

## Phosphate ester 계면활성제를 이용한 다중층 라멜라 베시클의 제조 및 특성

김영호 · 이상길 · 정은지 · 이동원 · 표형배 · 이동규<sup>†</sup>

한불화장품(주) 기술연구소, 충북대학교 공과대학 공업화학과의  
(2013년 5월 21일 접수; 2013년 6월 27일 수정; 2013년 6월 28일 채택)

### Preparation and Characteristics of Multilayer Lamellar Vesicle Using Phosphate Ester Surfactant

Young-Ho Kim · Sang-Gil Lee · Eun-Ji Jung · Dong-Won Lee  
Hyeong-Bae Pyo · Dong-Kyu Lee<sup>†</sup>

R&D Center, Hanbul Cosmetics Co. Ltd., 62, Deasungro 547-gil, Samsung-myun,  
Umsung-kun, Chungbuk 369-834, Korea

<sup>†</sup>Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Chungbuk National University,  
Cheongju 361-763, Korea

(Received May 5, 2013 ; Revised June 27, 2013 ; Accepted June 27, 2013)

**요약** : 피부 노화를 방지하고 지속적으로 보습을 유지하기 위해 다양한 베시클들이 연구되고 있다. 최근에 활성물질의 흡수, 투과 및 보습의 유지와 관련하여 리포솜, 액정 및 다중층 라멜라 에멀전 같은 많은 제조 방법들이 소개되고 있다. 본 연구에서는 인지질과 유사한 cetearyl alcohol/ceteth-20 phosphate/dicetyl phosphate 계면활성제를 이용하여 전단세기 및 pH 변화에 따른 다중층 라멜라 베시클을 개발하였으며 편광현미경을 통해 확인하였다. 결과로서 낮은 전단세기 및 pH에서는 라멜라 베시클 입자의 형태가 불균일하게 형성됨을 확인하였다. 42°C에서 2개월 간의 라멜라 베시클 내의 레티놀 함량의 변화를 측정된 결과 낮은 pH에서 레티놀의 함량이 감소하였다. 또한, 이 라멜라 베시클은 일반 O/W 에멀전에 비해 피부 수분손실량이 14% 감소됨을 확인하였으며, O/W 썸 크림과 내수성 *in vitro* SPF를 측정하여 비교한 결과 UVB와 UVA 영역 모두에서 자외선을 잘 차단하여 유사한 내수성을 보이고 있음을 확인하였다.

주제어 : 다중층 라멜라 베시클, phosphate ester 계면활성제, 피부 수분손실량, 내수성 SPF, 인지질

**Abstract** : Various vehicles have been studied in order to protect skin ageing and sustain constantly moisturization. Recently, in relation to maintain of moisture, absorption and penetration of active materials, there has been introducing many preparing methods such as liposome, liquid crystal and multilamellar emulsion. We developed multilayer lamellar vesicle using cetearyl alcohol/ceteth-20 phosphate/dicetyl phosphate as analogy of phospholipid according to variation of shear rate and pH. These multilayer lamellar vesicles were confirmed by cross polarizing microscope.

<sup>†</sup>Corresponding author (E-mail : kyh3818@hanbul.co.kr)

As results, morphologies of lamellar vesicle were not uniformed at low shear rate and pH. Also, stabilities for encapsulation of retinol were observed at 42°C during two months. As a result, quantitative content of retinol decreased at low pH. Multilayer lamellar vesicle decreased 14% of transepidermal water loss compared with O/W emulsion. We compared multilayer lamellar sun cream to O/W sun cream using *in vitro* SPF test of water resistance and concluded that multilayer lamellar sun cream is similar to O/W sun cream in water resistance.

*Keywords* : multilayer lamellar vesicle, phosphate ester surfactant, transepidermal water loss, water resistance SPF, phospholipid

## 1. 서 론

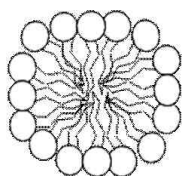
최근에는 기능성 화장품에 대한 관심의 증대와 스킨케어 화장품에서 피부의 수분유지, 유용성 물질의 흡수, 침투 등의 기능적인 요구에 대응하여 리포솜, 액정, 겔, 다중층상 유화물 등 다양한 양친매성 지질의 구조체 또는 분산계가 연구되고 있다[1, 2, 3, 4].

지금까지 화장품료 조성에서 유효성분을 효과적으로 피부에 침투시키기 적합한 구조로는 리포솜이라는 기체가 있었다. 그러나 유화제와 첨가제가 다량 함유된 크림과 로션에서는 리포솜의 구조가 쉽게 파괴되므로 화장품 분야에 응용이 제한되고 있는 실정이다[5, 6]. 따라서 최근에는 화장품에 유화 액정의 이용이 크게 늘고 있는 추세이다. 액정 유화는 독특한 기체로서 화장품의 피부미용 활성성분을 캡슐화할 수 있고 구성성분이 피부지질과 유사하여 피부 세포간 지질층을 보충하고 개선하여 피부 수분의 증발을 막아주며 외부의 이물질이 피부에 침투하는 것을 막아 보호할 수 있다[7, 8]. 또한 액정 유화는 유효성분을 내부에 함유하는 라멜라 구조로서 클렌징 제품뿐만 아니라 안정성이 극히 나쁜 비타민 A 및 비타민 C 까지도 캡슐화하여 분해속도를 지연시켜 주어 그 가치를 인정받고 있다.

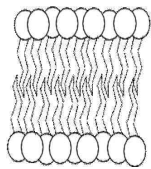
에멀전의 상구조는 에멀전의 타입, 계면활성제 농도와 제조과정이 전단속도와 온도와 같은 다양한 요인들에 의존한다. 일반적으로 말해 미셀들은 두 개의 조성계로 존재하고 그들의 형태는 구형, 라멜라와 다중층 라멜라 구조를 갖는다. 더 높은 농도들에서 계면활성제 또는 혼합된 계면활성제 용액들은 액정을 형성할 수 있다.

이들 액정들은 교차된 편광판을 갖는 광학 현미경을 사용하여 관찰할 수 있다. 두 개의 독특한 멀티 라멜라 상인 단일층 라멜라와 다중층 라멜라상들이 관찰된다. 단지 하나의 이중층을 포함하는 입자들은 작은 단일층 라멜라 베시클과 거대 라멜라 베시클로 분류되는 단일 라멜라 베시클로 명명된다.

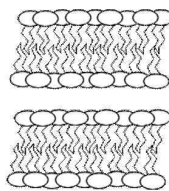
두 개 또는 그 이상의 이중층을 포함하는 입자들은 다중층 라멜라 베시클로 명명된다. 다중층 라멜라 베시클은 활성물질들의 전달계로서 화장품 응용뿐만 아니라 제약에서도 널리 사용되고 있다. 다중층 라멜라 베시클의 전달계로부터 얻어지는 주요 장점들은 용해시키기 어려운 화합물들의 개선된 분산이 가능하며 피부에 침투를 향상시킬 수 있는 베시클 안에 미세 캡슐화하고 피부 표면에 개선된 부착과 지속된 방출효과와 감소된 피부독성, 운반체로부터의 자극을 완화시키는 효과를 부여한다[9].



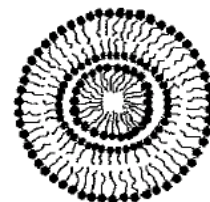
spherical micelle



lamellar micelle



multilayer lamellar micelle



multilayer lamellar vesicle

이러한 베시클을 이용하여 활성성분을 안정화시키는 기술은 널리 이용되고 있으며 활성성분 중에 레티놀과 그 유도체는 주름개선 물질로서 화장품에서 널리 사용되고 있다[10, 11]. 이 그룹은 손상된 피부의 건조함을 개선하고 섬유아세포 활성을 증진하고 피부 진피의 콜라겐합성을 자극하는 물질들을 포함한다[12]. 레티노이드에는 주름, 피부 거칠음, 건조함, 이상각화 등에 의해 노화된 피부회복에 효과적인 것으로 알려져 있다[13, 14]. 레티노이드에는 레티놀을 비롯하여 레티날, 레티닐팔미테이트, 레티닐아세테이트, 레틴산 등이 있으며, 특히 효능과 피부안전성을 고려할 때 피부에는 레티놀이 가장 적합한 것으로 알려져 있다

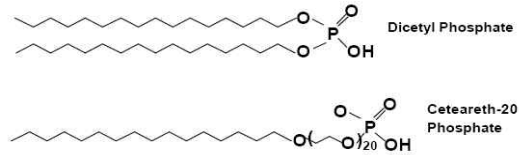
그러나, 주름 방지 효과 등의 우수한 효능에도 불구하고, 레티놀은 대기중이나 수용액 중에서 쉽게 산화되어 조성물 내에서 안정도가 떨어지고, 그의 역가가 저하되어 화장품에서 제재화가 극히 제한적으로 이루어지고 있다.

따라서, 레티놀의 안정화에 관한 많은 연구가 이루어지고 있으며 친수형 유화(oil in water emulsion)에 항산화제인 부틸하이드록시톨루엔, dl- $\alpha$ -토코페롤과 킬레이팅제인 EDTA를 함유하여 안정화하는 방법 등이 있으나 이러한 항산화제에 의해 어느 정도까지는 안정화될 수 있다 하더라도 과량의 항산화제가 함유되어 피부 개선에 거의 도움을 주지 못하고 오히려 피부 부작용이 우려되며 또한 외상에 존재하는 물과의 접촉이 차단되지 않는 한 레티노이드의 안정화는 한계가 있다.

특히, 수용액을 매개로 한 산소 공격에 의해 레티노이드의 안정화에 대한 연구는 항산화제 외에 유화시스템의 구조적인 측면에서 활발해지고 있다[15].

Phosphate ester 유화제가 다중층 라멜라 구조를 갖는 에멀전을 형성한다는 보고가 있다[16, 17]. 일반적으로 phosphate ester들의 화학적 특성은 이온성 포스페이트기가 강력한 O/W 유화제를 구성하며 알킬사슬에 의해 가려져 "cryptoanionic"이라는 용어를 갖는다. 또한 carboxylic acid esters와는 달리 phosphate ester는 높고 낮은 pH에서 안정한 것을 특징으로 하며 에스테르 유화특성은 free acid기들의 중화 정도(free acid/mono ester/diester이 비)에 의존한다. 또한 친유 특성은 분자에서 알킬기의 사슬길이, 사슬길이 분포와 ethylene oxide기의 수에 의

존한다.



본 연구에서는 ceteryl alcohol/ceteth-20 phosphate/dicetyl phosphate로 구성된 phosphate ester 유화제를 이용하여 다중층 라멜라 구조를 갖는 에멀전을 제조하였으며 그 형태를 편광현미경을 통해 확인하였다. 또한 다중층 라멜라 액정에 봉입되는 레티놀의 장기 안정성을 확인하고자 하였으며 피부 장벽으로서의 기능을 확인하기 위해 피부수분손실량(TEWL)를 측정하였다. 또한 선 제품에 적용하여 *in vitro* SPF를 측정하고자 Diffey 와 Robson방법[18]을 이용하여 내수성을 확인하였으며 메이크업 제품에의 적용 가능성에 대해 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

유상으로는 극성오일인 butylene glycol dicaprylate/dicaprate(Dermofeel BGC, Straetmans, Germany)와 비극성 오일인 mineral oil(LP, Kukdong Oil, Korea) 및 선 스크린제를 위한 자외선 차단제로 소수성 처리 titanium dioxide/C12-15 alkyl benzoate/phenyl trimethicone/alumina/polyhydroxystearic acid/silica (Tioveil FPT, Solaveil, UK), ethylhexyl methoxycinnamate(Uvinul MC 80, BASF, Germany)와 친수성인 titanium dioxide/aluminum hydroxide/ triethoxycaprylylsilane/water/butylene glycol/oleth-10/ polysorbate60/simethicone/phenoxylethanol/methylmethacrylate crosspolymer(TI water 40A, Nanogen, Korea)를 사용하였다, 중화제로 sodium hydroxide (NaOH, Samchun Pure Chem., Korea)를 사용하였으며 유화형 메이크업 제품 제조를 위한 분체로는 titanium dioxide/methicone TiO<sub>2</sub>-CR-50, Daitokasei, Japan), iron oxides/methicone (Iron oxides, Kingfisher, UK)

와 polymethylmethacrylate (Jurymer MB-1, Nihon Junyaku, Japan)를 사용하였다. 보습제로서 butylene glycol(1,3 BUT-GLY, Celanese, USA), 증점제로 carbomer(Carbopol #940, Noveon, USA), 활성성분으로 soybean oil/retinol(Retinol 10S, Basf, Germany)이 사용되었으며 전기전도도가 0.9 Ω인 순수가 사용되었다. 계면활성제로는 cetearyl alcohol/dicetyl phosphate/ceteth-20 phosphate(Crodafos CS acid, Croda, USA)를 사용하였다.

## 2.2. 실험 및 분석 기기

에멀전 제조는 T. K. robotics(Model 957015B, Tokushu Kika Kogyo, Japan)로 제조하였고, 광학현미경(Nikon Labophot 2A, Nikon, Japan) 및 이미지어날라이저(Toshiba CCD color camera, IK-637K, Mitsubishi, Japan)를 이용하여 에멀전의 입자를 관찰하였고, 여기에 편광판을 장착하여 액정형태를 관찰하였다. 점도 측정을 위해 점도계(Brookfield viscometer, RVT, No. E)를 사용하였으며, pH 측정을 위해 pH메타(Thermo Orion 520A, USA)를 사용하였으며, 수분손실량 측정기(Tewameter TM210, CK electronic GmbH, Germany)를 사용하여 피부 수분손실량을 측정하였다. 레티놀의 정량 분석을 위해 Photodiode array detector가 장착된 Waters사의 HPLC를 사용하였다. 썬 크림의 *in vitro* SPF를 측정하고자 Transpore TM tape(3M Healthcare, USA)와 SPF 290S sun screen analyzer(Optometrics, USA)를 사용하였다.

## 2.3. 실험 방법

### 2.3.1. 에멀전의 제조 방법

Phosphate ester 유화제를 이용한 액정 에멀전은 T. K. robotics를 이용하여 수상을 2,000 rpm으로 계속 교반하면서 phosphate계 유화제가 함유된 유상을 수상에 투입하고 다시 2,000 rpm으로 15분간 유화시키는 방법으로 제조하였다. 제조된 에멀전은 즉시 마개가 달린 용기(Polyethylene, Yuil Plastic, Korea)에 옮겨 담고 밀봉하여 보관하면서 에멀전의 제조특성과 물성 및 시간에 따른 에멀전의 안정도를 관찰하였다.

### 2.3.2. 전단속도에 따른 다중층 라멜라 에멀전의 영향

액정 에멀전의 제조에서 전단속도를 달리했을 때 에멀전의 입도 및 형태를 확인하고자 Table 1의 b 처방에 대하여 전단속도를 300 ~ 2,500 rpm으로 변화시키며 에멀전을 제조하였다.

### 2.3.3. pH에 따른 다중층 라멜라 에멀전의 영향

Phosphate ester 유화제를 이용하여 에멀전을 제조할 때 Ph가 에멀전의 형태 및 안정성에 미치는 영향을 평가하고자 Table 1의 a ~ c와 같이 처방하였다.

### 2.3.4. 선스크린 제품 및 메이크업 제품에 응용 시 에멀전의 안정성 평가

Phosphate ester 유화제를 적용한 선 스크린 제품 및 메이크업 제품을 제조하여 에멀전의 형태 및 안정성에 미치는 영향을 평가하고자 Table 1의 d ~ g와 같이 처방하였다.

## 2.4. 물성 측정

### 2.4.1. 액정 형성 및 입자 확인

제조된 에멀전의 액정 형성 유무를 확인하기 위해 액정 특유의 광학적 성질인 편광 하에서 빛을 복굴절로 산란하는 물리적 특성을 이용하여 편광판을 장착한 광학현미경과 이미지어날라이저를 이용하였다.

### 2.4.2. 레티놀 함량실험

레티놀의 안정성을 확인하기 위해 제조된 조건별 샘플들은 제조 후 25°C와 42°C 조건에 2개월간 보관하면서 색상 및 물성 변화를 관찰하고, HPLC를 이용하여 레티놀 함량을 정량하였다.

### 2.4.3. 피부 수분손실량 측정

피험자의 팔 내측에 시료를 각각 도포한 후 15분 동안 말린 후 시료 도포 후 10분, 30분, 60분, 90분에 대해 수분손실량 측정기를 사용하여 항온·항습 조건 하에서 피부 수분손실량을 측정하였다.

Table 1. Formulations for the preparation of multilayer lamellar emulsion (wt%)

No.	a	b	c	d	e	f	g
Cetearyl alcohol/ dicetyl phosphate/ceteth-20 phosphate	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
Mineral oil	14.00	14.00	14.00	10.00	—	3.00	3.00
Butylene glycol dicaprylate/ dicaprinate	7.00	7.00	7.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Caprylyl Glycol/ethylhexyl glycerin	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Ethylhexylmethoxycinnamate	—	—	—	7.00	7.00	7.00	7.00
Butylene glycol	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
Carbopol#940(1% Sol'n)	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
NaOH(1% Sol'n)	8.00	18.00	30.00	18.00	18.00	18.00	18.00
Soybean oil/ retinol	1.00	1.00	1.00	—	—	—	—
Hydrophilic Titan Base	—	—	—	10.00	—	—	—
Lipophilic Titan Base	—	—	—	—	10.00	—	—
Color Base (O: oil sol., W: water sol.)	—	—	—	—	—	7.00 (O)	7.00 (W)
Pure Water	Qs to 100						

#### 2.4.4. 내수성 *in vitro* SPF 측정

선 크림의 *in vitro* SPF를 측정하고자 Diffey와 Robson방법에 의해 Transpore TM tape에 시료를 도포한 후 SPF 290S sun screen analyzer를 사용하여 290 ~ 400 nm의 UVA와 UVB 영역에 대하여 측정하였다. 비교 샘플로는 O/W 타입 선 크림(SPF 38, PA++)을 사용하였다.

형태 변화와 물성 및 액정의 형성유무를 확인하기 위해 전단력을 300 ~ 2,500 rpm으로 변화를 주면서 제조하였다. 입자의 형태를 Fig. 1 (a) ~ (c)에 나타내었으며, Table 2에서 볼 수 있듯이 전단력이 커질수록 점도는 증가하여 안정성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

제조된 에멀전의 액정 여부를 확인하기 위한 편광 현미경 결과를 Fig. 1의 (a\*) ~ (c\*)에 나타내었다. 편광 현미경 관찰 결과 액정의 형태를 보여주는 십자형태가 형성되는 것을 확인할 수 있다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 전단력에 따른 다중층 라멜라 에멀전에

미치는 영향

전단력의 변화에 따른 다중층 라멜라 에멀전의

Table 2. Viscosities of emulsions by various shear rate

	300rpm	1500rpm	2500rpm
Immediately	4500	4800	5000
7days	4500	5000	5200
1month	4700	5300	5500

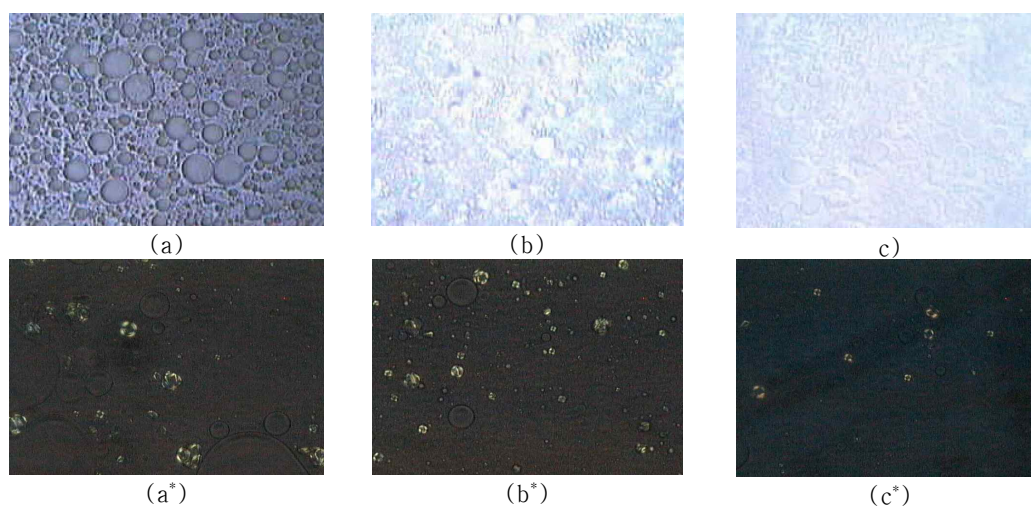


Fig. 1. Optical photomicrograph(a, b, c) and polarized photomicrograph (a\*, b\*, c\*) of emulsions by shear rate. (a) 300rpm, (b) 1500rpm, (c) 2500rpm. (x400)

### 3.2. pH 변화에 따른 다중층 라멜라 에멀전에 미치는 영향 평가

에멀전의 제조에서 pH 변화에 따른 액정 에멀전의 형태 및 안정성에 미치는 영향을 확인하고자 하였다. pH 조절제로 NaOH를 사용하였으며 함량을 0.08%, 0.15% 및 0.3% 투입 시 pH는 4.2, 6.5 및 7.8을 나타내었다. 이때의 점도를 측정할 결과를 Table 3에 나타내었다. pH에 따라 점도는 크게 영향을 받지 않지만 pH 4.2인 에멀전의 경우 시간이 경과 시에 점도가 약간 감소하는 경향을 보이고 있다.

Fig. 2는 각 pH에서 에멀전의 광학현미경과 편

광현미경의 측정결과를 보여준다. Fig. 2 (b)에 비해 (a)와 (c)의 입자형태가 더 작고 균일한 것을 확인할 수 있으며 편광현미경상에서도 더 작은 액적을 형성함을 알 수 있다.

### 3.3. 선스크린 제품 및 메이크업 제품에 응용

선스크린 제품과 메이크업 제품에 phosphate ester 유화제를 사용했을 경우 에멀전의 안정성 및 물성 변화를 확인하였다. Table 4의 점도 측정 결과로서 실험 No. g의 친수성 티탄 베이스를 사용한 경우 비교적 안정한 점도를 형성함을 보이고 있다.

Table 3. Viscosities of emulsions by various pH.

	pH 4.2	pH 6.5	pH 7.8
Immediately	5400	4800	5200
7days	5300	5000	5300
1month	5000	5300	5600

Table 4. Viscosities of sunscreen and make up product.

	No. d	No. e	No. f	No. g
Immediately	4800	3500	3500	6000
7days	4900	3500	3500	5000
1month	4400	3500	3500	5000



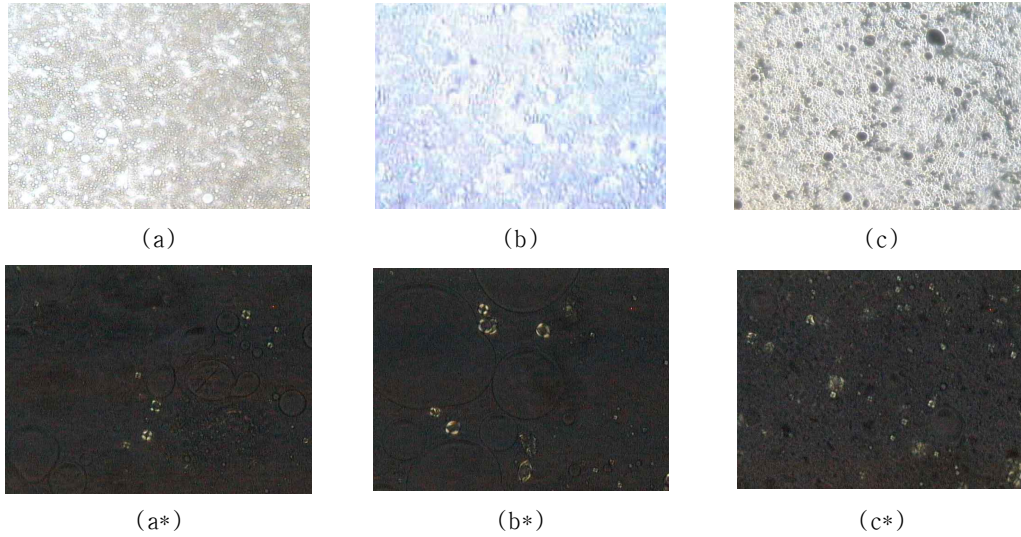


Fig. 2. Optical photomicrograph(a, b, c) and polarized photomicrograph (a\*, b\*, c\*) of emulsions by various pH.  
 (a) pH: 4.2, (b) pH: 6.5, (c) pH: 7.8. (x400)

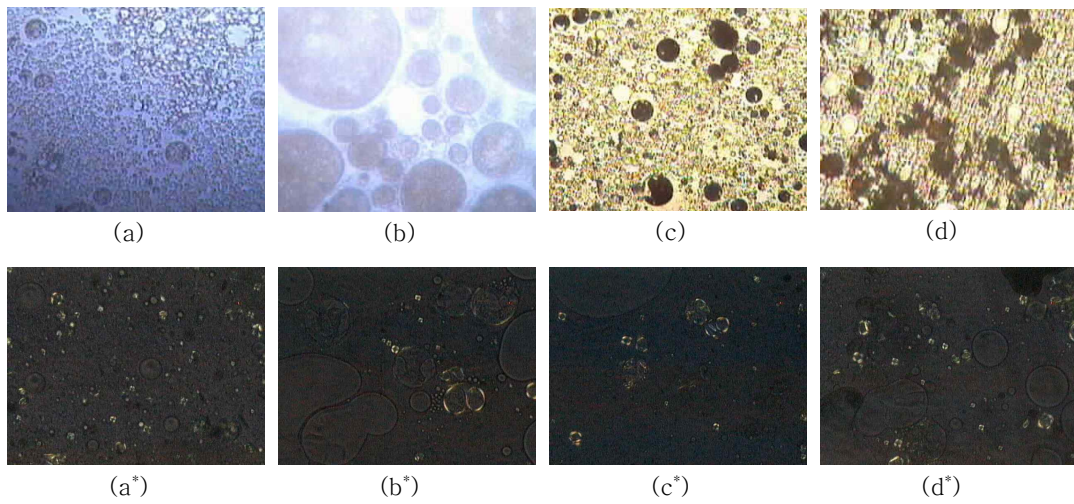


Fig. 3. Optical photomicrograph(a, b, c, d) and polarized photomicrograph (a\*, b\*, c\*, d\*) of sunscreen and make up product.  
 (a) No. d, (b) No. e, (c) No. f, (d) No. g. (x400)

Fig. 3(a)는 친수성 티탄 베이스를 함유하는 선크림 제품으로 비교적 안정한 에멀전을 형성하였으며 Fig. 3(a\*)에서 보듯이 액정의 형태가 유지되는 것을 확인할 수 있다. Fig. 3(b)는 소수성 티탄 베이스를 함유하는 선크림 제품으로 입자가 매우 크며 불균일 함을 확인할 수 있으나 Fig. 3(b\*)에서 액정의 형태를 관찰 할 수 있다. Fig. 3(c)는 소수처리 분체를 함유하는 컬러들을 유상에 투입했을 때의 입자 형태이며 입자가 비교적 균일하며 Fig. 3(c\*)에서 액정의 형태도 유지하고 있음을 확인할 수 있다. Fig. 3(d)는 친수성 분체를 수상에 투입하여 제조한 메이크업 제품의 입자 형태로 분체가 불균일하게 분포됨을 보여주고 있으나 Fig. 3(d\*)에서 액정의 형태가 유지되고 있음을 확인할 수 있다.

3.4. Phosphate ester 유화제를 이용한 다중

층 라멜라 에멀전의 레티놀 포접 안정성  
pH를 변화하면서 다중층 라멜라 에멀전에 레티놀을 포접한 후에 42°C에서 2개월간의 레티놀 함량을 정량하여 역가를 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

낮은 pH 조건이 중성과 높은 pH조건에 비해 레티놀의 함량이 감소하여 역가가 감소함을 확인하였다.

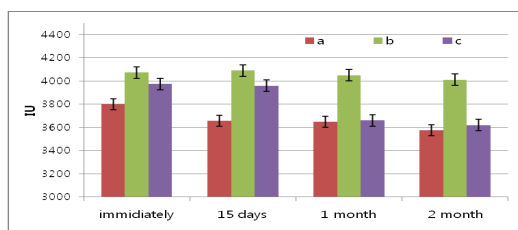


Fig. 4. The results of quantitative analysis of retinol by various pH.

a: pH 4.2, b: pH 6.5, c: pH 7.8

3.5. Phosphate ester 유화제를 이용한 다중

층 라멜라 에멀전의 수분손실량 측정  
다중층 라멜라 에멀전에 대한 수분손실량을 일반 O/W에멀전과 비교 측정한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 다중층 라멜라 에멀전과 O/W에멀전의 도포 30분 후 수분손실량이 감소 상태를 보이고 있으나 도포60분이 경과하면서 O/W에멀전의 수분손실량이 증가하는 추세를 보였으며 다중층 라멜라 에멀전도 90분 경과 시에 수분손실량이

증가하는 추세를 보였다.

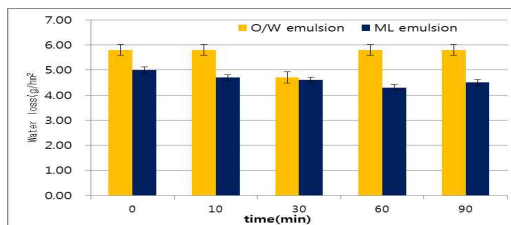


Fig. 5. TEWL measurement for O/W emulsion and multilayer emulsion.

이로써 다중층 라멜라 에멀전은 90분 경과 시에 수분손실량을 O/W에멀전에 비해 14% 감소 시킴으로서 피부의 우수한 배리어 역할을 하는 것을 확인할 수 있었다.

3.6. Phosphate ester 유화제를 이용한

선크림의 내수성 효과 측정.  
자외선 차단 제품의 일반적인 SPF 지수는 피부에 화장품을 바르고 난 다음 바로 측정된 값이다. 이러한 방법으로 측정된 SPF지수(Static SPF Value)는 물속에서의 활동 후에도 같은 자외선 차단 효과가 나타난다는 보장은 없다. 그러므로 자외선 차단 제품의 자외선 차단 능력은 물에 들어가지 않고 측정하는 SPF 지수와 더불어 물속에서 일정한 활동을 한 다음 측정하는 내수성 SPF 지수도 같이 명기돼야 여러 경우에 있어서의 제품의 자외선 차단 능력을 알 수 있을 것이다. 그 실험을 *in vitro* 실험을 통해 측정하고자 도포 즉시 측정값과 도포 후 물에 15분간 침적 후 15분간 건조하여 측정된 값을 1차 세정이라고 하고 한번 더 반복한 측정값을 2차 세정이라고 하여 내수성을 알아보았다. 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. SPF와 PA 측정 값의 경우 O/W 에멀전 선크림과 소수성 티탄 베이스를 사용한 제품과 친수성 티탄 베이스를 사용한 제품의 경우 유사한 내수성 경향을 보이고 있다. 하지만 친수성 티탄 베이스를 사용한 경우에 다소 적은 내수성 능력을 보이고 있다.

이들 결과들로부터 phosphate ester 유화제를 이용하여 저비용과 간단한 제조공정으로 다중층 라멜라 베시클을 제조할 수 있었으며 메이크업 제품에의 적용가능성을 확인하였다.



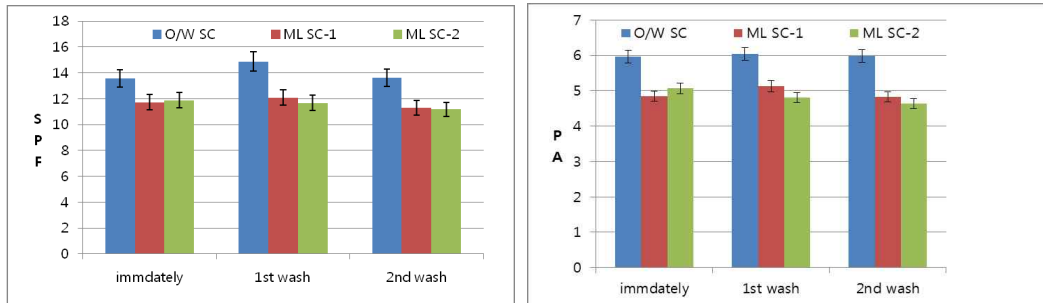


Fig. 6. Comparative water resistance SPF value a) and PA value b) according to kinds of sun creams

#### 4. 결론

phosphate ester 유화제를 이용하여 에멀전을 제조하여 그 형태 및 안정성을 알아보고 제품으로서의 가능성을 확인한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 계면활성제로서 포스포리피드와 구조적으로 유사한 phosphate ester 유화제를 사용하여 에멀전을 제조한 결과 라멜라 구조의 액정이 형성됨을 확인하였다.
2. 전단력을 달리하였을 때 전단력이 강할수록 균일하고 미세한 에멀전이 형성되었으며 장기 안정도에서 우수하였고 pH에 따른 에멀전의 상태를 관찰 한 결과 pH가 낮은 경우 장기 보관시 점도가 약간 감소하는 것과 편광 현미경 관찰 시 액정형성이 적은 것을 확인하였다.
3. pH에 따른 다중층 라멜라에 봉입된 레티놀은 낮은 pH에서 효율이 떨어지는 것으로 확인되었다.
4. O/W에멀전과 액정 에멀전의 수분손실량을 비교한 결과 도포 후 90분 경과시 수분손실량을 O/W에멀전에 비해 14% 감소시킴으로서 피부의 우수한 배리어 역할을 하는 것을 확인할 수 있었다.
5. 선스크린 제품과 메이크업 제품에 적용한 결과 티탄 베이스와 컬러들을 소수성 처리한 경우 액정상태가 유지되면서 에멀전 입자가 양호한 것을 확인하였다. 또한 선스크림의 내수성을 측정할 결과 O/W 선스크림과 유사한 효과를 보였다.

#### References

1. B. D. Park, M. J. Lee, J. K. Lee, S. H. Lee, "The Preparation and Application of Lamella Liquid Crystal to Skin Care Product", *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea*, **26**(1), 93 (2000).
2. M. Chorilli, P. S. Prestes, R. B. Rigon, G. R. Leonardi, L. A. Chiavacci, V. H. Sarmento, A. G. Oliveira, M. V. Scarpa, "Structural Characterization and In vivo Evaluation of Retinyl Palmitate in Non-ionic Lamellar Liquid Crystalline System", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **85**, 182 (2011).
3. E. C. Cho, H. J. Lim, J. W. Shim, J. O. Kim, I. S. Chang, "Improved Stability of Liposome in Oil/water Emulsion by Association of Amphiphilic Polymer with Liposome and Its Effect on Bioactive Skin Permeation", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **299**, 160 (2007).
4. M. Kuentz., "Oral Self-emulsifying Drug Delivery Systems, from Biopharmaceutical to Technical Formulation Aspects". *J. Drug Del. Sci. Tech.*, **21**(1), 17 (2011).
5. M. Antonietti, S. Förster, "Vesicles and Liposomes: A Self-Assembly Principle Beyond Lipids", *Advanced Materials*, **15**(16), 1313 (2003).

6. Y. W. Choi, B. S. Jang, N. H. Jeong, "Preparation and Properties of Collagen-Liposome using Hydrogenated Phosphatidylcholine", *J Korean Oil Chem Soc.*, **29**(2), 295(2012).
7. A. J. Bevacqua, K. M. Lahanas, I. D. Cohen, G. Cioca, "Liquid Crystals in Multiple Emulsions", *Cosmetics & Toiletries*, **106**, 53 (1991).
8. R. Y. Lochhead, "Emulsions", *Cosmetic & Toiletries*, **109**, 94 (1994).
9. T. Gao, J. M. Tien, Y. H. Choi, "Sunscreen Formulas with Multilayer Lamellar Structure", *Cosmetics & Toiletries magazine*, **118**(10), 41 (2003).
10. E. P. Guinin, J. L. Zata, "Skin Permeation of Retinyl Palmitate from Vesicles", *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **46**, 261(1995).
11. J. Varani, R. L. Wagner, M. G. Kermani, S. H. Phan, S. W. Kang, J. H. Chung, Z. Q. Wang, S. C. Datta, G. J. Fisher, J. J. Voorhees, "Vitamin A Antagonizes Decreased Cell Growth And Elevated Collagen-Degrading Matrix Metalloproteinases and Stimulates Collagen Accumulation in Naturally Aged Human Skin", *J. Invest. Dermatol.*, **114**, 480 (2000).
12. T. Tsunoda, K. Takabayashi, "Stability of All-trans-retinol in Cream", *J. Soc. Cosmet.Chem.*, **46**, 191 (1995).
13. C. Stefanaki, A. Stratigos, A. Katsambas, "Topical Retinoids in The Treatment of Photoaging". *J. Cosmet. Dermatol.*, **4** (2), 130 (2005).
14. W. Smith, N. Saba, "Retinoids as chemoprevention for head and neck cancer: Where do we go from here?". *Critical reviews in oncology/hematology*. **55** (2), 143 (2005).
15. M. Rosen, "Delivery System Handbook for Personal Care and Cosmetic Products : Technology, Applications and Formulation s", *William Andrew, Inc*, 863 (2005).
16. Z. Yuan, Z. Yin, S. Sun, J. Hao, "Densely Stacked Multilamellar and Oligovesicular Vesicles, Bilayer Cylinders, and Tubes Joining with Vesicles of a Salt-Free Catanionic Extractant and Surfactant System", *J. Phys. Chem. B* , **112**, 1414 (2008).
17. K. F. Gallagher, "A New Phosphate Emulsifier for Sunscreens", *Cosmetics & Toiletries magazine*, **113**(2), 73 (1998).
18. B. L. Diffey and J. Dobson, "A New Substrate to Measure Sunscreen Protection Factors Throughout The Ultraviolet Spectrum", *J Soc. Cos. Chem.* **40**, 127(1989).