 변화가 수반될 수 있는 특성을 가지고 있다. Ojijo 등은 MAG-올리브오일 네트워크 겔의 다양한 제조과정에서의 물리적인 특성과 25 °C 보관에서의 구

조 변화를 보고하였다. 막대 모양의 집합체의 결정 강도는 보관 시간에 따라 증가하며 코아겔의 용점은 낮아지며 이는 미세 구조의 크기가 감소함에 기인된다고 보고하였다[10].

테트라데칸-물-모노올레인의 3성분 분계도에서 MAG는 리오토로픽(lyotropic) 또는 서모트로픽(thermotropic)한 복잡성을 보이고 있는데 Batte 등은 다양한 온도 조건에서 MAG 겔의 서로 다른 형태학적 특성을 확인하였다[11-13].

3.4. 피토스테롤 + g-오리자놀

g-오리자놀과 시토스테롤은 미강유 등의 식물류에 포함되어 있다. g-오리자놀과 시토스테롤은 식물성 오일의 겔 형성제로 널리 알려져 있으며 투명한 겔을 형성한다. 더욱이 시토스테롤은 디하이드로콜레스테롤, 콜레스테롤 그리고 시그마스테롤 등의 다른 스테롤로 대체하여도 겔 형성 능력을 보인다. 다른 겔화제와는 달리 피토스테롤과 g-오리자놀은 용융하여 냉각 여부와 관계없이 즉시 겔을 형성한다.

최근 g-오리자놀과 시토스테롤의 식물성 오일에서의 겔 형성 구조에 대해 깊은 연구가 있었으

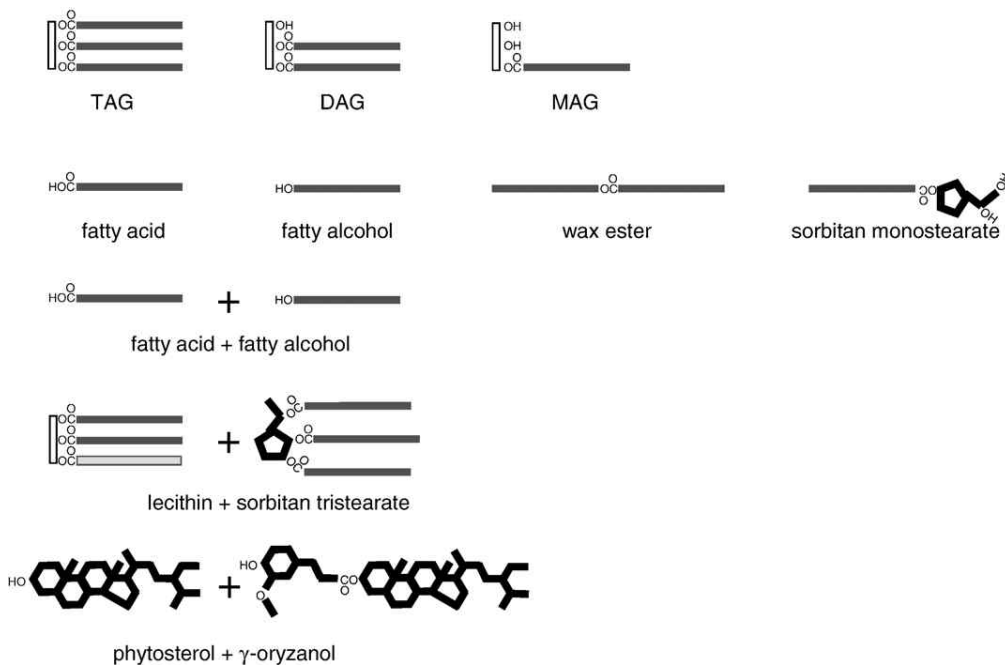


Fig. 3. Schematic representation of a number of structurants for TAG oil phases (not to scale, taken from ref. 2).

며 분자적 측면에서 γ -오리자놀과 시토스테롤은 매우 용이하게 구조를 형성할 수 있음이 보고되었다[14]. Figure 4에 농도별 함량에 따른 겔의 형상을 나타냈으며 γ -오리자놀의 함량이 증가할수록 투명성이 증가함을 보고하였다[15].



Fig. 4. Mixtures of 8% β -sitosterol+ γ -oryzanol in sunflower oil in various sterol(ester) ratios. The β -sitosterol: γ -oryzanol ratio from left to right: 100:0; 80:20; 60:40; 40:60; 20:80; 0:100. Both single sterol(ester) systems in sunflower oil are liquid, the binary sterol(ester) systems in sunflower oil are gelled. The firm gelled samples were scooped near to the cap, leaving a distinct fracture pattern (taken from ref 15).

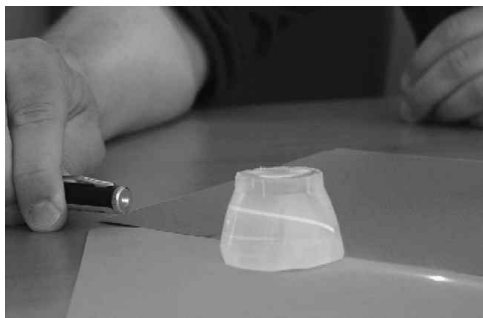


Fig. 5. An He-Ne laser beam shining through a transparent β -sitosterol+ γ -oryzanol organogel. The gel has been taken out of its container and is quite firm and self-supporting(taken from ref. 2).

Figure 5와 같이 β -시토스테롤과 γ -오리자놀 겔은 투명한데 이는 겔의 구조 형태가 가시광선의 파장보다 작음을 의미한다. 오일과 계면활성제 혼합체는 견고한 겔을 형성하기 위해서는 강력한 기계적인 교반이 필요하기도하다. 이는 구조가 구형이기보다는 얇은 섬유상 구조를 가지며 이와 같은 구조는 콜레스테롤을 함유하는 많은 올레오겔에서도 관찰된다[2].

3.5. 레시틴 + 솔비탄 트리스테아레이트(STS)

STS는 TAG(Triacylglycerol)와 유사한 분자구조를 가지며 Figure 6과 같이 글리세롤 구조가 소르비탄 구조로 대체되었다고 할 수 있다. TAG 속에서 STS는 약 40 °C에서 녹아 규칙적으로 정형화된 결정을 형성한다. TAG에 STS와 레시틴을 40:60 또는 60:40의 비율로 첨가하면 미세한 침상 모양의 결정을 형성하는데 X-ray 회절 관찰에 의하면 레시틴은 결정 구조에 영향을 주지 않는 것으로 확인되었다[2]. 유변학적인 관찰에 의하면 Figure 6과 같이 레시틴은 결정 구조 간에 약한 인력을 형성하는데 도움을 주지만 STS 결정은 보존 되는 것으로 보고되었다[16]. 이들 혼합물은 4 % 농도에서 겔을 형성하며 겔은 전 단력에 민감하고 20 °C 이상에서는 붕괴되지만 다른 올레오겔처럼 열적 변화에 대해 가역적 현상을 보인다.

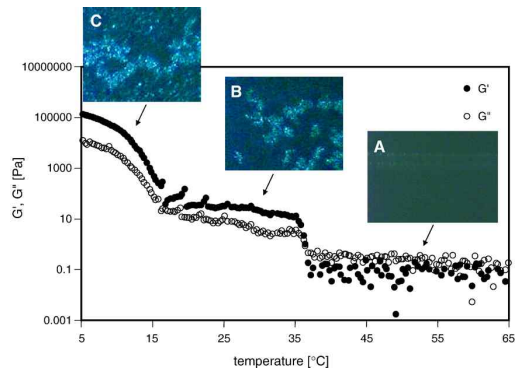


Fig. 6. Rheological profile of 50:50 STS:lecithin mixture, 12% in oil. Polarised light micrographs A: mixture at 60 °C, B: after cooling to 30 °C, C: after cooling at 5 °C (the total image width is 460mm, taken from ref. 2).

3.6. 미립자 실리카

오일 중에 분산된 입자가 그물 구조의 네트워크를 형성하면 겔이 형성된다. 입자간의 결합은 수소결합이 주된 결합이고 실리카 등과 같이 표면에 하이드록실기를 많이 보유한 분체가 사용된다.

미립자 실리카의 대표적 상품은 Aerosil[®]이며 미립자 실리카를 오일 중에 고분산 시키면 표면의 실라놀기의 수소결합에 의해 실 모양으로 재응집하여 겔을 형성하게 된다. 이때 이를 교반하면 네트워크 구조가 파괴되어 겔이 풀리고 다시 정지하면 겔을 형성하게 된다. 미립자 실리카는 다양한 오일에서 겔을 형성한다. 그러나 실리카 표면이 친수성을 띠게 되면 비극성 오일에 분산되기 어려우며 반대로 극성이 높은 오일에는 분산이 쉬우나 수소결합에 의해 입자 간 회합력이 낮아져 겔이 약해진다.

미립자 실리카 겔은 장기간 보존하면 회합 상태가 망상구조로부터 붕괴되어 응집이 일어나고 오일이 분리되는 단점이 있다. 따라서 표면을 친유처리 한 미립자 실리카를 이용하면 이와 같은 문제점을 개선할 수 있다. 미립자 실리카는 오일 겔화제, 증점제, 안료의 분산성이 높아 립스틱, 네일 에나멜, 화운데이션 등에 널리 사용될 수 있다.

3.7. 유기변성 점토 광물

유기변성 점토 광물은 수용액상에서의 겔화제인 핵도라이트, 몬모릴로나이트, 등의 스펙타이트류를 알킬암모늄염으로 이온 교환하여 오일에서의 분산성을 향상시킨 원료이다. 겔 형성 기작은 입자 간의 수소결합 유래의 Card-House 구조형성에 의한 것으로 생각된다. 미립자 실리카의 경우와 같이 오일에서의 겔 형성은 에스테르 등의 중간 정도 또는 고극성의 오일에서의 겔화는 벤질디메틸스테아릴아릴암모늄에 의해 변성되고 실

리콘, 파라핀 등의 중간 또는 낮은 극성의 오일의 겔화는 디메틸디스테아릴암모늄 변성으로 가능하다. 더욱 다양한 오일에서의 겔화를 위해 알킬암모늄 처리 후 고급알코올 등의 처리가 보고되어 있다[17]. 미립자 실리카의 경우는 구상의 미립자가 실 모양으로 연결되어 겔을 형성하는데 반해 점토광물의 경우는 골격이 판상의 점토광물 자체가 미립자 실리카보다 안정성이 높은 겔을 형성한다.

3.8. 덱스트린 지방산에스테르

저분자 겔화제나 미립자 겔화제에 의한 겔 형성은 분산성과 고차구조를 형성하기 용이해야 되어 특정의 오일에서 겔을 형성하는 반면에 고급 지방산에스테르화 되어 친유화된 수용성 올리고머나 고분자는 지방산의 종류 및 에스테르화 비율의 조정으로 겔화되는 오일의 종류가 광범위해진다. 수용성 올리고머나 고분자는 전분, 덱스트린, 이눌린 등이 가능하며 현재 화장품용 오일 겔화제의 주류를 이루고 있다.

덱스트린지방산에스테르는 전분 유래의 덱스트린과 고급 지방산의 에스테르이다. Table 2와 같이 2% 이상을 첨가하면 용이하게 겔의 형성이 가능하다. 또한 이렇게 형성은 겔은 견고하고 투명하며 끈적임이 적고 피부 밀착성이 우수하다. 투명한 겔은 팔레트나 페이스트 타입의 립글로스, 스킨케어 제품 등에 광범위하게 사용할 수 있다.

자당 분자가 가진 8개의 하이드록실기를 지방산으로 에스테르화한 자당지방산에스테르는 에스테르화 정도에 따라 HLB 조정이 가능하며 피부에 자극성이 낮아 유화제 및 겔화제로 사용될 수 있다.

치커리, 아스파라거스 등에 함유되어 있는 수용성 올리고당의 에스테르를 고급지방산으로 에스테르화하여 실리콘, 탄화수소, 에스테르, 트리글리세라이드 등 다양한 오일 5-20 % 정도의

Table 2. Gelling Effects of Dextrin Fatty Acid Ester

용매	용해성	겔화 농도(실온)	겔의 투명성
유동파라핀	100 °C 투명 용해	2 % 이상	투명
올레인산	100 °C 투명 용해	2 % 이상	현탁 투명
MOD	90 °C 투명 용해	3 % 이상	현탁 투명
부틸아세테이트	90 °C 투명 용해	6 % 이상	백탁
스쿠알란	100 °C 투명 용해	3 % 이상	백탁
피마자유	110 °C 투명 용해	10 % 이상	백탁

농도에서 겔화가 가능하며 특히 휘발성 실리콘을 강력하게 겔화하여 액상 화운데이션 제조 등에 사용이 유력하다.

3.9. 변성 실리콘폴리머

디메틸폴리실록산이나 메틸페닐폴리실록산 등의 실리콘 오일은 감축이 좋고 피부 안전성이 높아 화장품에 범용적으로 사용되고 있다. 고급지방산으로 에스테르화된 올리고머나 고분자는 실리콘 오일의 겔화가 가능하며 투명성이 높으나 보다 안정성이 높은 겔을 형성하기 위해서는 변성 실리콘의 활용이 필요하다. 종류로서는 오일 팽윤성의 실리콘 엘라스토머(가교형)를 이용하거나 디메틸실리콘을 수소결합성을 가진 관능기로 치환하는 것이 필요하다.

가교형 실리콘 수지를 실리콘오일(디메틸폴리실록산)에 팽윤시킨 겔상 조성물이 다양하게 상품화되어 있다.

디메틸폴리실록산 양 말단에 발린 유도체, 이소로이신 유도체, 아스파틸페닐알라닌유도체로 변성한 디메틸폴리실록산은 환상실리콘을 투명하게 안정화할 수 있다는 보고가 있다[18]. n=80 정도의 디메틸폴리실록산 골격은 친용매적인 성질을 나타내고 아미노산유도체가 겔화 작용을 하게 된다.

4. 결정화 입자로 제조된 올레오겔

4.1. 지방산

지방산, 특히 지방산 금속염은 오일 상을 구조화 시키는 초기의 연구 대상으로 Tamura 등은 인체 용품에서의 금속비누의 구조에 대해 연구하였다[19]. 또한 Elliger는 12-하이드록시스테아린산과 땅콩버터 혼합물의 구조를 연구하였는데 이는 현재에도 연구 대상이 되고 있다[20].

Table 3에 다양한 지방산의 관용명을 정리하였는데 현재에도 많은 지방산이 화장품, 식품의 원료로 사용되고 있다.

Gandolfo 등은 5 °C에서 2 % 이상을 함유한 다양한 지방산의 해바라기 오일에서의 겔 형성 정도를 실험하였다[21]. 투명 겔은 0.5~1 % 12-하이드록시스테아린산을 이용하여 카놀라 오일에서 형성됨이 확인되었고 현미경으로 판상의 소섬유 형태의 결정형성이 확인되었다[22]. 12-하이드록시스테아린산은 매우 효과적인 오일 겔 화제이다. 또한 경화피마자유를 검화하여 얻을 수 있는 하이드록시지방산으로 유동파라핀 등의 비극성 오일과 함께 가열 교반 냉각하면 투명한 겔이 형성된다. 립글로스, 투명립스틱 등의 메이크업에 이용되는 대표적 겔화제이다.

Table 3. Trivial names for relevant fatty (di)acids. Names for alcohols or other functional groups can easily be derived from this table(taken from ref. 2)

Trivial name	Carbon number and unsaturation	Systematic name
Lauric acid	C12:0	Dodecanoic acid
Myristic acid	C14:0	Tetradecanoic acid
Palmitic acid	C16:0	Hexadecanoic acid
Stearic acid	C18:0	Octadecanoic acid
Arachidic acid	C20:0	Eicosanoic acid
Behenic acid	C22:0	Docosanoic acid
Hydroxystearic acid	C18:0-OH	12-hydroxyoctadecanoic acid
Ricinelaic acid	C18:1t-OH	12-hydroxy-9-transoctadecenoic acid
Ricinoleic acid	C18:1c-OH	12-hydroxy-9-cisooctadecenoic acid
Adipic acid	C6-diacid	Hexanedioic acid
Suberic acid	C8-diacid	Octanedioic acid
Sebacic acid	C10-diacid	Decanedioic acid

긴 사슬의 지방산 금속염도 비극성의 유동파라핀 등과 가열 교반 냉각하면 겔이 형성되며 금속의 종류로는 알루미늄, 아연과 지방산의 종류로는 스테아린산, 이소스테아린산, 카프린산 등이 겔화 정도가 높아 사용 빈도가 높다. 금속비누는 겔 형성 능과 함께 안료의 분산성을 높일 수 있다. 화장품 용도로서는 겔화제, 오일 점증제, 분체의 성형성 개선제 등으로 사용되며 아이새도우, 마스크라, 화운데이션, 크림 등에 사용이 가능하다. 금속 비누의 결점으로는 액상에 대한 용해성이 열악하여 100 °C 이상으로 가열이 필요하며 오일 등의 열화 가능성이 있다. 또한 시간 경과에 따른 오일의 분리 현상이 비교적 높다. 오일 분리 현상을 저지하기 위해서는 고급알코올, 지방산 아민 등의 극성이 있는 물질의 첨가 등이 보고되고 있다[23].

금속비누와 유사한 인산디알킬에스테르 다카금속염은 여러 종류의 오일에서 겔화 능력이 보고되었다[24]. Table 4와 같이 측쇄구조에 따라 겔화 오일 종류가 달라지는데 특히 비대칭 측쇄구조가 있으면 겔화 가능 오일의 종류가 많아진다. 여기서 알킬기 말단에 실록산가 있으면 실리콘 오일과 특이적 겔을 형성하고 또 t-부틸기를 도입하면 환상 실리콘 오일과 겔을 형성한다[25].

4.2. 지방알코올

Daniel과 Rajasekaran 등은 22~30 정도의 탄

소수의 지방알코올이 해바라기 오일을 겔화 시키는 능력을 시험하였다. 같은 탄소 수의 지방산에 비해 지방알코올의 겔 형성 능력은 저하되는 것으로 보고되었다[26].

Gandolfo 등은 5 °C에서 팔미탈, 스테아릴, 베헤닐 등의 지방알코올이 2 % 농도에서 해바라기 오일의 겔 형성을 확인하였으며 베헤닐 알코올의 올레오겔의 용점은 40~45 °C, 트리콘타놀은 55~60 °C 정도의 용점을 보였다. 지방산과 지방알코올의 혼합사용은 겔 형성에 상승효과를 보였으며 겔의 경도는 알코올의 농도가 증가함에 따라 상승하였다. 더욱이 팔미틴산을 제외하고는 지방알코올이 지방산에 비해 정도 상승효과가 컸다[26].

Table 5와 같이 투명한 겔 타입의 양초 제조에 관한 특허에서도 지방알코올의 이용사례를 찾아볼 수 있으며 특히 투명의 스틱 타입 화장품 개발에 응용이 가능할 수 있다[27].

4.3. 왁스 에스테르

Toro-Vazquez 등은 칸테리라 왁스의 홍화 오일에서의 겔화 정도를 보고 했는데 1 % 이상에서 겔을 형성함을 보고하였다[28]. 칸테리라 왁스는 탄소 사슬이 29~33 정도의 알칸기를 보유하고 있으며 화장품과 식품산업에서 다양하게 이용되고 있다. Figure 7에 홍화오일에서의 칸테리라 왁스의 농도별 투명도를 보여주고 있는데 3% 정

Table 4. Gelling Effects of Alkylphosphate

Structure	R	n	Squalane	Esters	Aromatic esters
1	benzyl	4	○	○	×
1	benzoyl	4	△	○	×
1	p-methoxycinnamoyl	4	×	○	○
2	benzyl	6	×	×	○
2	benzoyl	9	×	×	○

Table 5. Composition of Clear Gel Formulation for Use in Transparent Candles(from ref. 27).

Trade name	Chemical name	Concentration(wt.%)
Panalane™ H300E	Hydrogenated polyisobutene	85.0
Panalane™ L14E	Hydrogenated polyisobutene	6.7
Isostearyl alcohol	Isostearyl alcohol	5.5
GP-1 gelling agent	N-acyl glutamic acid diamide	0.4
Fragrance	Fragrance	2.0
Dye	Dye	0.4

도에서는 투명성을 유지하고 있다[28].

4.4. 디카르복실산

디카르복실산은 같은 길이의 지방산에 비해 겔화 정도가 강하다. 대표적인 디카르복실산으로는 아디프산, 수베르산, 세바식산 등이 있으며 식물성 오일에서 올레오겔 형성이 가능하다. 그러나 디카르복실산은 탄화수소에서는 겔을 형성하지 못하는 것으로 보고되었다[21].

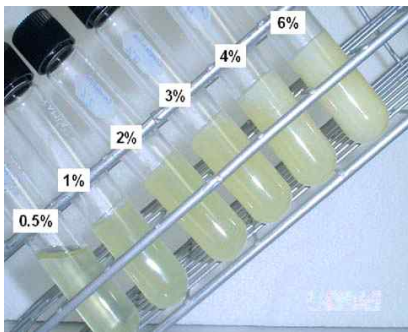


Fig. 7. Visual appearance of organogels developed at 25 °C as a function of Candelilla wax concentrations in safflower oil (taken from ref. 28).

4.5. 축쇄 그룹을 지닌 지방산

지방산 유도체는 지방산에 비해 적은 양으로 겔효과를 나타낸다. 예를 들면 12-하이드록시스테아린산(12-hydroxy-stearic acid, HSA)은 스테아린산에 비해 절반 정도의 양으로 동일한 경도를 형성시킬 수 있다[26].

리시노에라이딕산(12-hydroxy-9-transoctadecanoic acid, REA)은 0.5% 수준에서 농도, 온도, 그리고 오일상에서 수소 결합 유무에 따라 겔을 형성한다. REA-카놀라 오일은 0.5% 농도, 5 °C에서 약한 점성이 있는 겔을 형성하지만 1~5.0% 농도에서는 고상의 겔을 형성한다.

광학적으로 활성이 있는 12-D-하이드록시스테아린산은 다양한 오일에서 열역학적으로 가역적인 겔을 형성한다. 이때 적은 양의 레시틴을 첨가하면 올레오겔의 기계적인 강도가 현격하게 감소된다[29].

Figure 8에는 HSA의 실리콘 오일과 톨루엔에서의 결정 구조를 보여주는데 결정은 구형결정(spherulite)의 형태를 보이며 이는 각 겔의 냉각 속도에 따라 결정 크기가 현격하게 달라짐을 보

인다. Figure 8b,d는 냉각 속도를 빠르게 한 것으로 결정의 구조가 커짐을 보인다. 이는 Figure 9의 광학활성 현미경에서도 확연히 구분을 할 수가 있다.

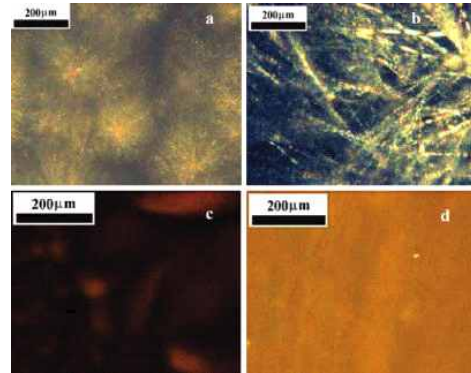


Fig. 8. Polarizing optical micrographs at 24 °C of 2 wt % 1 in (a, b) silicone oil and (c, d) toluene gels prepared by (a, c) fast-cooling and (b, d) slow-cooling protocols. Both silicone oil micrographs show spherulitic textures(taken from ref. 30).

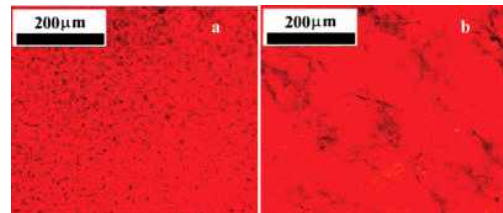


Fig. 9. Polarizing optical micrographs at 24 °C of gels of 0.42 wt % 6 in silicone oil prepared by (a) fast-cooling and (b) slow-cooling protocols. The images were taken with a full-wave plate (taken from ref. 30).

4.6. 고융점 트리글리세라이드(High-melting point fat, HM-fat)

Higaki 등은 고융점 및 저융점 지방의 혼합만으로 겔을 형성시킬 수 있으며 이때 고융점 지방의 함량은 4.0 wt.% 정도로 보고하였다. 이 이상의 함량은 결정을 형성하여 사용감에 영향을 준다[31-33].

HM-fat 결정의 형태와 크기는 b-fat 결정의 형성에 주요한 역할을 하며 구조적이고 형태학적인 결과를 다음과 같이 요약할 수 있다.

(1) FHR-B(fully hydrogenated rapeseed-behenic acid)의 코코아 버터에서의 결정은 미세 하면서 특징적인 다량의 결정을 형성시킨다. 이러한 결정은 급격한 냉각에서는 용이하게 형성되지만 서서히 냉각하는 경우에는 관찰되지 않는다.

(2) 이 특징적인 결정은 a-melt가 개입되어 b 형태로 변형된다.

(3) FHR-S(fully hydrogenated rapeseed-stearic acid)는 역시 a 형태에서 b 형태로 변형되지만 크기나 b 결정의 집합체가 FHR-B와는 아주 차이를 보인다.

(4) FHR-B/올리브 오일에서는 올레오겔의 거동을 보이지 않으며 결정 구조도 FHR-S와 유사하다. HM 지방의 형태학적 성질은 HM과 LM의 혼합에서 올레오겔에서 결정 구조에 결정적인 역할을 담당한다.

Figure 10에는 FHR-B/SFO에서 FHR-B의 함량에 따른 겔의 형상을 보여주고 있는데 FHR-B의 함량이 증가 될수록 결정 구조의 양이 증가됨을 보여주고 있다. 시험관을 기울려 겔의 유변학적인 모습을 보면 FHR-B 2.0 wt% 이상에서는 흐름성이 없는 견고한 겔을 형성함을 보여 준다.

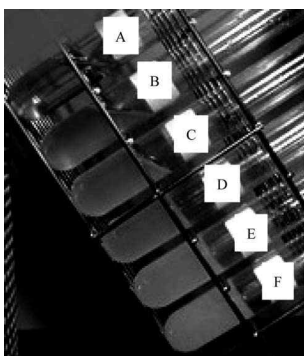


Fig. 10. Optical photographs of FHR-B/SFO fat mixture at different concentrations of FHR-B at 38 °C ($V_c=10$ °C/min, $T_c=20$ °C, and $T_f=38$ °C held for 60 min): (A) FHR-B (0 wt%), (B) FHR-B (1.0 wt%), (C) FHR-B (1.5 wt%), (D) FHR-B (2.0 wt%), (E) FHR-B (3.0 wt%), (F) FHR-B (4.0 wt%)(taken from ref. 33).

4.7. 지방산 + 지방알코올

Schaink 등은 다음과 같이 지방산과 지방알코올의 혼합 및 단독 결정 구조에 대해 보고하였다 [34]. 지방산과 지방알코올의 대표적인 결정구조는 Figure 11과 같이 스테아린산 단독으로는 판상 또는 헥사고냥 구조를 갖는다[Figure 11a]. 그러나 지방알코올이 30 % 정도 첨가되면 Figure 11b와 같이 깃털 모양으로 변하며 알코올이 증가하면서 Figure 11c,d의 침상으로 변한다. 또한 알코올 단독으로는 Figure 11c와 같이 마이카 상으로 변한다고 보고하고 있다.

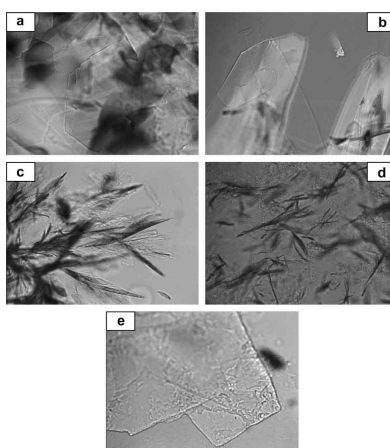


Fig. 11. Microscopy images of the crystals in oil + structurant systems for different stearic acid : stearyl alcohol ratios: 1:0 (a); 7:3 (b); 1:1 (c); 3:7 (d); 0:1 (e); the size of each image is 0.577 mm x 0.770 mm (taken from ref. 34).

4.8. 카나우바 왁스(Canaua wax, CRX)

CRX는 오래전부터 과일 등의 식용 코팅제로서 사용되어 왔다. 용점이 81-86 °C 정도의 고용점 왁스로서 립스틱 등에 사용되고 있다. 최근 Villalobos-Hernandez 등은 자외선 차단 제품에 CRX, 데실올레이트 및 안료를 매트릭스 구조화하여 사용하였을 경우 Figure 11과 같이 SPF에 높은 상승효과가 있음을 보고하고 있다[35].

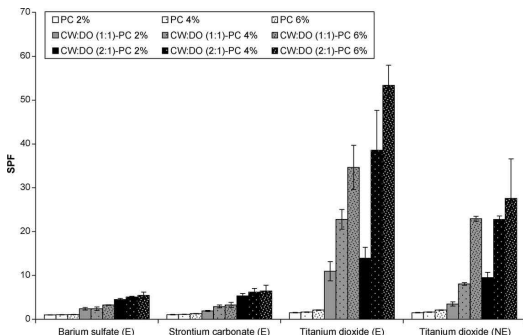


Fig. 11. Effect of pigment concentration, carnauba wax-decyl oleate ratio and manufacturing process on the sun protection factor (SPF). Key: CW, carnauba wax; DO, decyl oleate and PC, pigment concentration(from ref. 35).

4.9. 쌀겨 왁스(Rice Bran wax, RBX)

쌀겨 왁스는 쌀을 가공하는 과정에서 얻어지는 천연 왁스로 카나우바, 칸테리라 왁스와 함께 식품, 의약품 화장품 산업에 널리 사용되고 있다. 쌀겨 왁스는 카나우바 또는 칸테리라 왁스에 비해 다양한 식물성 오일과의 겔을 형성할 때 높은 융점을 보였으며 칸테리라 왁스 결정과는 달리 왁스 겔에서는 긴 바늘 모양 형태의 결정이 관찰된다[36].

5. 화장품에서의 응용

5.1. Water-in-Oil 에멀전의 지질 결정

오일이 연속상인 w/o 에멀전은 일반적으로 안정성에 있어서 F/T(freeze/thaw) 사이클에서 안정성이 취약한 것으로 알려져 있다. w/o 에멀전은 버터 또는 마가린과 같은 식품과 자외선 차단 화장품에 매우 중요한 제형으로 사용되며 대체적으로 이들 제품은 피커링 에멀전이라고 알려져 있는 지방 입자가 계면에 포진하고 있어 내상 입자들의 합일을 방지하는 것으로 알려져 있다[37]. 지방 입자들은 피커링이외에도 서로 네트워크 구조를 형성하여 에멀전을 안정화 시킨다[38-42].

분산상과 연속상의 결정화 순서는 에멀전이 네트워크 또는 피커링 형태로 안정화되어 있는가하는 것과 마찬가지로 에멀전의 F/T 안정성에 큰 영향을 미친다. Ghosh 등은 이와 같은 현상을 계면활성제와 분산상으로부터 연속상의 결정화를 분리하여 관찰 평가하였다[43]. Figure 13과 같이 CNO(coconut oil) 에멀전을 PgPr(polyglyceryl polyricinoleate)와 GMO(glyceryl monooleate)로 안정화하여 온도 변화에 따른 결정화 정도를 비교 평가하였다. Figure 13에서와 같이 PgPr를 사용한 에멀전(위쪽)은 냉각 과정에 따라 결정화가 진행되는 반면 GMO를 사용한 에멀전은 형태를 유지하고 있는 것을 관찰하였다. 이는 고체 형태의 GMO의 피커링 안정화를 확인할 수 있다.

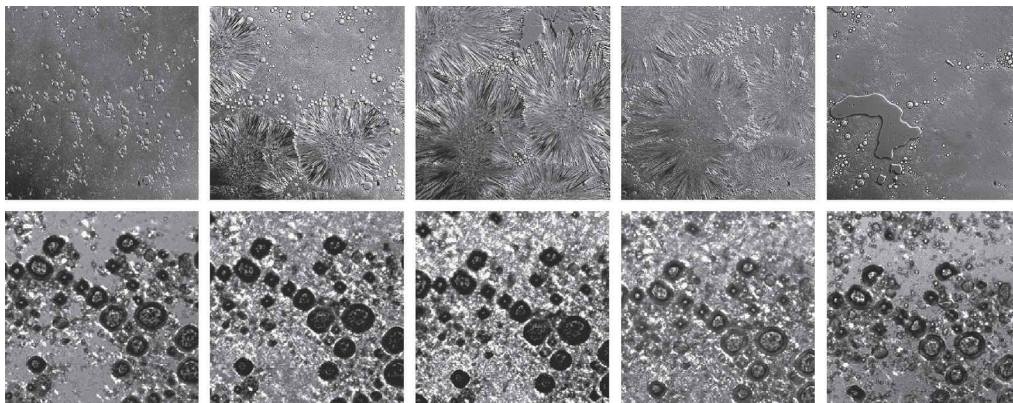


Fig. 13. Combined confocal and polarized light micrographs of CNO emulsions as a function of temperature. The top row shows an emulsion formed with PgPr as emulsifier whereas in the bottom row, GMO was used. Temperature was controlled via a temperature-controlled microscopy stage. Scale bar: 50 μm[43].

Initial (25°C) Cooling (5°C)
 Cooling (0°C) Heating (10°C)
 Thawed (25°C)

5.2. 립스틱에서의 올레오겔

5.2.1. 올레오겔의 내부구조

아미노산유도체 등의 저분자화합물의 겔화제와는 다르게 왁스 오일 겔은 학술적으로도 연구의 대상이 되는데 이는 분자계 전체가 광범위한 고차구조를 형성할 뿐만 아니라 왁스 결정들이 물리적으로 접합됨으로서 화학적인 해석의 대상으로서 매력력이 있다. 올레오겔의 경도를 조절하기 위해서는 경도 발현 기작 등이 중요한데 여기서는 퍼코레이션 모델을 적용하여 검토한 것을 소개하기로 한다[44].



Fig. 14. Card-house model.

오일 왁스의 구조는 수 mm 정도의 판상 결정이 카드-하우스 구조(Figure 14)로 석출된다.

한편, 아미노산 유도체 등의 저분자 화합물은 분자가 직경이 수십 nm 정도의 섬유상의 집합체를 형성하고 오일 전체로 확대되어 겔을 형성한다. 이와 같은 골격 구조와는 달리 올레오겔은 열성 변형이 용이한 성상으로 오일 분리가 용이할 수 있다.

5.2.2. 올레오겔의 경도차를 결정하는 요인

동일한 왁스라도 오일의 종류에 따라 경도가 현저한 차이를 보인다. 또한 상품화된 파라핀 왁스 중에도 분기상 구조의 탄화수소의 양에 따라 심한 경도 차이를 보인다. 이와 같이 겔의 경도를 생성하는 간단한 기작으로는 골격을 형성하는 결정의 석출량의 차이로 생각될 수 있다.

그러나 석출량이 같아도 결정의 조합 방법(고차 구조)이 다르면 경도도 달라진다. 이것은 Figure 15와 같이 구조를 퍼코레이션 모델로 단순화하면 쉽게 이해될 수 있다[44]. 예를 들면 겔에 하중이 가해지면 최고 약한 부분의 왁스 접합부가 파손이 되고 파손점이 임계값을 초과하게 되면 겔은 일거에 구조가 파괴된다. 이와 같은 임계값이 겔의 경도가 된다. 따라서 겔의 경도는 왁스 결정들의 접합 강도와 접합점의 수에 지배를 받게 된다.

실제로 올레오겔의 경도 차이는 이와 같은 인자의 복합적 발현으로 이해될 수 있다. 예를 들면 구조를 형성하는 왁스의 결정 석출량(기작 1)과 왁스 접합부의 강도(기작 2) 및 접합점의 수(기작 3)의 3 가지 관점으로 설명된다.

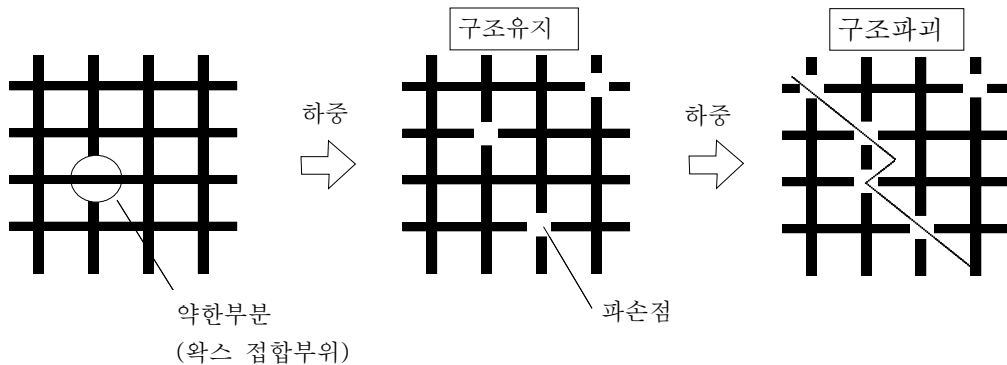


Fig. 15. Schematic diagram of the structure destruction by percolation model (taken from ref. 44).

5.2.3. 오일의 극성과 올레오겔의 경도

겔의 경도는 오일의 극성에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다[45]. 동일한 왁스를 사용하여도 오일의 종류가 달라지면 올레오겔의 경도는 현저하게 달라진다. Figure 16과 같이 n-파라핀(C=32)을 왁스로서 사용하여 극성 및 비극성 오일과 형성된 겔의 경도를 나타내었다. 극성 오일인 트리글리세라이드를 사용한 경우 액상 파라핀 오일을 사용한 경우에 비해 높은 경도를 보였다. 왁스량을 50 % 정도로 함량을 증가시키면 경도는 두 배 정도의 결과를 보여주고 있다.

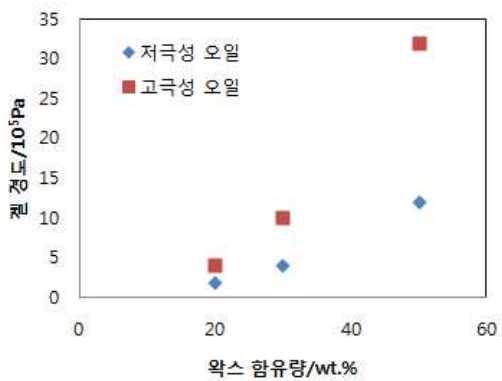


Fig. 16. Consistency of oleogel against concentration of wax(redrawn from ref 46).

왁스의 용해도는 실온에서 두 가지 오일에서 3 % 이하로 큰 차이를 보이지 않으며 석출 왁스량도 차이를 보이지 않는다. 또 X선 회절 분석 결과에서도 왁스의 결정화도도 큰 차이가 없다. 즉 기작 1은 이 경우 경도 발현의 주요인이 아니다.

겔 중의 왁스 결정량이 일정한 경우 기작 3은 결정 직경의 차이로 귀착된다. 작은 왁스로 석출되면 결정들의 접합점 수가 증가하게 된다. 상기 실험에서의 결정 크기는 고극성 오일에는 15 mm 정도의 판상 결정을 보이고 저 극성 오일에서는 10 mm 정도의 판상 결정이 석출되어 결정 접합점 수가 많은 고극성 쪽의 경도가 높아지는 것으로 설명할 수 있다.

올레오겔의 에탄올 중에서 교반하면 저극성 오일의 겔에서는 왁스가 쉽게 1장씩 떨어지지만 고극성 오일에서 생성된 겔은 잘 떨어지지 않는 경향을 보인다. 이는 기작 2의 접합점의 강도에서 차이가 있음을 시사한다. 전자현미경으로 결정의 표면을 분석하면 저극성 오일 겔의 표면은 매

끄러운데 반해 고극성 오일 겔의 표면은 다층으로 표면이 거침이 관찰된다. 이것은 고극성 오일에서 왁스 분자의 왁스 표면에서 확산이 느린 것으로 생각할 수 있다.

이상과 같이 오일 극성의 차이는 겔의 경도 차이와 석출 결정의 크기(기작 2)와 표면의 거침(기작 3)으로 설명이 가능하다.

5.2.4. 오일의 점도와 올레오겔의 경도

극성과 함께 오일의 점도도 겔의 경도에 영향을 미치는 중요한 요소 중의 하나이다. 폴리이소부텐은 다양한 분자량으로 점도의 차이를 보이는데 이를 오일로 이용한 올레오겔에서는 폴리이소부텐의 점도에 따라 다양한 겔의 점도 변화가 있다. 이것은 오일의 점도가 높으면 왁스의 결정 석출 시 왁스 분자의 결정 표면에서의 확산이 늦어지고 왁스 결정 표면이 거칠어지고(기작 2) 결정 성장이 억제되어 결정의 직경이 작아지는 것(기작 3)으로 생각된다.

5.2.5. 왁스의 종류와 올레오겔의 경도

왁스의 분자량과 분기 정도는 생성되는 올레오겔의 경도도 차이를 보인다[47]. 시판되는 분기상 파라핀을 주성분으로 하는 왁스(마이크로크리스탈린 납)는 직쇄 파라핀을 주성분으로 하는 왁스에 비해 성상 자체가 다르다. 여기서 분기 상 왁스의 비율을 조정하여 겔의 경도를 높을 수 있다. Figure 17에 분기 상 왁스와 직쇄 왁스의 비율에 따른 경도 변화를 나타내었다. 분기상의 왁스는 직쇄상의 왁스에 비해 현저하게 경도가 낮으나 비율이 변함에 따라 경도가 증가하게 되고 분기 상 왁스의 비율이 20 % 전후로는 특이적으로 높은 경도를 보인다.

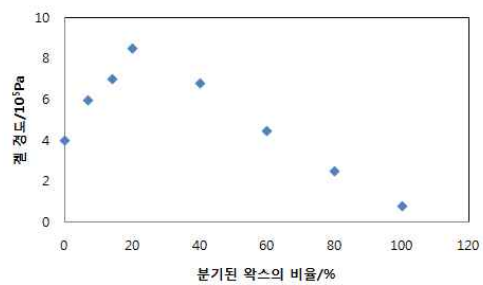


Fig. 17. Oleogel Consistency against ratio of branched part in total wax(redrawn from ref. 46).

올레오겔 중의 왁스 결정의 직경은 X-선 회절 분석 결과를 Figure 18에 나타내었다. 분기 상 왁스의 혼합 비율이 높아짐에 따라 결정의 직경은 일정 값 정도까지 감소하고 결정화도는 현격히 감소한다. 이는 결정의 직경이 작아지면 정도는 낮아지나 결정화도가 낮아지면 접합점의 수가 증가하여 경도가 증가함으로 정적 비율에서 가장 높은 경도를 보이는 것으로 생각된다.

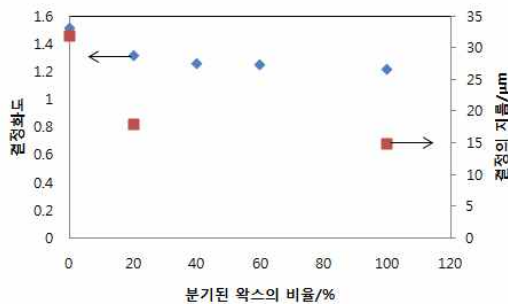


Fig. 18. Degree of crystallization and diameter of crystal against ratio of branched part in total wax(redrawn from ref. 46).

올레오겔은 화장품 및 의약품에서 광범위하게 응용되고 있으며 특히 립스틱은 그 대표적인 제품이다. 겔의 경도를 조절하는 기술은 그중에서도 중요한데 이는 사용하는 왁스뿐만 아니라 오일의 극성에 따라 큰 차이를 보인다.

Imai 등은 고상의 파라핀 왁스(C₃₂)로 구성된 올레오겔의 물성을 오일의 종류별로 실험하였다 [48]. 경도를 나타내는 기작을 알아보려고 겔의 강도와 왁스 결정의 표면 구조 사이의 관계를 연구하였는데 극성이 높은 오일의 겔이 경도가 높았다. 또한 경도가 높은 겔은 왁스 결정 표면이 커질었으며 많은 단계로 구성되어 있음을 보고했다. Figure 19에서와 같이 n-C₃₂ 왁스와 Tri-n-Caprylin(TnC), n-Butylmyristate(nBM) 및 n-C₁₄에 동량 용해시켜 냉각 후의 경도에서 큰 보이를 보이고 있다. 또한 Figure 20에 왁스 결정의 구조를 보면 극성이 큰 오일에서 다단계의 구조를 관찰할 수 있다. 탄소 사슬의 길이가 다른 두 종류의 왁스를 오일에 용해시켜 겔을 형성한 경우에도 다단계의 구조를 보이는 혼합 왁스계에서 더 높은 경도가 보임을 보고하고 있다.

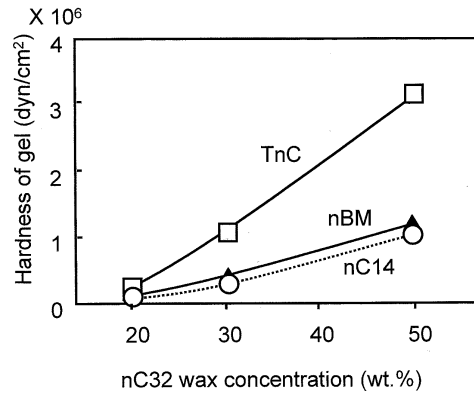


Fig. 19. Hardness of oil-wax gels containing various oils. Wax, n-C₃₂; oil, Tri-n-Caprylin(TnC), n-Butylmyristate(nBM) or n-C₁₄(taken from ref. 48).

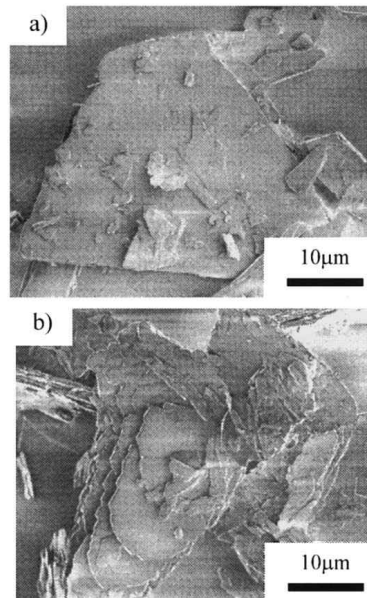


Fig. 20. SEM image of nC₃₂ wax crystal. (a) In nC₃₂/nC₁₄ gel; (b) in nC₃₂/Tri-n-Caprylin(TnC) gel. The wax and the oil ratio was 1:1(taken from ref. 48).

5.2.6. 화장품용 오일겔 형성제의 과제

오일겔 형성제를 이용하여 스틱이나 연필 타입, 파레트 타입의化妆품을 제조하는 경우의 주

요한 문제점은 오일겔 형성제의 분리 현상과 겔의 경도 변화의 두 가지 현상을 들 수 있다. 예를 들면 올레오겔을 이용한 화장품의 경우는 전자의 문제로서 올레오겔로부터 왁스가 분리되는 블루밍(blooming) 현상과 오일이 분리되는 발한 현상이 있고 후자는 복수의 겔화제와 색소가 첨가되는 경우 스틱의 연화현상이 발생하는 것을 의미한다.

대표적인 오일겔 형성제인 왁스류(고형 파라핀, 저분자 폴리에틸렌, 고형 트리글리세라이드, 고급 알코올, 긴 사슬 지방산 등)는 스틱화장품, 연필 타입화장품, 분체 타입 화장품에 이용된다. 이들 제품의 표면은 왁스가 흰색의 분말 형태를 띠는 재결정화 현상인 블루밍 현상이 일어날 수 있다. 블루밍의 주요한 원인은 제조할 때 생성되는 왁스의 준안정화 결정이 온도 변화나 장기간 보존에 따라 안정한 결정의 형태로 변화하는 상전이 현상이다. 이와 같은 상전이 현상은 트리글리세라이드에서 현저한 것으로 보고되고 있다[49].

립스틱 등 스틱 제품은 고형파라핀, 저분자 폴리에틸렌, n-파라핀 등을 주성분으로 사용한다. n-파라핀은 트리글리세라이드 등의 다른 왁스에 비해 블루밍 현상이 적다. 블루밍의 주요한 원인인 상전이는 오일의 상용성이 떨어질 때 촉진된다[50]. 따라서 올레오겔은 단품 왁스에 비해 블루밍 현상이 발생되기 쉽다. 시판되는 n-파라핀을 주성분으로 하는 왁스는 상온에서 일반적으로 사방정의 결정으로 상전이가 일어나지 않는다.

아이라이너 등의 연필 타입 제품은 스틱 제품에 비해 분체의 양이 많아 오일양이 적게 된다. 또한 성형보다는 압출 형태로 제조된다. 또한 안료의 분산성을 좋게 하고 배합된 오일 함량이 적어도 감촉이 양호하도록 하기 위해 긴 사슬의 지방산이나 고급 알코올을 왁스로 사용한다. 따라서 이들 제품은 블루밍 현상이 있을 수 있다.

스테아린산을 함유하는 제품의 블루밍은 스테아린산의 결정이 오일에 용해되어 보다 안정한 결정계로 전이한다. 스테아린산은 파라핀 왁스나 피마자유 등과도 공존 상태에서도 블루밍 현상을 일으키는데 이를 줄이기 위해서는 스테아린산의 용해성이 높은 액상라놀린, 피마자유, 이소스테아린산 등을 사용할 수 있다. 또한 자당에스테르를 첨가하면 블루밍을 억제할 수 있고 경화 피마자유는 오히려 블루밍을 가속시킬 수 있다. 이상과 같이 왁스의 용해성을 높이면 블루밍 현상을 감소시킬 수 있다.

고급 알코올의 일종인 세틸알코올을 사용하는 경우 블루밍 현상이 보고되었다[51]. 이때 실온보다 37 °C에서 보관하면 블루밍 현상이 용이하게 일어나고 오일을 소량 증량함으로써 블루밍 현상을 억제할 수 있으며 세틸알코올보다는 세토스테아릴 알코올을 사용하면 블루밍 현상을 감소시킬 수 있다.

올레오겔 제품에서 겔화제를 첨가하면 경도가 현저하게 저하되는 경향이 있다. 금속비누, 자당에스테르, 텍스트린지방산에스테르 등은 이러한 현상이 현저한데 이는 겔화제가 왁스 결정 성장점에 흡착하여 결정성장을 억제하고 왁스 결정은 미세한 부정형의 결정이 되어 카드-하우스 구조를 저해하여 경도를 저하시키는 것으로 알려져 있다[52]. 이와 같은 왁스의 결정성장점의 흡착은 분자 중에 C₁₂₋₂₀ 정도의 알킬기를 가진 폴리머나 올리고머에서는 발생하지 않는다. 미립자 실리카 등도 결정 성장점에 흡착하지 않기 때문에 오일 왁스겔의 경도 형성에 영향을 주지 않는다.

올레오겔에 안료를 첨가하는 경우 일반적으로 경도는 안료에 흡유되는 정도의 경도 상승을 가져온다. 그러나 알루미늄 레이크(황색 4호)나 적색 226호를 첨가하면 역으로 경도의 저하를 가져온다. 알루미늄 레이크를 첨가하여 경도의 저하를 초래하는 원인은 칸데리라 왁스 등에 함유되어 있는 지방산이 알루미늄 비누를 형성하여 왁스의 결정 성장을 저해하는 것으로 생각할 수 있다. 한편 적색 226호의 경우는 안료의 결정이 왁스의 표면에 흡착하여 부정형의 결정을 형성하는 것으로 알려져 있다. 이를 회피하기 위해서는 안료 등의 표면처리나 복합화제 진행되고 있다[53].

올레오겔을 이용하는 제품의 경우 발한이라 부르는 경시변화 현상이 일어나기 용이하다. 이것은 스틱의 표면에 액적의 형태로 오일의 유출이 일어나는 현상으로 고온 다습한 환경에 제품을 보관하는 경우 발생하기 쉽다. 립스틱의 발한에 대해서는 오일이 열팽창 현상으로 표면에 유출되는 현상과 안료가 경시변화에 따라 흡수하여 분리된 오일을 토출하는 두 가지 경우로 보았다[54]. 또한 왁스와 오일의 팽창계수가 다른 경우와 친수성의 분체와 극성 왁스가 공존하는 경우 발한이 촉진되는 것으로 생각된다. 발한 현상을 억제하는 방법으로는 칸데리라 왁스나 라놀린과 같은 극성이 높은 성분을 함유하는 천연 왁스의 처방을 피하고 친유화된 안료의 사용이 추천된다.

고상 파라핀과 옥틸도데실미리스테이트, 마이크

로크리스탈린납과 옥틸도데실미리스테이트 왁스 오일겔을 비교하면 전자의 경우가 발한 현상을 일으키기 쉽다[33]. 발한 현상은 왁스의 종류에 따른 왁스 결정 매트릭스의 채널 유무와 큰 관련이 있다.

5.3. 기타

올레오겔은 입술 화장품뿐만 아니라 계면활성제를 피해야하는 부분에 사용되는 제품 예를 들면 아이 제품 등에도 응용 될 수 있다. 건조하고 갈라진 발에 사용하는 제품으로도 사용될 수 있으며 질병으로 인해서 정상적 대사를 하지 못하는 피부에도 광범위하게 응용될 수 있다. 유화제의 과민성 즉 마요르카 아크네의 에톡시레이티드 알코올 등의 과민성 증상을 올레오겔 사용으로 피할 수 있다. 따라서 올레오겔은 자외선 차단 화장품에도 사용이 가능하며 장점으로는 유화제를 사용하지 않아 내수성을 높일 수 있는 장점이 있다. 또한 올레오겔은 물을 함유하지 않거나 미량 함유함으로 방부제를 사용하지 않을 수 있는 장점이 있으며 단지 오일과 같이 마사지 제품으로 사용이 가능하며 안료를 함유시키면 마스크라나 아이섀도우 등 기타 메이크업 제품에 다양하게 응용할 수 있다.

6. 결론

다양한 올레오겔은 화장품, 식품 및 의약품 분야에서 다양하게 응용되고 있다. 화장품과 식품 등의 감성 품질을 좌우하는 사용감을 조절하고 광택 등의 외관상 품질을 결정하는데 올레오겔은 다양한 역할을 담당하고 있다. 그러나 올레오겔의 형성 기작 등 연구에 대한 지속적인 연구와 신규의 안전성과 안전선이 개선된 겔화제의 개발이 요구된다.

오일상을 겔화 시키는 기작은 두 과정으로 설명되는데 하나는 고체상 등을 분산시키는 방법이며 또 다른 하나는 자발적 회합에 의한 과정이다. 이들 과정들은 모두 오일상을 3차원 네트워크 구조로 구조화 시키는 요소가 제공된다. 구조화 요소의 크기와 형태 그리고 상호작용은 최종 제품의 성질과 구조를 결정하는데 매우 큰 역할을 한다.

향후 올레오겔 형성제는 안전성 측면에서도 더욱 개선된 제품의 개발이 요구되며 특히 식품

분야에서는 극히 제한적인 겔화제에 의존적인 현상이 개선 될 것으로 기대된다.

참고문헌

1. L. S. K. Dassanayake, D. R. Kodali, and S. Ueno, Formation of oleogels based on edible lipid materials, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **16**, 432 (2011).
2. M. Perneti, K. F. van Malssen, E. Floter, and A. Bot, Structuring of edible oils by alternatives to crystalline fat, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **12**, 221 (2007).
3. S. Murdan, G. Gregoriadis, and A. T. Florence, Inverse toroidal vesicles: precursors of tubules in sorbitan monostearate organogels, *Int. J. Pharm.*, **183**, 47 (1999).
4. S. Murdan, G. Gregoriadis, and A. T. Florence, Novel sorbitan monostearate organogels, *J. Pharm. Sci.*, **88**, 608 (1999).
5. N. Jibry, T. Sarwar, and S. Murdan, Amphiphilic gels as drug carriers: effects of drug incorporation on the gel and on active drug, *J. Pharm. Pharmacol.*, **58**, 187 (2006).
6. M. A. Rogers, A. J. Wright, and A. G. Marangoni, Oil organogels: the fat of the future, *Soft Matter*, **5**, 1594 (2010).
7. K. Larsson, P. Quinn, K. Sato, and F. Tiberg, Lipids: structure, physical properties and functionality, 267, The Oily Press, Bridgwater, England (2006).
8. A. Sein, J. A. Verheij, and W. G. M. Agterof, Rheological characterization, crystallization, and gelation behavior of monoglyceride gels, *J. Colloid Interface Sci.*, **249**, 412 (2002).
9. I. Heertje, E. C. Roijers, and H. A. C. M. Hendrickx, Liquid crystalline phases in the structuring of food products, *Lebensm Wiss Technol.*, **31**, 387 (1998).
10. N. K. O. Ojijo, E. Kesselman, V. Shuster, S. Eichler, S. Eger, I. Neeman, and E. Shimoni, Changes in microstructural,

- thermal, and rheological properties of olive oil/monoglyceride networks during storage, *Food Res. Int.*, **37**, 385 (2004).
11. A. Yagmur, L. de Campo, L. Sagalowicz, M. E. Leser, and O. Glatter, Emulsified microemulsions and oil-containing liquid crystalline phases, *Langmuir*, **21**, 569 (2005).
 12. A. Yagmur, L. de Campo, S. Salentinig, L. Sagalowicz, M. E. Leser, and O. Glatter, Oil-loaded monolinolein-based particles with confined inverse discontinuous cubic structure (Fd3m), *Langmuir*, **22**, 517 (2006).
 13. H. D. Batte, A. J. Wright, J. W. Rush, S. H. J. Idziak, and A. G. Marangoni, Phase behavior, stability, and mesomorphism of monostearin-oil-water gels, *Food Biophys.*, **2**, 29 (2007).
 14. A. Bot, Y. S. J. Veldhuizen, R. den Adel, and E. C. Roijers, Non-TAG structuring of edible oils and emulsions, *Food Hydrocoll.*, **23**, 1184 (2009).
 15. A. Bot, R. Adel, and E. C. Roijers, Fibrils of g-Oryzanol+b-Sitosterol in Edible Oil Organogels, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **85**, 1127 (2008).
 16. M. Perneti, K. van Malssen, D. Kalnin, and E. Floter, Structuring edible oil with lecithin and sorbitan tri-stearate, *Food Hydrocoll.*, **21**, 855 (2007).
 17. M. Minase, M. Kondo, M. Onikata, and K. Kawamura, The viscosity of organic liquid suspensions of trimethyldecylammonium-montmorillonite complexes clays and clay minerals, *Clays Clay Miner.*, **56**, 49 (2008).
 18. X. Li, R. M. Washenberger, L. E. Scriven, and H. T. Davis, Phase behavior and microstructure of water/trisiloxane E6 and E10 polyoxyethylene surfactant/silicone oil systems, *Langmuir*, **15**, 2278 (1999).
 19. T. Tamura, T. Suetake, T. Ohkubo, and K. Ohbu, Effect of alkali-metal ions on gel formation in the 12-hydroxystearic acid soybean oil system, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **71**, 857 (1994).
 20. C. A. Elliger, D. G. Guadagni, and C. E. Dunlap, Thickening action of hydroxystearates in peanut butter, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **49**, 536 (1972).
 21. F. G. Gandolfo, A. Bot, and E. Floter, Structuring of edible oils by long-chain FA, fatty alcohols, and their mixtures, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **81**, 1 (2004).
 22. A. J. Wright and A. G. Marangoni, Formation, structure, and rheological properties of ricinelaidic acid-vegetable oil organogels, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **83**, 497 (2006).
 23. A. C. Dweck and A. M. Burnham, Moulding techniques in lipstick manufacture: a comparative evaluation, *Int. J. Cosmet. Sci.*, **2**, 143 (1980).
 24. J. Fukasawa and H. Tsutsumi, Liquid crystals of long-chain dialkyl phosphate salts in nonpolar solvents, *J. Colloid Interface Sci.*, **69**, 143 (1991).
 25. E. Carretti, M. George, and R. G. Weiss, Insights into the mechanical properties of a silicone oil gel with a latent gelator, 1-octadecylamine, and CO₂ as an activator, *Beilstein J. Org. Chem.*, **6**, 984 (2010).
 26. J. Daniel and R. Rajasekaran, Organogelation of plant oils and hydrocarbons by long-chain saturated FA, fatty alcohols, wax esters, and dicarboxylic acids, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **80**, 417 (2003).
 27. L. A. Spaulding, Clear gel formulation for use in transparent candles, USP 5,843,194 (1998).
 28. J. F. Toro-Vazquez, J. A. Morales-Rueda, E. Dibildox-Alvarado, M. Charo-Alonso, M. Gonzalez-Chavez, and M. M. Alonzo-Macias, Thermal and textural properties of organogels developed by candelilla wax in safflower oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **84**(11), 989 (2007).
 29. M. A. Rogers, A. K. Smith, A. J. Wright, and A. G. Marangoni, A novel

- Cryo-SEM technique for imaging vegetable oil based organogels, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **84**, 899 (2007).
30. V. A. Mallia, M. George, D. L. Blair, and R. G. Weiss, Robust organogels from nitrogen containing derivatives of (R)-12-hydroxystearic acid as gelators: comparisons with gels from stearic acid derivatives, *Langmuir*, **25**(15), 8615 (2009).
 31. K. Higaki, Y. Sasakura, T. Koyano, I. Hachiya, and K. Sato, Physical analysis of gel-like behavior of binary mixtures of high- and low-melting fats, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **80**, 263 (2003).
 32. K. Higaki, T. Koyano, I. Hachiya, and K. Sato, In situ optical observation of microstructure of β -fat gel made of binary mixtures of high-melting and low-melting fats, *Food Res. Int.*, **37**, 2 (2004).
 33. K. Higaki, T. Koyano, I. Hachiya, K. Sato, and K. Suzuki, Rheological properties of β -fat gel made of binary mixtures of high-melting and low-melting fats, *Food Res. Int.*, **37**, 799 (2004).
 34. H. M. Schaink, K. F. van Malssen, S. Morgado-Alves, D. Kalnin, and E. van der Linden, Crystal network for edible oil organogels: Possibilities and limitations of the fatty acid and fatty alcohol systems, *Food Res. Int.*, **40**, 1185 (2007).
 35. J. R. Villalobos-Hernandez and C. C. Muller-Goymann, Novel nanoparticulate carrier system based on carnauba wax and decyl oleate for the dispersion of inorganic sunscreens in aqueous media, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **60**, 113 (2005).
 36. L. S. K. Dassanayake, D. R. Kodali, S. Ueno, and K. Sato, Physical properties of rice bran wax in bulk and organogels, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **86**, 1163 (2009).
 37. D. E. Tambe and M. M. Sharma, Factors controlling the stability of colloid-stabilized emulsions II: A model for the rheological properties of colloid-laden interfaces, *J. Colloid Interface Sci.*, **162**, 1 (1994).
 38. A. G. Marangoni, Crystallography, ed. A. G. Marangoni, 9, Marcel Dekker, New York (2004).
 39. D. Rousseau, R. S. Khan, L. Zilnik, and S. M. Hodge, Dispersed phase destabilization in tablesreads, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1111 (2003).
 40. S. Ghosh, T. Tran, and D. Rousseau, Comparison of Pickering and network stabilization in water-in-oil emulsions, *Langmuir*, **27**, 6589 (2011).
 41. D. Johansson and B. Bergenstahl, The influence of food emulsifiers on fat and sugar dispersions in oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **69**, 705 (1992).
 42. D. Johansson, B. Bergenstahl, and E. Lundgren, Wetting of fat crystals by triglyceride oil and water, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **72**, 921 (1995).
 43. S. Ghosh and D. Rousseau, Freeze-thaw stability of water-in-oil emulsions, *J. Colloid Interface Sci.*, **339**, 91 (2009).
 44. H. Tanaka, H. Hayashi and T. Nishi, Digital image analysis of droplet patterns in polymer systems: Point pattern, *J. Appl. Phys.*, **65**, 4480 (1989).
 45. J. F. Toro-Vazquez, J. Morales-Rueda, V. A. Mallia, and R. G. Weiss, Relationship between molecular structure and thermo-mechanical properties of candellila wax and amides derived from (R)-12-hydroxystearic acid as gelators of safflower oil, *Food Biophys.*, **5**, 193 (2010).
 46. S. Masashi, I. Takeo, I. Yasushi, M. Genichi, N. Koichi, and H. Hitoshi, Control of the hardness of the oil-wax gel by mixing of normal paraffin wax and the branched paraffin wax, *J. Jpn. Soc. Color Mat.*, **76** 380 (2003).
 47. V. A. Mallia, M. George, D. L. Blair, and R. G. Weiss, Robust organogels from nitrogen containing derivatives of (R)-12-hydroxystearic acid as gelators: comparisons with gels from stearic acid derivatives, *Langmuir*, **86**, 15 (2009).

48. T. Imai, K. Nakamura, and M. Shibata, Relationship between the hardness of an oil-wax gel and the surface structure of the wax crystals, *Colloids Surf. A, Physicochem. Eng. Asp.*, **194**, 233 (2001).
49. A. C. Dweck, The sweating of lipsticks, *Cosmetics & Toiletries*, **96**, 29 (1981).
50. S. Y. Seo, I. S. Lee, H. Y. Shin, K. Y. Choi, S. H. Kang, and H. J. Ahn, Observation of the sweating in lipstick by scanning electron microscopy, *Int. J. Cos. Sci.*, **21**(3), 207 (1991).
51. E. Magda, V. M. Lee, W. D. William, and L. N. Campbell, Non-sweating lipsticks, EP 950,392 B1 (2004).
52. E. Magda, V. M. Lee, W. D. William, L. N. Campbell, and P. C. Lynn, Non-sweating lipsticks, EP 725,620 B1 (2001).
53. H. S. Bul, M. Kanji, and A. C. Tong, Enhanced shine and moisture lip composition, EP 2,269,570 A2 (2010).
54. M. Perneti, K. F. van Malssen, E. Floter, and A. Bot, Structuring of edible oils by alternatives to crystalline fat, *Curr Opin Colloid Interface Sci.*, **12**, 221 (2007).