



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

김 주 덕 교수지도
박사학위 청구논문

레티날의 경피 전달을 위한 다양한 액정
에멀전의 구조분석 및 피부흡수 연구

2022

성신여자대학교 대학원
의류학과
강 진 미

레틴알의 경피 전달을 위한 다양한 액정
에멀전의 구조분석 및 피부흡수 연구

김 주 덕 교수 지도

이 논문을 박사학위 논문으로 제출함.


2021년 10월


성신여자대학교 대학원
의류학과
강 진 미


인 준 서


강진미의 박사학위 논문으로 인준함


2021년 10월

심사위원장 장민정 

심사위원 오상현 

심사위원 지홍근 

심사위원 한지수 

심사위원 김주혁 

성신여자대학교 대학원

논문개요

액정(Liquid Crystal)은 물질의 삼태(三態) 중 액체와 고체의 중간 형태로 일반 유화보다 탁월한 경피전달 시스템(Trans Dermal Delivery System) 구조를 가지고 있다. 효능, 효과가 있는 물질이 효력발생 포스트까지 안정성을 유지하며 도달할 수 있도록 하기 위하여 로션(Lotion), 크림(Cream) 등과 같은 화장품산업 외 의약 및 식품산업에서도 이와 유사한 활용 목적으로 액정유화가 이용되고 있다. 액정유화는 피부 친화적이면서도 특정 유효물질을 안정하게 전달하는 우수한 장점을 갖고 있다.

본 연구는 실험방법으로 화장품의 액정 제조에 있어 액정을 형성하는 주요 성분의 항목과 성분 비를 다르게 처방하여 다양한 액정 에멀전을 실험하고, 기기분석을 통하여 액정 형성을 검증한 후 가장 효율성 높은 액정구조 내에 여드름(Acne)과 주름개선의 유효성분인 레티알(Retinal)을 안정화하여 화장품에서의 응용 가치와 잠재적 가능성을 탐색하는데 목적이 있다.

연구의 내용은 다음과 같다.

첫째, 액정을 형성하는 계면활성제, 고급알코올, 고급지방산 성분 비를 다양하게 원료들을 혼합하여 액정 에멀전을 만들었다. 액정 에멀전 1-7은 계면활성제 Polyglyceryl-10 Oleate(and) Caprylic/ Capric Triglyceride(and)Hydrogenated Lecithin(and)Glyceryl stearate (and) Brassica Campestris (Rapeseed) Sterol(and)PEG-5 Rapeseed Sterol(and) Cetearyl Alcohol(and)Behenyl Alcohol 4% 등의 성분 비와 실험방법을 항목별로 다르게 처방하여 만들었고, 액정 에멀전 8-20은 계면활성제 항목 및 고급 지방산(Fatty Acid)인 스테아릭에씨

드(Stearic Acid)의 성분 비를 0.1%-3.0%로 다양하게 처방하여 실험하였다. 액정 에멀전 21-32는 계면활성제의 항목 및 고급 알코올(Fatty Alcohol) Cetearyl Alcohol의 성분 비를 0.1%-3.0%로 다양하게 처방하여 실험하였다.

둘째, 32종의 제조된 액정 에멀전을 대상으로 다양한 기기 분석을 통하여 액정 구조 및 안정성을 확인하였다. 편광현미경(Polarization Microscope)분석 결과, 32종의 액정 에멀전 중 4번, 12번, 13번, 15번, 17번 21번 액정 에멀전에서 액정 구조의 광학적 특성임이 확인되는 Maltese cross 무늬의 수량과 선명함이 가장 두드러져 액정의 장점을 활용할 수 있음을 확인하였다. 액정 에멀전의 레올로지(Rheology) 특성 분석을 위하여 레오미터로 E.I(Elastic Index)지수, M.V.I(Microscopic Viscosity Index)지수, S.L.B(Solid Liquid Balance)값을 측정 한 결과 3번, 12번, 14번, 17번, 19번, 21번순으로 탄성률이 높게 나타나 점탄성이 강한 Solid-like System으로 확인되었다. 가혹 조건 및 시간 변화에 따른 안정도(Stability)를 터비스칸으로 분석한 결과, 안정상태로 평가되는 T.S.I(Turbiscan Stability Index)지수가 0.5 이하의 액정 에멀전 4번과 18번, 21번의 순으로 나타나 안정성 있는 액정 에멀전의 가치를 검증하였다.

셋째, 편광현미경, 레오미터, 터비스칸 등의 기기분석을 통하여 제조한 32종 액정 에멀전의 측정 결과를 바탕으로 액정 형성에 있어 각 측정항목에서 공통적인 양호한 결과로 Hydrogenated Lecithin(and)Glyceryl stearate(and) Cetearyl Alcohol(and)Stearic acid(and)Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate 4%인 21번 액정 에멀전을 도출하였고, 이를 대상으로 액정의 보다 세밀한 다층구조 분석 및 검증을 위해 Cryo - SEM(Cryogenic Scanning Electron Microscope)을 활용하여 분석한 결과 여러 겹으로 이루어진 다중 층 구조의 이미지를 확인할 수 있었다. 열분석 DSC (Differential Scanning Calorimetry) 분석결과 56.46℃에서 상전이가 일어난다는 것이 관찰되었으며, 액정 상이 상온에서 안정하게 유지하고 있음을 확인하였다. X선 산란분석인

SAXS(Small and Wide Angle X - ray Scattering) 기기분석 결과 소각 X선 산란의 피크(peak) q값의 결과가 라멜라 구조를 나타내어 피부친화적인 구조를 가지고 있는 액정 구조의 특징을 확인하였다.

넷째, 21번 액정 에멀전으로 인체 적용 피부 수분 보유량 측정 결과 사용 전과 비교하여 2주 후 20.028%, 4주 후 34.000%로 개선되었고, 일반 에멀전은 사용 2주 후 8.077%, 4주 후 15.472%로 개선되어 통계적으로 유의한 차를 나타내($p < 0.05$) 액정 에멀전이 우수한 피부 보습 개선기능이 있음을 확인하였다.

다섯째, 레티알의 안정적 상태 유지와 피부 흡수 및 전달의 검증을 위하여 경피 흡수촉진 효과 실험(Franz Diffusion Cell)과 고속 액체 크로마토그래프(HPLC)을 이용하여 분석한 결과 레티알을 담지한 21번 액정 에멀전이 상온에서 안정적으로 일반 에멀전에 비하여 우수하게 피부 깊숙히 침투하는 것을 알 수 있었다.

이와 같은 실험을 통하여 액정 형성에 영향을 미치는 원료의 성분비에 따른 액정 에멀전을 제조하여 가장 이상적인 최적의 액정 에멀전을 도출하였고, 다양한 분석 장비를 사용하여 에멀전의 안정성 및 피부구조와 유사한 라멜라구조의 다중층상을 확인할 수 있었다. 액정 에멀전은 인체 대상 피부 임상실험 결과, 피부 보습 개선 기능이 일반 에멀전보다 우수하였으며, 상온에서 유효성분인 레티알을 함유한 액정 에멀전의 안정성을 검증하였고, 일반 에멀전에 비하여 경피 흡수촉진 효과가 높음을 확인하였다.

이에 본 연구에서 액정 에멀전은 다른 일반 에멀전에 비하여 피부 친화적이고 에멀전 제형의 안정성이 우수하며 레티알과 같은 고기능성 유효물질을 안정성 있게 유지 시켜 줌으로써 피부 흡수에 매우 효과적인 것이 검증된 바 본 연구결과를 통해 화장품 산업의 기술개발 및 기술 향상에 도움이 되기를 기대한다.

목 차

논문 개요

| | |
|--|----|
| I. 서론 | 1 |
| 1. 연구의 필요성 및 의의 | 1 |
| 2. 연구의 목적 및 내용 | 3 |
| II. 이론적 배경 | 6 |
| 1. 화장품 산업과 기술 | 6 |
| 2. 액정(Liquid Crystal) | 10 |
| 3. 레티날(Retinal) | 21 |
| III. 실험재료 및 방법 | 26 |
| 1. 액정 에멀전 제조 | 26 |
| 2. 실험 기기 및 방법 | 36 |
| 1) 액정 에멀전의 편광현미경 분석 | 36 |
| 2) 액정 에멀전의 점도(Viscosity) 및 pH 측정 | 36 |
| 3) 액정 에멀전의 레올로지(E.I, M.V.I, SLB) 측정 | 37 |
| 4) 액정 에멀전 제형의 안정성(Stability) 측정 | 39 |
| 5) 액정 에멀전의 전자현미경(Cryo-SEM(Cryogenic Scanning Electron Microscope)) 측정 | 40 |
| 6) 액정 에멀전의 열분석(DSC((Differential Scanning Calorimetry)) | 42 |
| 7) 액정 에멀전의 X선 산란(Small Angle X-ray Scattering) 분석 | 42 |
| 8) 액정 에멀전의 피부 보습 개선 실험 | 43 |
| 9) 액정 에멀전의 경피 흡수촉진 효과 실험(Franz Cell Test) | 46 |

| | |
|---|----|
| 10) 액정 에멀전의 액체크로마토그래피 (HPLC Stability) 분석 | 49 |
|---|----|

| | |
|--|-----|
| IV. 연구결과 | 50 |
| 1. 액정 에멀전의 편광현미경 분석 결과 | 50 |
| 2. 액정 에멀전의 점도(Viscosity) 및 pH 측정 결과 | 57 |
| 3. 액정 에멀전의 레올로지(E.I, MV.I, SLB) 측정 결과 | 64 |
| 4. 액정 에멀전 제형의 안정성(Stability) 측정 결과 | 86 |
| 5. 액정 에멀전의 전자현미경(Cryo-SEM(Cryogenic Scanning Electron Microscope)) 측정 결과 | 90 |
| 6. 액정 에멀전의 열분석(DSC(Differential Scanning Calorimetry)) 결과 | 92 |
| 7. 액정 에멀전의 X선 산란분석(SAXS(Small Angle X-ray Scattering)) 결과 | 94 |
| 8. 액정 에멀전의 피부 보습 개선 실험 결과 | 96 |
| 9. 액정 에멀전의 경피 흡수촉진 효과 실험(Franz Cell Test) 결과 | 98 |
| 10. 액정 에멀전의 액체크로마토그래피(HPLC) 분석 결과 | 100 |
| V. 결론 | 103 |

참 고 문 헌
 ABSTRACT
 부 록

표 목 차

| | |
|--|----|
| Table 1. Domestic, Global Companies and Contents Applying Technology | 9 |
| Table 2. Detectors of Liquid Crystals and Their Forms and Types | 11 |
| Table 3. Product Names and Manufacturers and Countries of the Ingredients Used | 28 |
| Table 4. Liquid Crystal Emulsion Manufacturing Prescription of Surfactant Change(LCE1-7) | 29 |
| Table 5. Liquid Crystal Emulsion Production Prescription by Changing the amount of Fatty Acids (LCE8-14)_Phyto Care 4% | 31 |
| Table 6. Liquid Crystal Emulsion Production Prescription by Changing the amount of Fatty Acids (LCE15-20)_Tegocare450 3% | 32 |
| Table 7. Liquid Crystal Emulsion Production Prescription by Changing the amount of Fatty Alcohol (LCE21-26)_Phyto Care 4% | 33 |
| Table 8. Liquid Crystal Emulsion Production Prescription by Changing the amount of Fatty Alcohol (LCE27-32)_Tegocare 450 3% | 34 |
| Table 9. Prescription of Liquid Crystal Emulsion 21 and General Emulsion | 43 |
| Table 10. Age of Test Participants | 44 |
| Table 11. Prescription of Liquid Crystal Emulsion and General Emulsion Containing Retinal | 46 |
| Table 12. Viscosity according to the Type of Surfactant in Liquid Crystal Emulsion (LCE1-7) | 57 |

| | |
|--|----|
| Table 13. Viscosity according to Fatty Acid Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Phyto Care 4% (LCE8-14) | 58 |
| Table 14. Viscosity according to Fatty Acid Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Tegocare 450 3% (LCE15-20) | 59 |
| Table 15. Viscosity according to Fatty Alcohol Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Phyto Care 4% (LCE21-26) | 60 |
| Table 16. Viscosity according to Fatty Alcohol Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Tegocare 450 3% (LCE27-32) | 60 |
| Table 17. pH according to the Type of Surfactant in Liquid Crystal Emulsion (LCE1-7) | 61 |
| Table 18. pH according to Fatty Acid Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Phyto Care 4% (LCE8-14) | 62 |
| Table 19. pH according to Fatty Acid Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Tegocare 450 3% (LCE15-20) | 62 |
| Table 20. pH according to Fatty Alcohol Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Phyto Care 4% (LCE21-26) | 63 |
| Table 21. pH according to Fatty Alcohol Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Tegocare 450 3% (LCE27-32) | 64 |
| Table 22. T.S.I Index in Descending Order of Liquid Crystal Emulsion .. | 90 |
| Table 23. MM100 Measured Value and Skin Moisture Improvement Rate of Liquid Crystal Emulsion 21 | 97 |
| Table 24. MM100 Measured Value and Skin Moisture Improvement Rate of General Emulsion | 97 |
| Table 25. Statistical Analysis Results between Liquid Crystal Emulsion and General Emulsion | 97 |

그림 목 차

| | |
|--|----|
| Figure 1 Classification of Liquid Crystal | 13 |
| Figure 2. Molecule Arrangement of Thermotropic Liquid Crystal | 15 |
| Figure 3. Formation Process Model Lyotropic Liquid Crystal | 17 |
| Figure 4. Schematic Representations of Structures and Their Corresponding Critical Packing Parameter | 19 |
| Figure 5. The Structure of Lamella Phase | 20 |
| Figure 6. The Structural of Retinal | 21 |
| Figure 7. Vitamin A Metabolic Process Model | 23 |
| Figure 8. Efficacy between Retinol and Retinal - Containing Samples | 25 |
| Figure 9. Manufacturing Process of Liquid Crystal Emulsion | 35 |
| Figure 10. Image and Measuring Mechanism of Rheolaster | 38 |
| Figure 11. Image and Measuring Mechanism of Turbiscan Range | 39 |
| Figure 12. Calculation Process Formula of T.S.I Stability | 40 |
| Figure 13. Analysis and Measurement Process of Cryo-SEM Quanta 3D | 41 |
| Figure 14. Formulation for Calculating Skin Moisture Improvement Rate | 45 |
| Figure 15. Image and Measuring Mechanism of Franz Diffusion Cell System | 48 |
| Figure 16. Polarization Microscope Maltese Cross Image according to the Type of Surfactant in Liquid Crystal Emulsion 1-7 | 52 |
| Figure 17. Polarization Microscope Maltese Cross Image according to Fatty Acid Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Phyto Care 4% (8-14) | 53 |

| | |
|---|----|
| Figure 18. Polarization Microscope Maltese Cross Image according to Fatty Acid Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Tegocare 450_3%(15-20) | 54 |
| Figure 19. Polarization Microscope Maltese Cross Image according to Fatty Alcohol Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Phyto Care 4%(21-26) | 54 |
| Figure 20. Polarization Microscope Maltese Cross Image according to Fatty Alcohol Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Tegocare 450_4%(27-32) | 55 |
| Figure 21. E.I according to the Typ of Surfactant in Liquid Crystal Emulsion(1-7) | 65 |
| Figure 22. E.I according to Fatty Acid Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Phyto Care 4%(8-14) | 67 |
| Figure 23. E.I according to Fatty Acid Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Tegocare 450_3%(15-20) | 68 |
| Figure 24. E.I according to Fatty Alcohol Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Phyto Care 4%(21-26) | 69 |
| Figure 25. E.I according to Fatty Alcohol Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Tegocare 450_4%(27-32) | 70 |
| Figure 26. M.V.I according to the Typ of Surfactant in Liquid Crystal Emulsion(1-7) | 72 |
| Figure 27. M.V.I according to Fatty Acid Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Phyto Care 4%(8-14) | 73 |
| Figure 28. M.V.I according to Fatty Acid Mixing Ratio of Liquid Crystal | |

| | |
|---|----|
| Emulsion, Tegocare 450_3%(15-20) | 75 |
| Figure 29. M.V.I according to Fatty Alcohol Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Phyto Care 4%(21-26) | 76 |
| Figure 30. M.V.I according to Fatty Alcohol Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Tegocare 450_4%(27-32) | 77 |
| Figure 31. S.L.B according to the Typ of Surfactant in Liquid Crystal Emulsion(1-7) | 81 |
| Figure 32. S.L.B according to Fatty Acid Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Phyto Care 4%(8-14) | 82 |
| Figure 33. S.L.B according to Fatty Acid Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Tegocare 450_3%(15-20) | 83 |
| Figure 34. S.L.B according to Fatty Alcohol Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Phyto Care 4%(21-26) | 84 |
| Figure 35. S.L.B according to Fatty Alcohol Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Tegocare 450_4%(27-32) | 85 |
| Figure 36. Analysis Data - Stability Index vs. Time (t) of Liquid Crystal Emulsion(1-7) | 86 |
| Figure 37. Analysis Data - Stability Index vs. Time (t) of Liquid Crystal Emulsion(8-14) | 87 |
| Figure 38. Analysis Data - Stability Index vs. Time (t) of Liquid Crystal Emulsion(15-20) | 88 |
| Figure 39. Analysis Data - Stability Index vs. Time (t) of Liquid Crystal Emulsion(21-26) | 89 |
| Figure 40. Analysis Data - Stability Index vs. Time (t) of Liquid | |

| | |
|---|-----|
| Crystal Emulsion(27-32) | 90 |
| Figure 41. Cryo-SEM Image of Liquid Crystal Emulsion | 92 |
| Figure 42. DSC of Liquid Crystal Emulsion 21 | 93 |
| Figure 43. SAXS of Liquid Crystal Emulsion 21 | 94 |
| Figure 44. Definition of Scattering Peak q-value | 95 |
| Figure 45. Measured Value of MM100 Moisture Content according to the Period of Use between General Emulsion and Liquid Crystal Emulsion | 98 |
| Figure 46. Measured Value of Percutaneous Absorption according to Time of Liquid Crystal Emulsion | 99 |
| Figure 47. Retinal stability with Light of Liquid Crystal Emulsion and General Emulsion | 101 |
| Figure 48. Retinal stability with Temperature(40°C) of Liquid Crystal Emulsion and General Emulsion | 101 |
| Figure 49. Retinal stability with Temperature and Light of Liquid Crystal Emulsion and General Emulsion | 102 |

I. 서 론

1. 연구의 필요성 및 의의

화장품 산업은 현대과학과 기술발전에 힘입어 고도로 성장하고 있으며, 시시각각 새로운 개념과 향상된 기능을 겸비한 제품들이 출시되고 있다¹⁾.

화장품의 사용 목적이 인체 피부 및 모발의 건강을 유지하거나 증진하기 위하여 사용하는 물품인 만큼 최근 화장품 기술 동향은 기초과학을 바탕으로 하는 피부 생리학적 접근과 관련된 시도가 다양하게 이루어지고 있는 추세이다.²⁾ 소비자들에게 가장 관심도 높은 것 중의 하나인 화장품의 효능·효과와 밀접한 상관성을 가지고 있는 피부 흡수 즉, 경피전달(Trans Dermal Delivery)의 효율적인 메커니즘 및 전달과정 중 유효물질의 안정성(Stability)은 매우 중요하다.³⁾ 고비용과 최신 트렌드를 적용한 우수 화장품이라도 피부 세포의 특성과 화장품 제형을 고려하지 않으면 바람직한 피부보호는 물론 기능성 물질의 안정하고 효율적인 흡수는 불가능할 것이다.

인체 피부는 생리학적으로 피지와 같은 유분과 세포 내 수분을 조화롭게 보유하면서 중성의 건강하고 탄력적인 피부를 유지할 수 있게 되는데, 이러한 피부 항상성(恒常性)은 내적·외적 환경에 의하여 언제든지 균형이 깨질 수 있으며, 이때 화장품을 사용함으로써 외부에서 유·수분을 피부에 공급하고 보완하여 밸런스를 이어갈 수 있다.⁴⁾

1) 구태규(2018). 화장품 산업의 미래와 성장동력, *한국뷰티경영학회지*, 6(1), pp. 11-28.

2) 국가법령정보센터 화장품법 제2조 / 경기열(2018). A Trend of Development of Cosmetic Formula Containing Poorly Soluble Active Ingredients. *한국피부장벽학회지*, 20(1), pp. 49-55.

3) Ashtikar, Mukul, Kalpa Nagarsekar, Alfred Fahr(2016). Transdermal Delivery from Liposomal Formulations. Evolution of the Technology over the Last Three Decades. *Journal of Controlled Release*, 2016(242) pp. 126-140.

4) 김주덕(2011). 최신화장품학-단장에서 화장까지, *서울:광문각*, pp. 29-32.

피부조직 내에서 자연스럽게 유·수분이 공존하는 것과 달리 통상적으로 물과 기름은 섞이기 어렵고, 섞인다 하더라도 쉽게 분리되기 쉬운 성질을 가지고 있다.⁵⁾ 화장품에서 로션이나 크림과 같이 유탁(乳濁)한 상태를 형성하고 있는 제형인 에멀전(Emulsion)은 제조 기술 중 유화가 적용된 것으로 일반적으로 섞이지 않는 물과 기름을 분리되지 않도록 계면활성제인 유화제를 이용하여 미세하게 분산·공존시키는 기술을 의미한다.⁶⁾

로션과 크림 등의 유화제형은 모두 유변학적 특징을 지니고 제형마다 점탄성(粘彈性) 및 유동학적 위치를 나타낸다. 특히 이중에서 액정(Liquid Crystal)은 물질의 삼태(三態) 중 액체와 고체의 중간 형태로 일반 유화보다 탁월한 경피전달 시스템(Trans Dermal Delivery System) 구조를 가지고 있다.⁷⁾

인체 내 피부세포의 특성에 따른 피부 친화적 침투와 흡수를 용이하게 하기 위한 유화(乳化) 기술의 개발로 액정유화와 같은 제조 기술이 기초제품 뿐만 아니라 화장품의 여러 분야에서 활용되고 있으며,⁸⁾ 효능 영향 물질이 효력 발생 포스트까지 안정성을 유지하며 도달할 수 있도록 하기 위하여 로션, 크림 등과 같은 화장품 산업 외 의약 및 식품산업에서도 이와 유사한 활용 목적으로 액정유화가 이용되고 있다.⁹⁾ 이처럼 액정유화는 피부 친화적이면서도 특정 유효물질을 안정하게 전달하는 우수한 장점을 가지고 있다.¹⁰⁾

5) 김주덕(2004). 신화장품학. 서울:동화기술교역, pp. 37-44.

6) 김주덕, 경기열, 조진훈, 타가미히로(2011), 화장품 과학 가이드, 서울:광문각, pp. 397-400.

7) 유혁상, 강면구, 김영의, 길상원, 이솔, 장지희, 김수지, 윤명석, 유권중, 이종배(2016). Effects of Liquid Crystal-Based Formulation on Transdermal Delivery of Retinyl Palmitate and Proliferation of Epidermal Cells. *한국고분자학회지*, 24(1), pp. 44-50.

8) Fatin Ed Hajjai, Chifure Holdings Corporation Japan(2020), Scalable production of wearable lipid polymer composite films featuring skin like properties, *The 31st IFSCC Congress 2020 Yokohama*, Podium-36

9) Cooper, Thomas M, Joy E H., David J S., Stephanie L., Douglas M. K., Aaron R B., Eduardo A., Ivana M., Gleb T., Ronald F Z., Michal B., Mathieu L., Patrick N.(2020). Nanoscale Organization of a Platinum(II) Acetylide Cholesteric Liquid Crystal Molecular Glass for Photonics Applications. *Advanced Functional Materials*, 30(28), pp. 1910562-N/a

10) 우병영, 민대진, 백홍수, 김신형, 황준영, 박영호, 이존환, 신송석(2014), 비동물성 콜레스테릭 액정의 안정성과 보습효능에 관한 연구. *대한화장품학회지*, 40(2), pp. 141-153.

액정 제조 기술이 의학, 약학, 식품업계에서 널리 활용되고 있으며, 관련 선행 연구가 및 양적 결과물은 다양하다.¹¹⁾ 그러나 화장품 분야에서 다양한 액정 제조 및 액정이 형성되는 원료조성의 특성을 고려한 성분 비에 따른 실험과 유효물질인 레티알(Retinal)을 전달체로서 다양한 기기를 활용한 결과물 분석 등 향후 기대되는 우수한 잠재성과 가치 검증에 대한 연구는 부족한 실정이다.

본 연구에서는 화장품의 액정 제조에 있어서 액정을 형성하는 주요 성분의 여러 가지 조성과 다양한 실험으로 최적의 액정 에멀전을 얻은 후 이에 레티알을 함유하여 다양한 기기 분석 및 피부 임상 실험 등을 통해 화장품에서의 응용 가치와 잠재적 가능성을 탐색함으로써 향후 관련 산업에 유용한 기초 자료로 활용되기를 기대한다.

2. 연구의 목적 및 내용

본 연구는 액정 에멀전의 제조와 형성에 영향을 미치는 성분을 항목별로 조성 비율을 다양하게 처방 · 실험하고, 에멀전의 액정 형성 정도와 안정성 분석을 위하여 인체 피부 보습 실험, 인공 피부 흡수 실험, 여러 가지 고성능 분석 장비들을 이용하여 효율적 피부 흡수에 용이한 라멜라(Lamella) 액정구조¹²⁾를 확인한 후 아크네, 주름개선 등의 효능 · 효과는 우수하나 빛, 열, 공기 등에 불안정한 유효성분인 레티알의¹³⁾ 안정한 경피전달체로서 액정 에멀전

11) Geng, Yong, Junghyun Noh, Irena Drevensek-Olenik, Romano Rupp, Gabriele Lenzini, and Jan P. F Lagerwal l(2016). High-fidelity Spherical Cholesteric Liquid Crystal Bragg Reflectors Generating Unclonable Patterns for Secure Authentication. *Scientific Reports* 6(1), p. 26840.

12) Herrmann Laure, Patrick Kékicheff(2016). Effect of Dissolved Polymer on the Elasticity and Plasticity of a Lyotropic Lamellar Mesophase, *Macromolecular Symposia*, 359(1), pp. 88-103.

13) 양희선, 안주영, 김채진, 구태성, 이은희, 육순홍, 이재휘, 신병철, 조선행(2021). 고분자 마이셀을 이용한 레티놀 제형개발: 레티놀 안정성. *한국고분자학회지*, 45(1), pp. 79-88.

의 활용 가치를 검증하고자 하는데 목적이 있다.

이에 다음과 같은 실험으로 액정 에멀전을 연구, 분석하였다.

첫째, 액정을 형성하는 재료들을 다양한 성분 비로 32종의 액정 에멀전을 실험한다. 유화제와 고급 지방산(Fatty Acid), 고급 알코올(Fatty Alcohol)은 액정을 형성함에 있어 주요한 역할을 하는데, 본 연구에서는 계면활성제인 Polyglyceryl-10 Oleate(and)Caprylic/Capric Triglyceride(and)Hydrogenated Lecithin(and)Glyceryl stearate(and)Brassica Campestris(Rapeseed) Sterol (and)PEG-5 Rapeseed Sterol(and)Cetearyl Alcohol(and)Behenyl Alcohol, Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate, Cetearyl Glucoside, Hydrogenated Lecithin(and)Glyceryl stearate(and)Cetearyl Alcohol(and)Stearic acid(and) Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate, Arachidyl Alcohol (and) Behenyl Alcohol (and) Arachidyl Glucoside, Cetearyl Olivatе(and)Sorbitan Olivatе 성분의 배합 비율과 제조 방법을 항목별로 다르게 처방하여 제조한다. 고급 지방산인 스테아릭에씨드(Stearic Acid)와 고급 알코올의 Cetearyl Alcohol 를 0.1%에서 3.0%까지 다양화하고, 여기에 각각 계면활성제 두 항목인 Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate 과 Hydrogenated Lecithin(and) Glyceryl stearate(and)Cetearyl Alcohol(and)Stearic acid(and)Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate 를 배합하여 제조한다.

둘째, 32종의 제조된 액정 에멀전을 대상으로 액정결정의 광학적 성질을 분석하기 위하여 편광현미경(Polarization Microscope)을 사용하여 액정 에멀전 각각의 Maltese Cross 무늬 발현을 확인한다. 레올로지적 특성 즉, 전단 응력 변화의 점탄성(粘彈性), 유동도(流動度)를 측정하는 레오미터(Rheometer)를 사용하여 E.I(Elastic Index)지수, M.V.I(Microscopic Viscosity Index)지수,

S.L.B(Solid Liquid Balance)값을 측정한다. 점도계(Viscotmeter)를 활용하여 점성도(Viscosity)을 측정하고, pH Meter 기기로 액정 에멀전의 pH를 측정한다. 터비스칸(Turbiscan) 분석기기를 이용하여 가혹 조건 및 시간 변화에 따른 액정 에멀전의 안정성을 분석한다.

셋째, 편광현미경, 레오미터, 터비스칸 등의 기기분석을 통하여 32종 액정 에멀전의 측정 결과 분석을 바탕으로 액정 형성에 있어 각 측정항목에서 공통적으로 가장 양호한 결과를 나타낸 액정 에멀전을 도출한다.

넷째, 도출된 액정 에멀전을 대상으로 전자현미경(Cryo - SEM(Cryogenic Scanning Electron Microscope))을 활용하여 형성된 액정의 세밀한 다층구조를 분석한다.

다섯째, 액정 에멀전의 열분석법(DSC(Differential Scanning Calorimetry))을 이용하여 액정 라멜라(Lamella)구조의 안정적 배열상태를 확인한다.

여섯째, X선 산란분석법(SAXS(Small and Wide Angle X - ray Scattering))을 통하여 구체적이고 상세한 액정 에멀전의 형태와 구조적 특징을 분석한다.

일곱째, 액정 에멀전의 특징인 보습 개선 기능을 측정하기 위하여 MoistureMap MM100 기기를 이용한 인체 적용 피부 표면 임상시험으로 수분 보유 기능 정도를 분석한다.

여덟째, 레틴알의 안정적 상태 유지와 피부흡수 검증을 위하여 피부투과 실험(Franz Diffusion Cell)과 고속 액체 크로마토그래프 질량분석법(HPLC)을 통하여 32종 액정 에멀전 중 도출된 액정 에멀전에 레틴알을 담지하여 제조한 후 레틴알을 함유한 일반 에멀전과 비교 분석한다.

II. 이론적 배경

1. 화장품 산업과 기술

1) 화장품 산업 현황

화장품(Cosmetic)의 유래는 그리스 어원인 ‘Cosmos’에서 비롯된 것으로¹⁴⁾ 인류의 시작부터 오랜 시간이 지난 지금에 이르기까지 종교, 신체보호, 사회구성원, 심리적 만족 등의 의미를 갖고 인간 생활에 밀접히 관여하면서 화장품 산업은 눈부신 발전과 지속적 성장을 하고 있다.¹⁵⁾

글로벌 화장품산업은 전 세계적 불황에도 불구하고 수요를 지속적으로 창출해내는 미래 유망산업으로 위상을 넓혀가고 있다. 특히 새로운 소비 트렌드 부상과 유통채널의 다양한 발전 가능성으로 앞으로의 성장이 더욱 기대되는 분야이다.¹⁶⁾

2019년 세계 화장품 시장규모는 4,203억 달러로 전년 대비 4.5% 증가했다. 2020년 코로나19로 인한 세계 경제 수요 및 공급 악화로 화장품 산업 성장에 제약이 있지만, 향후 유통시장의 디지털전환, 라이브 커머스 등의 활용으로 2021년 이후 세계 화장품 시장규모는 반등할 것으로 예상되며 2024년(5,263억 달러)까지 지속적인 증가세를 보일 것으로 예측하고 있다.¹⁷⁾

14) Resinski, Rebecca(1998). Cosmos and Cosmetics: Constituting an Adorned Female Body in Ancient Greek Literature, *ProQuest Dissertations Publishing*.

15) 최송운, 장한준, 이제백, 이환명, 김도윤, 박주훈 (2017) 화장품의 역사와 광고, *기초과학연구논문집*, 25(1), pp. 7-16.

16) 이정민, 장민아(2021). 기능성 화장품 국내외 산업 동향 연구. *한국응용과학기술학회지*, 38(2), pp. 618-627.

17) Euromonitor International 자료. 2021(Feb)

2019년 화장품 시장규모는 미국이 804억 달러(19.1%)로 개별국가 기준 세계에서 가장 큰 시장이며, 다음으로 중국(619억 달러, 14.7%)이 가파르게 성장하고 있다. 이어서 일본(357억 달러, 8.5%), 브라질(257억 달러, 6.1%), 독일(165억 달러, 3.9%)의 순으로 나타났다. 한국의 2019년 화장품 시장규모는 123억 달러로 프랑스에 이어 8위를 차지했으며, 세계 화장품 시장에서 차지하는 비중은 2.9% 수준이다. 국내 화장품산업 총 생산규모는 16조 2,633억 원으로 전년대비 14.7% 증가했다. 최근 5년 연평균(2015-19) 증가율이 10.9%로 매년 10% 이상 지속 성장하는 것으로 나타났다. 화장품 수출은 해마다 빠른 속도로 증가하여 2019년 7조 6,359억 원으로 전년대비 4.2% 증가했으며, 수입(1조 9,073억 원)은 전년대비 2.3% 감소했다.¹⁸⁾

국내 화장품의 뚜렷한 수출 성장세와 수입의 감소에 따라 2019년 무역수지는 2014년 흑자전환 이후로 흑자 규모가 매년 크게 상승하고 있다. 2020년 코로나19로 인한 경기 침체에도 화장품 수출이 증가해 화장품 무역수지 흑자 규모가 처음으로 7조 원을 기록하였다. 한국은 '17년 49억 4,464만 달러(5조 5,898억 원) 규모의 화장품 수출로 세계 4위를 달성한 후, 세계 경제의 불황 속에서도 견고한 성장을 이어가 3년 만에 세계 3위를 기록하며 화장품 G3국가로 도약하였다.¹⁹⁾

2) 화장품 기술 동향

화장품은 한국의 대표적인 수출 효자 산업으로 입지를 굳건히 다지면서 2019년 정부는 "(K-뷰티) 미래 화장품 육성 방안" 을 발표하였다. 특히 화장

18) 한국보건산업진흥원(2020). 화장품산업분석보고서-고부가가치 보건의료 미래형 신산업 통계 개발 사업. pp. 10-12.

19) 식품의약품안전처 보도자료(2020),(2021), 바이오생약국 화장품정책과.

품산업 기초소재 및 신기술 연구개발(R&D)을 확대 추진하여 세계 기술 수준 대비 '18년 86.8% → '22년 90% → '30년 95% 기대로 '지속 가능한 K뷰티 혁신기술 개발'의 핵심과제를 선정하였다. 이에 정부는 대규모 연구개발 투자를 비롯해 산업 인프라 구축 등을 지원하기로 하였다.²⁰⁾

흙, 식물 등 주변 자연 재료를 이용하여 빵고 이겨서 신체에 사용했던 화장품은 오랜 시간을 거쳐 고대 시대부터 가내수공업과 산업혁명의 대규모 공장 생산을 거쳐 4차 산업혁명 시대의 화장품 기술은 하루가 다르게 새로운 혁신 기술을 통해 고기능성 화장품 개발에 더욱 박차를 가하고 있다.²¹⁾

화장품 원료 및 기술에 대한 글로벌 특허 동향을 살펴보면, 2021년 3월 2일 기준 468,190건이며, 국가별 화장품 특허 점유율은 미국이 192,900건으로 전체 특허 출원량의 41.2%를 점유하고 있고, 다음으로 특허 협력조약인 PCT 83,968건(17.9%), 유럽 65,459건(14.0%), 일본 45,174(9.6%)건, 중국 31,895건(6.8%), 한국 12,634건(2.7%) 순으로 나타났다. 종목별 화장품 관련 특허에서는 A61Q 19/00(스킨케어제) 기술이 4,334건으로 1위를 차지하고 있다.²²⁾

스킨케어 제품은 기능성 측면에서의 시장수요가 증가하면서 고기능 제품을 중심으로 화장품 기술이 발전하고 있다. 화장품 유형별 시장에서 기초화장용 제품류가 색조나 세정용 등 다른 제품류에 비하여 2018년 9조 3,704억원(60.4%)으로 가장 비중이 높게 나타나며, 또한 지속적으로 증가 및 확대되고 있다.²³⁾

시장의 니즈와 혁신기술 및 첨단과학에 힘입어 고기능 고품질 제품에 대한 연구개발이 이루어지고 있는데 의약품의 특성을 겸비한 파마슈티컬(Pharmaceutical), 코스메슈티컬(Cosmeceutical), 피부흡수, 피부 친화적이며 환경

20) 관계부처합동, K-뷰티 미래 화장품산업 육성방안 보도자료, 2019.12.5.

21) 비피뷰티바이오사업부(2018). 전문가가 말하는 화장품업 진입 및 미래 생존전략-사업자를 위한 화장품 정보 각론. 서울:비피기술거래, pp. 3-4.

22) 이승주(2021). 화장품 특허 네트워크 분석. 한국지능시스템학회 논문지, 31(3), pp. 230-237.

23) 이예원, 정일영, 진설아, 이광호(2021). 한국 화장품 산업 지식네트워크 흐름 분석. 기술혁신학회지, 24(3), pp. 439-459.

요소를 고려한 나노기술(Nanotechnology), 생명공학(Biotechnology), 나노생명공학(Nanobiotechnology), 뿐만 아니라 증강현실(AR), 인공지능(AI) 등의 디지털 기술을 이용한 퍼스널케어 기술, 희소적 가치를 지닌 천연소재의 발굴에 의한 내추럴, 유기농, 비건 등의 융복합 기술 등으로 상호간 시너지 효과를 기대하고 있다.²⁴⁾

〈Table 1〉은 국내외 화장품 기업의 관련 기술 적용 제품 및 브랜드 사례이다.²⁵⁾

Table 1. Domestic, Global Companies and Contents Applying Technology

| Manufacturer | Specific Product, Brand | Applicable Technology |
|--------------|-------------------------|---------------------------|
| 로레알 | 라로슈포제, 스킨슈티컬즈 | TM 마이크로 캡슐레이션 |
| 시세이도 | 수퍼 엑스폴리에이팅 디스크 | 바이오 엑스폴리덤 기술 |
| 에스티로더 | 나이트 리페어 | 리포좀 바이오 테크놀로지 |
| 존슨앤존슨 | ROC | 고기능 제품 안정화 나노캡슐 |
| LG 생활 건강 | CNP 레티알 DX TM 트리트먼트 | 레티알 안정화 캡슐레이션 리포좀 기술 |
| 아모레 퍼시픽 | 아이오펜 레티놀 엑스퍼트 | 레티놀 안정화 캡슐레이션, 큐브셀TM기술 |

24) 삼성KPMG경제연구원(2020). 화장품산업 9대 트렌드 및 글로벌 M&A 동향, *Samjong Insight*, 71, pp. 1-40.

25) 아모레퍼시픽, 중앙일보, 뷰티경제, 장업신문(2021.09.03.)

2. 액정

1) 액정의 개념

액정(Liquid Crystal)은 액체(Liquid)처럼 유동하지만 방향에 따라서 광학적 성질을 달리하고 결정체(Crystal)를 닮은 성질을 일컫는다.²⁶⁾

물질의 삼태(三態)란 본래의 성질은 변하지 않고 상태만 변하여 고체, 액체, 기체가 된 것으로서 고체는 분자 간의 거리가 붙어 있고, 분자 에너지가 적으며, 분자운동은 위치하고 있는 그 자리에서 입자를 구성하는 단위 입자들의 결합이 늘었다 줄었다 하는 진동운동을 하는 것이다. 반대로 기체는 분자 간의 거리가 멀리 떨어져 있고, 분자 에너지가 크면서 진동운동, 입자의 무게 중심을 중심으로 움직이는 회전운동, 입자의 각 점이 평행이동 할 때와 같은 병진(竝進)운동을 하며 삼태(三態) 중 가장 자유롭게 분자운동을 하는 것이다. 액체는 고체와 기체의 중간 상태로 분자 간의 거리가 약간 떨어져 있고, 일정 용기 속에서 진동과 회전, 병진운동을 하는 것을 말한다.²⁷⁾

액정은 분자가 차지하는 위치와 분자축 방향이 3차원 공간의 고체에서 볼 수 있는 것과 같이 완전한 규칙성을 가지는 상태와 통상의 등방성(等方性) 액체에서 볼 수 있는 것과 같은 불규칙한 상태와의 중간 상태를 가르키는 물질이다. 물질의 이러한 상(狀)을 액정 또는 중간상(Mesomorphic Phase, Mesophase)이라고 하며, 액체와 결정이 양립하는 성질을 가진 물질로서 외관적으로 유동성이 있는 점도의 액체이면서 광학적으로는 이방성(異方性)을 띤 결정의 모습을 지니고 있다.²⁸⁾

26) 김주덕(2004). 전계서, pp. 234-235.

27) David Feldmann, Salim R. Maduar, Mark Santer, Nino Lomadze, Olga I. Vinogradova & Svetlana Santer.(2016) Manipulation of small particles at solid liquid interface: light driven diffusioosmosis, *Scientific Reports*, 6, Article number: 36443(2016)

28) Gregory A DiLisi(2019). Mesophases of matter, *Morgan & Claypool Publishers*, 2, pp. 1-4.

1880년대 이후 액정 발견자와 그에 따른 형태 및 종류의 내용은 <Table 2> 와 같다.²⁹⁾

Table 2. Detectors of Liquid Crystals and Their Forms and Types

| 년도 | 발견자 | 형태(종류) |
|-------|--------------------------|---|
| 1888년 | F. Reinitzer | Cholesterol의 안식향산, 초산의 에스테르 화합물 |
| 1889년 | O. Lehmann | 광학이방성 결정에서 복굴절성 발견 |
| 1922년 | G. Friedel | Cholesteric형 액정 |
| 1968년 | J. Wycoki | 상전이(Phase Change: PC)형 액정 |
| 1968년 | G. Heilmeler | 동적산란(Dynamic Scattering : DS)형 액정 (Guest Host : GH)형 액정 |
| 1971년 | M. Schadt | (Twisted Nematic : TN)형 액정 |
| 1971년 | M. Schjeket M. Hareng | 복굴절 제어 (Electrically Controlled Birefringence)형 액정 |
| 1972년 | F. Kahn | 열 효과형 액정 |
| 1972년 | Westinghouse | (Thin Film Transistor : TFT)형 액정 |
| 1975년 | R. Meyer | (카이랄스 Metic : SC)형 액정 |
| 1977년 | Chandrasekhar | 원반상형(Discotic)액정 |
| 1984년 | T. Scheffer | (Super Twisted Birefringence Effect : SBE)형 액정 (Super Twisted Nematic : STN)형 액정 |

2) 액정의 분류

물질의 상태를 다르게 나타내는 요소에는 압력, 부피, 온도, 농도가 있다. 시

29) Hirohisa Kawamoto(2002). The history of liquid-crystal displays, *Proceedings of the IEEE*, 90(4), pp. 460-500.

편위의 압력이 상당한 정도로 변하게 되면 물질의 상은 마치 온도가 변화하는 것과 같이 변화하는데 사실 압력은 온도와 반대되는 방법으로 작용한다. 즉, 온도를 일정하게 유지하면서 압력을 높이면 압력을 일정하게 유지하면서 온도가 낮아지는 것과 같은 상전이(相轉移)를 관찰하게 된다. 또한 온도를 일정하게 유지하는 동안 혼합물 중 한 성분의 농도가 변하게 되었을 때 상전이(相轉移)가 일어난다. 여기서 온도는 상전이(相轉移)를 결정하는 가장 중요한 변수가 되므로 온도 전이형 액정(열방성, Thermotropic Liquid Crystal) 이라고 한다.³⁰⁾

또한 물질의 외상을 결정하는데 온도가 중요한 변수일지라도 다른 성분에 대하여 한 성분의 상대적 농도에 따라 외상에 중요하게 관여하는 경우 이를 농도 전이형 액정(Lyotropic Liquid Crystal)이라고 한다.³¹⁾ 〈Figure 1〉은 액정의 분류에 따른 분자 배열의 구조도이다.³²⁾

30) 유창재, 이신두(2013). 액정의 비등방 물성 및 광학 특성. *한국광학학회지*, 24(4) pp159-167

31) Lintuvuori, J S, K. Stratford, M E Cates, and D. Marenduzzo(2018). Mixtures of Blue Phase Liquid Crystal with Simple Liquids: Elastic Emulsions and Cubic Fluid Cylinders, *Physical Review Letters* 121.3 (2018), p. 037802.

32) Apparao Gudimalla, Marta Lavrič, Maja Trček.(2020). Nanoparticle-Stabilized Lattices of Topological Defects in Liquid Crystals, *International Journal of Thermophysics*, 41(4).

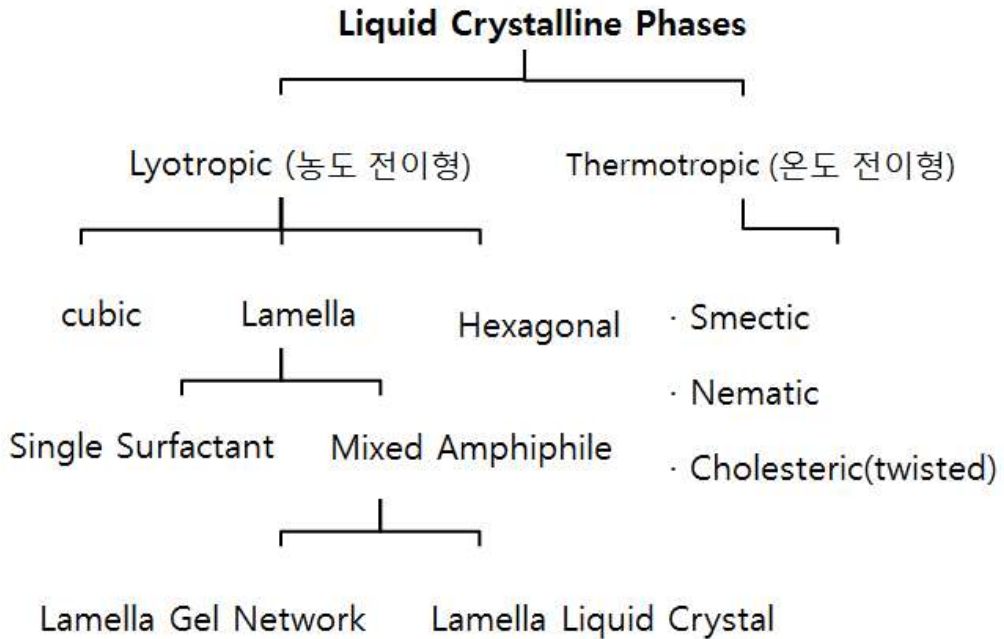


Figure 1. Classification of Liquid Crystal

(1) 열방성 액정(Termotropic Liquid Crystal)

열방성 액정은 액정 분자의 배열방식에 따라 세 가지 종류로 구분하는데 첫 번째로 시간에 따른 순간 보여 지는 모습에서의 분자 수가 규칙적인 공간 평면 사이보다 평면상에 더 많이 위치하는 것을 스멕틱 액정(Smectic Liquid Crystal) 이라고 한다.³³⁾ 스멕틱 액정은 사용 중인 비누접시 바닥이 끈적이는 것을 볼 수 있는 예로 그 어원은 그리스 단어 비누(Goo)를 의미하는 데서 유래되었다.³⁴⁾ 분자들이 불규칙하고 자유롭게 움직이지만 어느 정도 방향질서

33) Jean-Christophe Loudet and Philippe Poulin(2002). Liquid Crystal Emulsions, *J. Dispersion Science and Technology*, 23(1-3), pp. 143-154

34) Douglas Harper(2001). goo, Etymology Dictionary.

뿐만 아니라 위치 질서도 함께 존재하므로 방향자를 향하여 스스로 Layer를 형성하면서 배열한다. 즉, 각각의 분자가 Layer에 고정되어 있어 층 단위로는 움직일 수 있으나 개별적으로 움직일 수 없는 것이 특징이다. 스멕틱 A상은 방향자가 층 평면과 수직을 보이고, 스멕틱 C상은 방향자가 층 평면과 90°와 다른 각을 나타낸다. 스멕틱 A부터 스멕틱 K까지 보고되었으나 문자 순서로 지정한 것은 물리적인 이유가 아니라 시간 흐름에 따른 역사적 원인이며, 새로운 스멕틱 상이 발견될 때마다 문자가 덧붙여졌다.³⁵⁾

네마틱(Nematic) 액정은 섬유라는 의미의 그리스어 유래로 분자의 움직임이 분자 상호 간 힘이 존재하여 서로 평형을 유지한다. 공간에 고정되어 있지 않고 시편 전체를 통해 회전하는데 분자들 간의 배열이 서로 작은 각도를 선호하는 분자력을 갖고 액정을 형성하게 된다. 결국 분자가 움직일 때 분자끼리 서로 평행하게 움직이는 양태를 보이는 것이 네마틱 액정이다.³⁶⁾

콜레스테릭(Cholesteric) 액정은 스멕틱 액정과 마찬가지로 분자가 층을 이루고 있지만 한 층의 분자와 다른 층의 분자가 평행하지는 않다. 그러므로 비틀려있는 모양새를 보일 수 있는데 문헌에서 언급하는 콜레스테릭 액정의 명칭보다 비틀려 나선형 배열로 이루어진 카이럴 네마틱(Chiral Nematic) 액정의 명칭이 적절할 수 있다.³⁷⁾ 이 비틀림 현상은 특이한 광학적 성질을 만들어 내어 외관상 아름다운 모습을 보이기도 한다. 콜레스테릭 액정 명칭에서의 콜레스테롤 성분과는 연관이 전혀 없다. 빛이 스멕틱 액정과 콜레스테릭 액정에 닿으면 액정내의 분자층에 의해 반사되어 여러 가지 색깔을 나타내는데 색의 변화 및 결정은 반사되는 빛이 액정 분자층 사이의 거리에 따라 다르게 보여

35) Vitral, Eduardo(2020). Mesoscale Models for Soft Layered Materials: The Role of Curvatures in Topological Defect Motion, Flows and Instabilities, *Dissertations Abstracts International*, 82(5), Section: B

36) Richard James and Jun-ichi Fukuda(2013). Effect of anchoring energy and elastic anisotropy on spherical inclusions in a nematic liquid crystal, *American Physical Society Journal*, Phys. Rev. E 88, 010501(R)

37) 우병영, 민대진, 백홍수, 김신형, 황준영, 박영호, 이준환, 신송석(2014), 비동물성 콜레스테릭 액정의 안정성과 보습효능에 관한 연구, *대한화장품학회지*, 40(2), pp. 141-153.

지며 이때 분자층 사이의 거리는 온도에 따라 결정된다.³⁸⁾

이러한 열방성 액정은 주로 반도체 산업, Electro optical display(LCD), 스킨케어 제품, Temperature sensors, 자동차의 브레이크, 클러치, 베어링의 유압요소 등에 활용된다.³⁹⁾ 열방성 액정 분자들의 배열 모습은 <Figure 2>와 같다.⁴⁰⁾

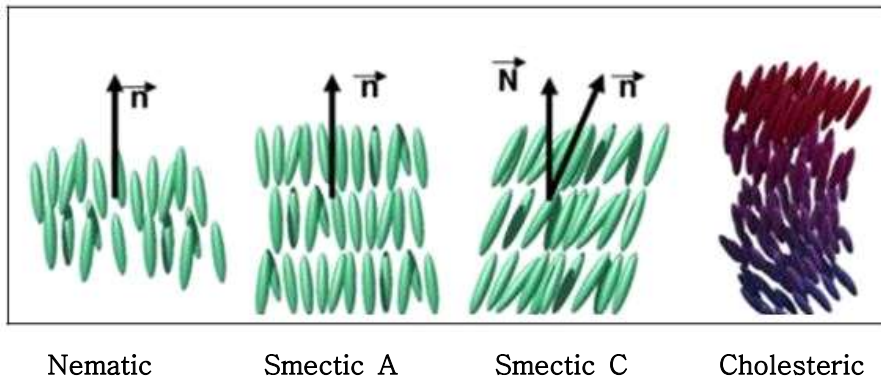


Figure 2. Molecule Arrangement of Thermotropic Liquid Crystal

(2) 리오토로픽 액정과 라멜라 구조

리오토로픽 액정은 양친매성(Amphiphilic) 물질과 극성용매에 의해 방향성을 갖는 액정으로 열방성 액정 중, 스멕틱 액정과 유사한 형태를 가지고 있다.

38) Lee, Sang Seok, Shin-Hyun Kim(2018), Controlled Encapsulation of Cholesteric Liquid Crystals Using Emulsion Templates. *Macromolecular Research*, 26(12), pp. 1054-1065.

39) Yang, Taho, Yiyo Kuo, Chiung-Hsi Hsieh, Wei-Cheng Ge.(2016). An Exploratory Study of Virtual Cell Design for Thin-film Transistor -liquid Crystal Display (TFT-LCD) Array Manufacturing., *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 83(1), pp. 633-644.

40) P. Barois, H. Gleeson, C.C. Huang, R. Pindak(2012). Application of X-ray resonant diffraction to structural studies of liquid crystals, *THE EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL*, 208, pp. 333-350.

양극성 분자의 소수성과 친수성 정도에 따른 균형의 결과물이다. 적은 양의 양친매성물질이 물과 혼합되면 분자들은 그대로 용액으로 존재하지만, 양친매성 물질의 농도를 증가시키면 두 가지의 다른 양상을 보이는 구조가 만들어진다.⁴¹⁾

첫 번째로 양친매구조 중 꼬리인 비극성 부분에 비해 머리인 극성이 강한 그룹이라면 양친매성 분자들은 공모양으로 배열되기 시작한다. 바깥쪽은 극성의 머리그룹으로, 안쪽 중심에는 탄화수소 꼬리가 위치하는데 이를 Micelle 이라한다. Micelle이 형성될 때의 농도를 임계미셀농도(Critical Micelle Concentration_CMC)라 하고 그 이상이 되면 상 안에서 안정하다. CMC형성에 온도 역시 중요한 역할을 하는데 온도가 너무 낮으면 단단한 결정성 구조를 갖게 되기 때문이다. 이때의 적절 온도를 크래프트 온도(Krafft Temperature)라 하며 독일의 화학자 Friedrich Krafft 이름에서 유래한다. 양친매성 분자들의 농도가 증가함에 따라 크래프트 온도도 약간 증가한다.⁴²⁾

두 번째는 양친매성 머리 그룹이 소수성 부분에 대해 충분히 강하지 않을 경우 분자들은 공모양의 Vesical을 형성하기 시작하는데 이것은 내부와 외부에 물을 갖는 층을 갖고 있는 양친매성 분자들의 이중층(Bilayer) 구조이다. 양친매성 분자들은 구조 전반을 통해 확산되면서 구조에 따른 평균방향으로 정렬하게 되는데 이러한 구조 중에 어떤 것은 위치질서가 존재하게 되므로 스멕틱 액정과 유사성이 있지만, 양친매성 분자들의 밀도가 한 점에서 다른 점으로 극적 변화를 보이는 부분에 있어서 스멕틱 액정과 다르다. 주로 화장품, 세제산업, 의학기술(Liposome, Niosome, Exosome, DNA in Water), 원유산업,

41) Dutton, Helen, Flor Siperstein, Gordon Tiddy(2011). PRODUCT FORMULATION WITH SURFACTANT NANOSTRUCTURES: LIQUID CRYSTALS, SOFT SOAP AND A PIECE OF CAKE. *Cosmos : Journal of the Singapore National Academy of Science*, 7(1), pp .65-74

42) Van Doren, H. A.(1996). Tailor made Carbohydrate Surfactants Systematic Investigations into Structure property Relationships of N Acyl N Alkyl 1 Amino 1 Deoxy D Glucitols, *In Carbohydrates as Organic Raw Materials III, Weinheim, Germany: Wiley VCH Verlag GmbH, pp. 255-272.*

식품 유화제에서 응용되고 있다.⁴³⁾

농도변화에 따라 Hexagonal, Cubic, Lamella, Reverse Hexagonal 그리고 알파(a)-Crystal gel로 나눌 수 있다. Lyotropic Liquid Crystal 형성 모형은 <Figure 3> 과 같다.⁴⁴⁾

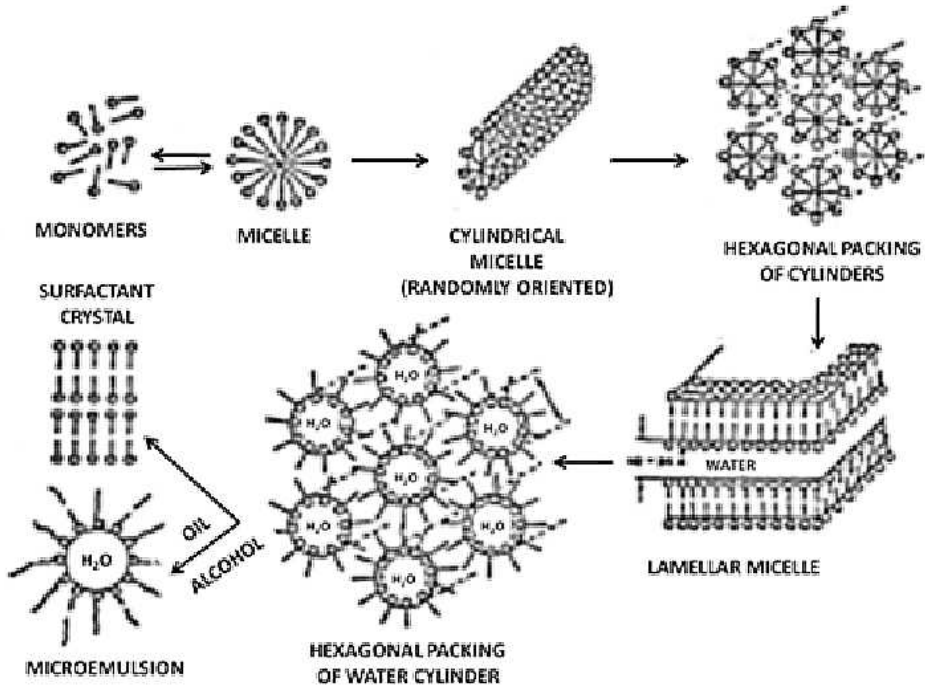


Figure 3. Formation Process Model Lyotropic Liquid Crystal

유화제품 제조 시 계면활성제와 고급 알코올을 혼합하여 사용할 경우 유화 입자 주위에 계면활성제-고급지방 알코올의 액정상(Liquid Crystal Phase)이

43) Magri, Anna, Milena Petriccione, Miguel A Cerqueira, and Tomy J Gutiérrez.(2020). Self-assembled Lipids for Food Applications: A Review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 285(2020), p. 102279.
 44) L. Herrmann(2013). Polymers confined in lyotropic lamellar mesophases. *Materials Science of Smmantic Scholar*, 2013(138843875),

형성되며, 이러한 액정상이 형성되면 점도는 높아지고 유화는 극히 안정하게 된다.⁴⁵⁾ 그러나 기존의 일반적 유화 시스템에서는 O/W의 외상이 수상(Water Phase)으로 되어 있어서 피부 도포 시, 체온에 의하여 외상의 수층이 급격히 증발 될 수 있다. 이때 유화 밸런스가 깨지면서 결국 피부에 수분이 부족한 오일(Oil)막만 남게 되어 화장품 본래의 목적인 보습효과가 현격히 떨어지게 된다. 이를 보정하기 위해서 W/O시스템을 도입할 수 있으나 이 또한 사용감의 문제가 있어 바람직하지 못하다. 이러한 문제점을 동시에 해결 할 수 있는 방법이 앞서 언급한 리오토로픽 액정(Lyotropic Liquid Crystal) 중에 라멜라 구조 시스템이다.⁴⁶⁾

인체 피부층 경피흡수(Transdermal Delivery) 과정과 피부장벽(Skin-Barrier)은 라멜라 구조와 매우 밀접한 관련이 있으며, 실제로 피부 세포층 구조가 라멜라로 구성되어 있다. 상세한 리오토로픽 액정의 일반적인 구조 모형은 <Figure 4> 와 같다.⁴⁷⁾

45) Zanatta, Cinthia Fernanda ; Sato, Anne Miwa Callejón de Faria ; Camargo Junior, Flavio Bueno de ; Campos, Patrícia Maria Berardo Gonçalves Maia ; Rocha-Filho.(2010). Rheological behavior, zeta potential, and accelerated stability tests of Buriti oil (*Mauritia flexuosa*) emulsions containing lyotropic liquid crystals. *Drug development and industrial pharmacy*; 36(1), pp. 93 - 101.

46) Otto, A., J. Du Plessis, J. W. Wiechers(2009), Formulation Effects of Topical Emulsions on Transdermal and Dermal Delivery. *International Journal of Cosmetic Science*, 31(1), pp. 1-19.

47) Yiming Huang, Shuangying Gui(2018). Factors affecting the structure of lyotropic liquid crystals and the correlation between structure and drug diffusion. *Royal Society of Chemistry*, 2018(8), pp. 6978-6987.

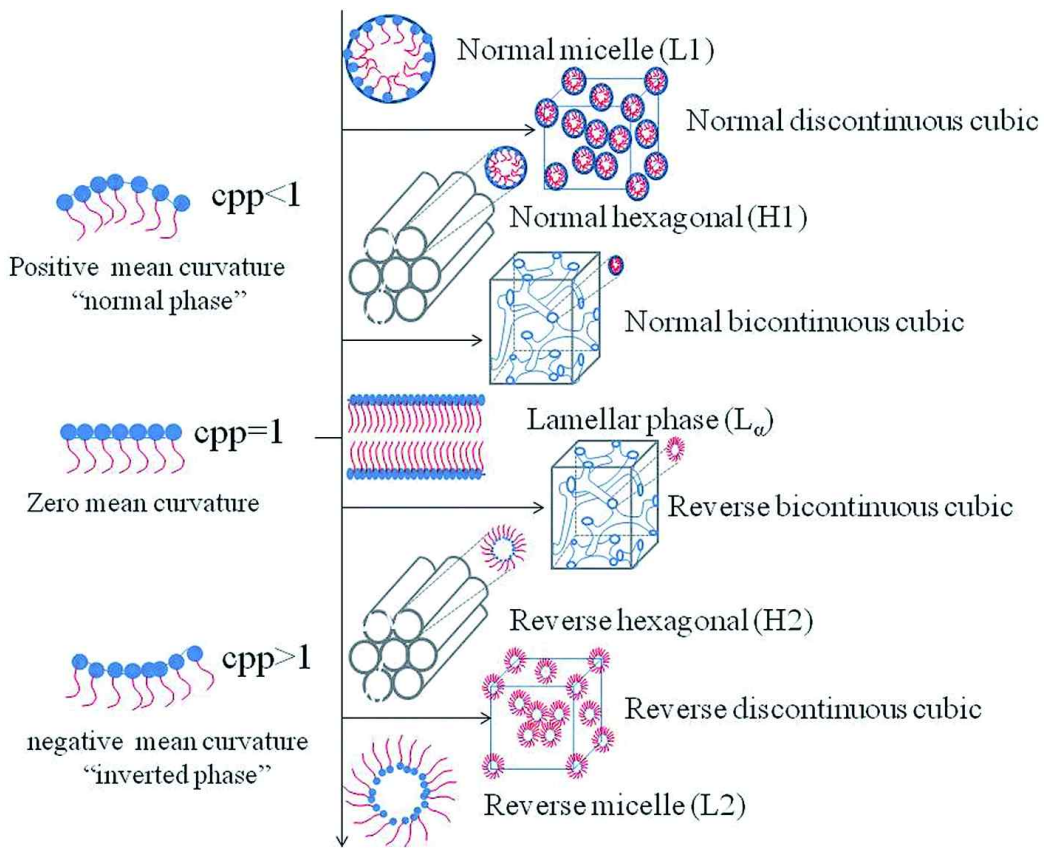


Figure 4. Schematic Representations of Structures and Their Corresponding Critical Packing Parameter

라멜라는 인지질로 구성된 일종의 판막구조의 유화 형태이며, 이는 오일 막과 수상 막을 차례로 번갈아 블록처럼 쌓아놓은 상태이다.⁴⁸⁾ 실제 피부 구조막의 피부장벽(Skin-Barrier)과 매우 유사하며, 이러한 구조로 인하여 피부의 수분이 보호될 수 있다. 즉, 반복 규칙적으로 적층되어 있어 상층의 수분층이 휘발되어도 바로 다음 층인 오일 막이 아래의 수분층을 보호하기 때문에 피부

48) 이솔, 강면구, 유혁상(2016) Liquid crystal emulsion with skin-like lamella structure for enhancing percutaneous absorption and cell proliferation, *한국고분자학회 학술대회 연구논문 초록집*, 41(1), p. 82.

도포 시 계속해서 수분을 공급할 수 있다.⁴⁹⁾ 사용감에 있어서도 O/W 시스템과 유사하며, 기존 유화제와는 다른 독특한 사용감을 나타낸다.⁵⁰⁾

〈Figure 5〉는 라멜라 상 내의 분자들이 위치하고 있는 형태를 나타낸 모형이다.⁵¹⁾

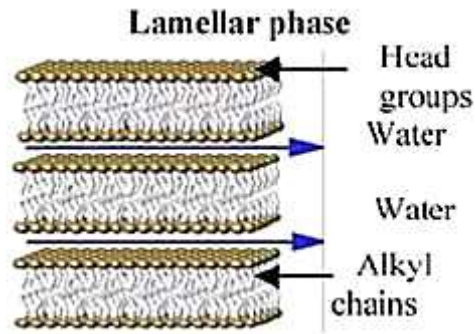


Figure 5. The Structure of Lamella Phase

인체 피부세포의 구조는 실제 라멜라로 구성되어 있어서 피부를 보호할 수 있다. 그렇기 때문에 양친매성 물질로 리오토로픽 액정의 라멜라 구조를 실현하면 우수한 피부 친화성으로 인하여 미용 성분을 보다 용이하게 피부 안으로 깊이 침투시킬 수 있다.⁵²⁾

49) 김인영, 조춘구, 유희창(2004). 화장품 산업의 액정기술과 피부보습효과. *대한화장품학회지*, 30(2), pp. 279-294.

50) Fatin Ed Hajjai, Chifure Group(2018). Scalable Production of Wearable Lipid-Polymer Composite Films Featuring Skin-like Properties via Polymer-Dispersed Liquid Crystal Technology, *The 31st IFSCC Congress 2020 Yokohama*, Podium-36.

51) Dutton Helen, Flor Siperstein, Gordon Tiddy(2011). PRODUCT FORMULATION WITH SURFACTANT NANOSTRUCTURES: LIQUID CRYSTALS, SOFT SOAP AND A PIECE OF CAKE, *Cosmos : Journal of the Singapore National Academy of Science*, 7(1), pp. 65-74.

52) Laura Bonato Alves Oliveira1, Rafaela Pereira de Oliveira1, Camila Oliveira1, Nádia Rezende Barbosa Raposo, Marcos Antônio Fernandes, Brandão, Anderson de Oliveira Ferreira and Hudson Polonini.(2017). Cosmetic Potential of a Liotropic Liquid Crystal Emulsion Containing Resveratrol. *Journal of MDPI Cosmetics*, 54(4). p.2.

3. 레티알

레티알은 비타민 A 알데하이드(Vitamin A Aldehyde) 혹은 레티날데하이드(Retinaldehyde)라고 한다.⁵³⁾ Orange Crystals의 성상을 가지고 있는 레티알은 통상적으로 레티날이라는 명칭으로 통용되었으나 2017. 09.28 레티알로 변경되었고, CAS N. 116-31-4 이며, 유기화합물로 성분을 정의하고 성분 기원은 합성으로 구분한다.⁵⁴⁾ 화학물분류로 Aldehydes로 구분되는데 화학식은 $C_{20}H_{28}O$, 구조식은 〈Figure 6〉 과 같다.⁵⁵⁾

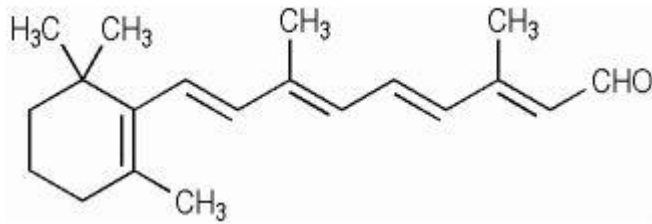


Figure 6. The Structure of Retinal

레티알, 레티놀(Retinol), 레티노익산(Retinoic acid) 등은 모두 비타민 A군, 혹은 비타민 A 유도체에 속하며 레티노이드(Retinoid)로 총칭한다. 레티노이드 중에서 레티놀의 구조식이 1931년 Krrer 등에 의하여 밝혀져 노벨상을 받은 이후로 여러 화학자들에 의해 많은 과정을 거쳐 레티노이드의 합성과 변형이 이루어졌다.⁵⁶⁾ 지금까지 1세대인 트레티노인(Tretinoin), 이소트레티노인

53) BALL S, GOODWIN TW, MORTON RA(1946). Retinene1-vitamin A aldehyde. *The Biochemical Journal*, 40. pp. 5-6.

54) 대한화장품협회 화장품성분사전시스템.

55) 국가별 화장품 원료 통합정보시스템(대한화장품산업연구원).

56) Kligman, Albert M.1998). The Growing Importance of Topical Retinoids in Clinical Dermatology: A Retrospective and Prospective Analysis. *Journal of the American Academy of Dermatology*,

(Isotretinoin), 알리트레티노인(Alitretinoin) 등 부터 현재 3세대 레티노이드까지 개발되었으며, 앞으로도 지속적으로 우수한 유효성분으로서의 연구 개발이 이루어질 것으로 기대한다.

1980년대 여드름 치료 임상에서 여드름 완화뿐만 아니라 피부가 부드러워지는 효과로 레티노이드의 광노화에 대한 효능이 과학적으로 입증되었고, 지금까지 대표적 항노화 성분으로 알려져 있다. 4개월 이상 적용 시 진피까지 효능을 기대할 수 있고, 단기간에는 표피 기저층의 분화 및 재생에 효과가 있다.⁵⁷⁾ 국소적으로 레티노이드를 단기간 피부에 적용하면 표피 내 각질형성세포의 분열을 촉진하고 이는 노화된 피부 세포의 신속한 소멸로 이어져 각질형성세포의 재생을 돕는다. 또한 피부상피내에서 피부재생에 대한 가장 중요한 단계인 세포이동을 통제한다.

레틴알은 레티놀보다 인체 내에서 유효한 작용물질로서의 변환과정이 짧다는 유리한 장점을 가지고 있다.⁵⁸⁾ 비타민 A 는 인체에 투입되면 레티닐 에스터(Retinyl esters)의 형태로 생체 내 저장된 후 실질적인 대사 준비를 하기 위해 레티놀로 바뀌고, 이후 다시 레틴알로 변환되며, 최종적으로 레티노익산의 모습으로 체내에서 유효한 물질로서 작용하게 된다. <Figure 7> 은 레틴알을 비롯한 레티노이드가 체내에서 작용 시 변환되는 과정을 화학구조식으로 나타낸 모형이다.⁵⁹⁾

39(2), pp. S2-S7

57) 강윤석, 경기열, 량문정(2008). 화장품·생활건강용품과학. 서울:신광출판사, p.284

58) Georges SIEGENTHALER, Jean-Hilaire SAURAT, Maria PONEC(1990). Refinol and retinal metabolism Relationship to the state of differentiation of cultured human keratinocytes. *Biochem. J.* 268, pp. 371-378.

59) Lidén M Eriksson U.(2006). Understanding Retinol Metabolism: Structure and Function of Retinol Dehydrogenases. *Journal of Biological Chemistry(ASBMB)*, 281 (19), pp. 13001 - 13004.

레티놀은 레티알보다 작용기전 과정의 반응이 느리기 때문에 그만큼 활성 효율이 적은 단점을 가지고 있다. 또한, 레티알은 레티놀보다 성분의 안정화가 어려워 그동안 제품에 적용 사례가 많지 않았다. 최근 레티놀 및 타 비타민 A와 비교하여 레티알의 효능·효과 면에서 검증된 연구가 이루어지고 있어 이러한 자료를 바탕으로 레티놀 및 타 비타민 A 유도체들보다 주름 감소, 피부 탄력 등의 효과가 높은 레티알을 안정한 상태로 피부 속까지 전달하여 효능 발생이 효율적으로 일어날 수 있도록 하는 것이 중요하다.

〈Figure 8〉은 레티알 함유 크림(A, B, C)와 레티놀 함유 크림(D, E, F)의 주름감소, 수분, 탄력의 효능·효과를 비교한 Kim(2018)⁶⁴의 연구 결과로 레티놀보다 레티알이 피부 주름 개선(Wrinkle depth), 피부 보습 개선(Skin hydration) 등의 효과가 높은 것을 확인할 수 있다.

63) 강병철, 이나래, 권은아, 강창길, 정희원, 박상영, 이상구, 이국현, 성명훈, 정진호.(2002). 레티놀 크림 I·II의 피부자극성 및 안점막자극성에 관한 연구. *한국실험동물학회*, 18(4), pp. 177-183.

64) Kim, Jemin, Jihee Kim, Tunyaporn Jongudomsombat, Eunbin Kim BS, Jangmi Suk, Dongwon Lee, and Ju Hee Lee(2020). The Efficacy and Safety of Multilamellar Vesicle Containing Retinaldehyde: A Double blinded, Randomized, Split face Controlled Study. *Journal of Cosmetic Dermatology* 20(9), pp. 2874-2879.

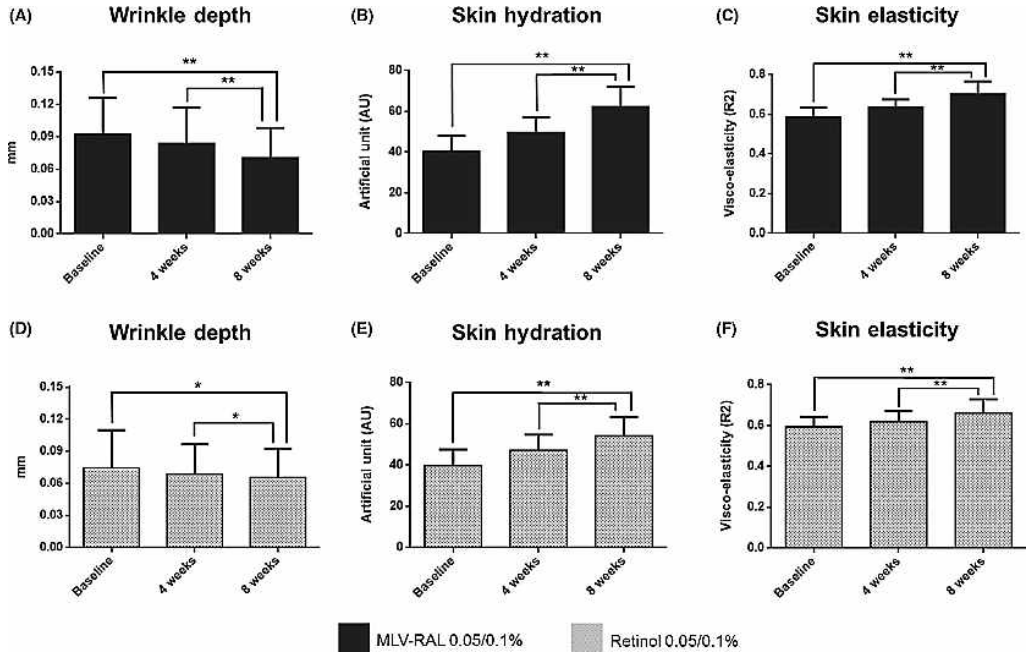


Figure 8. Efficacy between Retinol and Retinal-Containing Samples

본 연구에서는 액정 에멀전의 라멜라구조를 활용하여 레티날을 액정 안에 구조화시켜 안정한 경피전달체로서의 가치를 확인 및 검증하고자 한다.

Ⅲ. 실험재료 및 방법

1. 액정 에멀전 제조

1) 재료와 조성

에멀전의 제조에는 유상(Oil Phase)과 수상(Water Phase)원료들을 기본으로 하고, 그 외에 보존제 및 향료 등을 배합한다.⁶⁵⁾ 액정 형성에 있어서는 유화제인 양친매성분자, 또는 비이온 계면활성제와 고급 지방산, 고급 알코올 등의 성분들이 액정을 형성하는데 주요한 역할을 한다.⁶⁶⁾ 그러나 이와 같은 고급 알코올, 고급 지방산, 유지 및 계면활성제 등의 원료로 액정구조가 반드시 만들어지는 것은 아니며 각각의 성분에 따른 적합한 배합비를 설정하는 것이 중요하다.⁶⁷⁾

액정 형성 관련 선행 연구들은 한지혜(2021)의 세라마이드 액정 에멀전 제조·실험 연구⁶⁸⁾와 Andreza R.(2018)의 Glycolic Plant Extracts 성분 액정 에멀전과 관련 연구⁶⁹⁾등이 있지만, 일반적인 액정 형성의 제한적 수량의 제조이거나 혹은 특정 성분이 액정 형성에 미치는 영향을 검증하기 위한 단편적인 데 비하여 본 연구에서는 일반적으로 알려진 국외의 액정 형성 원료뿐만 아니라

65) 김주덕, 경기열, 조진훈(2011), 화장품 과학 가이드 제2판, 서울:광문각, pp. 397-400.

66) Bing Jia, Qian-jie, Zhang, Zheng Zhang, Ming-hua Chen, Wan-ping Zhang(2018), Preparation of liquid crystal emulsion and its application performance study, *Journal of dispersion science and technology*, 39(1), pp. 100 - 105.

67) 정진우(2016). 액정 에멀전의 제조와 그 물리적 특성 및 피부 흡수 증진에 관한 연구, 서울과학기술대학교 대학원, 석사학위논문

68) 한지혜, 이주연, 이관형, 김희선, 박창열, 맹지혜, 소지민, 남개원, 김상철(2021). 피부 지질 조성 모사 Ceramide 액정 에멀전의 피부 장벽 강화 효과 확인에 관한 연구. *대한화장품학회지*, 47(1), pp. 49-56.

69) Andreza R. U., Carla A. P. M. (2018) Development and Stability Evaluation of Liquid Crystal-Based Formulations Containing Glycolic Plant Extracts and Nano-Actives. *Cosmetics (Basel)*, 5(2), p.25.

라, 국내 개발된 계면활성제 등 다양한 원료와 조성의 변화를 설정하여 O/W 제형 액정 에멀전을 실험하였다. 원료의 성분 내용은 〈Table 3〉 과 같다.

Table 3. Product Names and Manufacturers and Countries of Ingredients Used

| | 상품명 | INCI 명칭 | 제조사 | 제조국 |
|----|--|---|---------------------|-------------|
| 1 | HA-LC | Polyglyceryl-10 Oleate(and)Caprylic/Capric Triglyceride(and)Hydrogenated Lecithin(and)Glyceryl stearate(and)Brassica Campestris (Rapeseed) Sterol (and)PEG-5 Rapeseed Sterol(and)Cetearyl Alcohol(and)Behenyl Alcohol | H & A Pharmachem | Korea |
| 2 | TEGO®Care 450 | Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate | Evonik | Germany |
| 3 | TEGO® Care CG 90 | Cetearyl Glucoside | Evonik | Germany |
| 4 | PHYTOCARE | Hydrogenated Lecithin(and)Glyceryl stearate(and)Cetearyl Alcohol(and)Stearic acid(and)Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate | H & A Pharmachem | Korea |
| 5 | MONTANOVTM 202 | Arachidyl Alcohol (and) Behenyl Alcohol (and) Arachidyl Glucoside | SEPPIC | France |
| 6 | Olivem® 1000 | Cetearyl Olivatе(and)Sorbitan Olivatе | Hallstar | Italy |
| 7 | Lanett-O(KALCO L 6850) | Cetearyl Alcohol | Kao | USA |
| 8 | Stearic Acid(EMERSOL 7036 NF) | Stearic Acid | Emery | Malaysia |
| 9 | Behenyl Alcohol | VEGAROL 2280 | VVF Limited | India |
| 10 | Macadamia nut oil CP RBD | Macadamia Integrifolia Seed Oil | I M C D Benelux B.V | Netherlands |
| 11 | CEH | Cethyl Ethylhexanoate | OH SUNG | Korea |
| 12 | Neossance™ Squalane | Squalane | AMYRIS | USA |
| 13 | 6CS(SF1000NFX00 6D) | Dimethicone | KCC Beauty | Korea |
| 14 | G M S 105(KM-105) | Glyceryl Stearate | KWANG IL | Korea |
| 15 | EDTA-2NA((Disodium EDTA)) | Disodium EDTA | AkzoNobel | Netherlands |
| 16 | Glycerin(Palmera Refined Glycerine USP 99.5% Liquid) | Glycerin | KLK OLEO | Malaysia |
| 17 | PGA-BG5((HD)) | Polyglutamic Acid(and)Butylene Glycol(and)1,2-Hexanediol(and)Water | H&A Pharmachem | Korea |
| 18 | 1.2diol((CD-12HD)) | 1,2-Hexanediol | Chung Do | Korea |
| 19 | 1.3BG | Butylene Glycol | OXEA | Germany |
| 20 | TEA((Triethanolamine)) | Triethanolamine | 대경 | Korea |
| 21 | Water | Aqua | 대한약품공업 | Korea |

액정 에멀전, LCE1-7번까지의 성분량과 처방 내용은 <Table 4> 와 같으며, LCE5번의 Montanov 는 B상인 수상에 LCE7번의 Montanov 는 A상인 유상에 투입하여 실험하였다.

Table 4. Liquid Crystal Emulsion Manufacturing Prescription of Surfactant Change(LCE1-7) % by weight

| LCE No. | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Phase | Ingredient | HA - | Tego | Tego | Phyto | Monta | Olive | Mont |
| | (Surfactant) | LC | Care | Care | Care | nov | m1000 | anov |
| | | 4% | 450 | CG90 | 4% | 4% | 4% | 4% |
| | | | 3% | 2% | | | | |
| A | Behenyl Alcohol | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| | Lanett-O | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 |
| | Stearic Acid | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| | Macadamia Nut Oil | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 |
| | CEH | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 |
| | Neo Squalane | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 |
| | 6CS | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| | GMS 105 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| B | Surfactant | 4.00 | 3.00 | 2.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 |
| | EDTA-2NA | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| | Glycerin | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| | Carbopol 940(2.5%) | 14.00 | 14.00 | 14.00 | 14.00 | 14.00 | 14.00 | 14.00 |
| | PGA BG5 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| | Water | up to | up to | up to | up to | up to | up to | up to |
| | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| B-1 | 1.2diol | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| | 1.3BG | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| C | TEA | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 0.40 |
| | Water | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |

LCE8-14까지의 액정 에멀전은 고급 지방산인 Stearic Acid 0.1%, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 3.0% 으로 구분하여 배합조성을 다르게 처방하고, Lanett-O는 1.5%로 고정, 계면활성제는 Phyto Care 4%로 실험하였다. 내용은 <Table 5> 와 같으며 LCE8, 9의 액정 에멀전은 조성은 동일하나 LCE9변의 경우 호모믹서 가동을 중단 한 상태에서 B-1상과 C상을 교반하도록 유화조건을 변형하여 실험하였다.

Table 5. Liquid Crystal Emulsion Production Prescription by Changing the amount of Fatty Acids (LCE8-14)_Phyto Care 4% % by weight

| LCE No. | | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|---------|------------------------------|----------------------|----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Phase | Ingredient (Stearic Acid) | Stearic Acid 0.1% | Stearic Acid 0.1% 변형 | Stearic Acid 0.5% | Stearic Acid 1.0% | Stearic Acid 1.5% | Stearic Acid 2.0% | Stearic Acid 3.0% |
| A | Behenyl Alcohol | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| | Lanett-O | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 |
| | Stearic Acid | 0.10 | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 1.50 | 2.00 | 3.00 |
| | Macadamia Nut Oil | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 |
| | CEH | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 |
| | Neo Squalane | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 |
| | 6CS | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| | GMS 105 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| B | Phyto Care | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 |
| | EDTA-2NA | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| | Glycerin | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| | Carbopol 940(2.5%) | 14.00 | 14.00 | 14.00 | 14.00 | 14.00 | 14.00 | 14.00 |
| | PGA BG5 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| | Water | up to | up to | up to | up to | up to | up to | up to |
| | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| B-1 | 1.2diol | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| | 1.3BG | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| C | TEA | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 0.40 |
| | Water | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |

LCE15-20까지의 액정 에멀전은 고급 지방산인 Stearic Acid 0.1%, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 3.0% 으로 구분하여 성분조성을 다르게 처방하고, Lanett-O는 1.5%로 고정, 계면활성제는 Tegocare 450 3%로 실험하였다. 내용은 <Table 6> 과 같다.

Table 6. Liquid Crystal Emulsion Production Prescription by Changing the amount of Fatty Acids (LCE15-20)_Tegocare450 3% % by weight

| LCE No. | | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
|---------|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Phase | Ingredient (Stearic Acid) | Stearic Acid 0.1% | Stearic Acid 0.5% | Stearic Acid 1.0% | Stearic Acid 1.5% | Stearic Acid 2.0% | Stearic Acid 3.0% |
| A | Behenyl Alcohol | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| | Lanett-O | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 |
| | Stearic Acid | 0.10 | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 1.50 | 2.00 |
| | Macadamia Nut Oil | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 |
| | CEH | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 |
| | Neo Squalane | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 |
| | 6CS | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| | GMS 105 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| B | Tegocare 450 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| | EDTA-2NA | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| | Glycerin | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| | Carbopol 940(2.5%) | 14.00 | 14.00 | 14.00 | 14.00 | 14.00 | 14.00 |
| | PGA BG5 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| | Water | up to | up to | up to | up to | up to | up to |
| | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| B-1 | 1.2diol | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| | 1.3BG | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| C | TEA | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 0.40 |
| | Water | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |

LCE21-26까지의 액정 에멀전은 고급 알코올인 Lanett-O를 0.1%, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 3.0% 으로 구분하여 성분조성을 다르게 처방하고, Stearic Acid 는 1.0%으로 고정, 계면활성제는 Phyto Care 4%로 실험하였다. 내용은 <Table 7> 과 같다.

Table 7. Liquid Crystal Emulsion Production Prescription by Changing the amount of Fatty Alcohol (LCE21-26)_Phyto Care 4%

| | | % by weight | | | | | |
|---------|--------------------------|-------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| LCE No. | | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 |
| Phase | Ingredient (Lanett-O) | Lanett- | Lanett- | Lanett- | Lanett- | Lanett- | Lanett- |
| | | O | O | O | O | O | O |
| | | 0.1% | 0.5% | 1.0% | 1.5% | 2.0% | 3.0% |
| A | Behenyl Alcohol | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| | Lanett-O | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 1.50 | 2.00 | 3.00 |
| | Stearic Acid | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| | Macadamia Nut Oil | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 |
| | CEH | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 |
| | Neo Squalane | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 |
| | 6CS | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| | GMS 105 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| | | | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 |
| B | Phyto Care | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| | EDTA-2NA | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| | Glycerin | 14.00 | 14.00 | 14.00 | 14.00 | 14.00 | 14.00 |
| | Carbopol 940(2.5%) | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| | PGA BG5 | up to | up to | up to | up to | up to | up to |
| | Water | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| B-1 | 1.2diol | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| | 1.3BG | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| C | TEA | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 0.40 |
| | Water | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |

LCE27-32까지의 액정 에멀전은 고급 알코올인 Lanett-O를 0.1%, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 3.0% 으로 구분하여 성분조성을 다르게 처방하고, Stearic Acid 는 1.0%으로 고정, 계면활성제는 Tegocare 450 3% 실험하였다. 내용은 <Table 8> 과 같다.

Table 8. Liquid Crystal Emulsion Production Prescription by Changing the amount of Fatty Alcohol (LCE27-32)_Tegocare 450 3%

| | | % by weight | | | | | |
|---------|---------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| LCE No. | | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 |
| Phase | Ingredient | Lanett- | Lanett- | Lanett- | Lanett- | Lanett- | Lanett- |
| | | O (0.1%) | O (0.5%) | O (1.0%) | O (1.5%) | O (2.0%) | O (3.0%) |
| A | Behenyl Alcohol | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| | Lanett-O | 0.10 | 0.50 | 1.00 | 1.50 | 2.00 | 3.00 |
| | Stearic Acid | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| | Macadamia Nut Oil | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 |
| | CEH | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 |
| | Neo Squalane | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 4.00 |
| | 6CS | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| | GMS 105 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| B | Tegocare 450 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| | EDTA-2NA | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| | Glycerin | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| | Carbopol 940(2.5%) | 14.00 | 14.00 | 14.00 | 14.00 | 14.00 | 14.00 |
| | PGA BG5 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| | Water | up to 100 | up to 100 | up to 100 | up to 100 | up to 100 | up to 100 |
| B-1 | 1.2diol | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 |
| | 1.3BG | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| C | TEA | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 0.40 |
| | Water | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |

2) 액정 에멀전 제조 및 절차

32종의 액정 에멀전 모두 O/W 제형으로 <Table 4> - <Table 8> 의 원료와 비율조성에 따라 각각 A(Oil)상, B(Water)상, B-1(보존제)상, C(중화제)상

원료를 전자저울(Electronic Balance, CBL 3200H, CAS, Korea)사용하여 평량 하였다.

A상은 300ml 유리비이커(DURAN, DWK-LifeSciences, Germany), B상은 500ml 유리비이커, B-1과 C상은 50ml 유리비이커에 계량하고 각각 네이밍한 후, Water-Bath(BW3-20G, JEIO TECH, Korea)에서 A상과 B상 각각 80℃로 가열하여 완전히 용해한다. B상을 먼저 호모믹서(HOMOGENIZING MIXER, MARK Model 2.5, PRIMIX, Japan)를 사용하여 2500 rpm으로 1분 정도 혼합한다. A상을 호모믹서 혼합 중인 B상을 3500 rpm으로 3분간 교반하여 유화시킨다. 유화가 진행됨에 따라 유백색을 띄며 점도가 높아지는 것을 확인하면서 B-1상을 첨가하고 호모믹서를 1분간 가동, 마지막으로 호모믹서를 계속 가동하면서 C상을 첨가하고 천천히 저으면서 30℃까지 냉각한다.

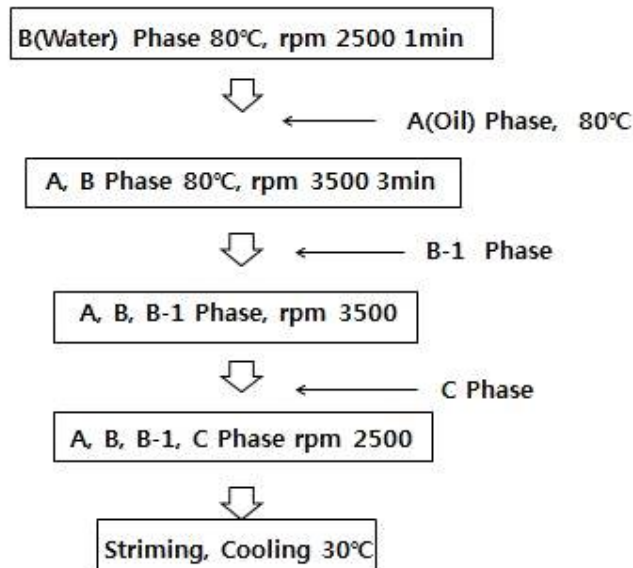


Figure 9. Manufacturing Process of Liquid Crystal Emulsion⁷⁰⁾

70) 김인영, 조춘구, 유희창(2004). 화장품 산업의 액정기술과 피부보습효과. *대한화장품학회지*, 30(2), pp. 279-294.

2. 실험 기기 및 방법

1) 액정 에멀전의 편광현미경 분석

제조된 액정 에멀전의 물리적 특성 중 광학 이방성을 살펴보기 위해서 편광 현미경(Optical Microscope, Model BX53F2, Japan)을 사용하여 실온(25℃)에서 측정하였다. 편광현미경에서 관찰되는 편광 이미지는 Maltese Cross 무늬의 발현과 선명도 등으로 분석하는데, 이는 단축과 장축에 따라 광학 이방성 특성을 갖고 있는 액정구조를 통과하는 빛의 속도가 달라지는 위상차로 인하여 생성되며 이로써 제조한 32종 액정 에멀전의 광학 이방성을 확인할 수 있다.

32종 각각의 액정 에멀전을 소량 취하여 슬라이드 글라스 위에 위치시키고, 그 위에 커버글라스를 올려 일정한 도포를 유지할 수 있도록 동일한 힘을 가하여 시료 준비한 후, Sample Stage에 고정하여 x 100배율로 관찰하였다.

2) 액정 에멀전의 점도(Viscosity) 및 pH 측정

32종 액정 에멀전은 모두 O/W 제형이지만 액정의 Solid-Liquid 성질로 인한 특성을 갖고 있기 때문에 이를 확인하고자 1차적으로 레올로지적 성향을 관찰하였다.

HB Viscometer(DV2THBTJ0, AMETEK BROOKFIELD, USA)를 이용하여 Spindle 7, 50 rpm 기준으로 기기에 조건 값을 입력하고 Spindle을 상단에 고정된 후, Spindle이 충분히 잠기도록 시료를 준비하였다. 1분 동안 측정시간을 두고 그 결과 값을 취하였다. 대조군인 일반 에멀전의 경우 Solid-Liquid 성질을 갖고 있지 않기 때문에 상대적으로 액정 에멀전보다 낮은 점도를 갖고 있

어 이에 적합한 Low Viscometer(DV2TLV, Model DV2TLVTJ0, Brookfield AMETEK, USA)를 사용하여 Spindle 64, 0.1 rpm 기준으로 기기에 조건 값을 입력하고 Spindle을 상단에 고정한 후, Spindle이 충분히 잠기도록 시료를 준비하였다. 1분 동안 측정시간을 두고 결과 값을 취하였다.

액정 에멀전의 수소이온농도를 측정하기 위하여 pH Meter(Orien Star series, Thermo Scientific, USA)를 사용하였다. 32종 모두 액정 에멀전의 측정하기 전에 버퍼 완충액(Buffer, Orion Application Solution, Thermo Scientific, USA) 세 가지를 각각 4.01, 7.01, 10.01을 기준값으로 계산하여 측정 준비를 하였다. pH Meter기의 Glass Rod가 시료에 잠기도록 위치시킨 후, Stabilizing이 멈출 때까지 측정하여 기록하였다. 온도는 25℃에서 측정하였다.

Viscosity 및 pH 측정값 모두 각각 3회 이상 측정하여 평균값을 기록하였다.

3) 액정 에멀전의 레올로지(E.I, M.V.I, SLB) 측정

32종 액정 에멀전의 유변학적 특성 즉, 점탄성 및 레올로지 정도를 알아보기 위하여 Rheolaster Master 2020(Formulation, France)기기를 사용하여 E.I.(Elastic Index), M.V.I.(Microscopic Viscosity Index), SLB(Solid-Liquid Balance) 지수를 측정하였다.

E.I.(Elastic Index)는 액정 에멀전의 탄성 정도를 알아보기 위한 시험 과정으로 X축의 측정시간(h) 종료 시점까지 Y축의 Elastic Index(nm^{-2}) 지수를 측정하는데 수치가 높을수록 탄성률이 높으며 액정 에멀전이 보다 안정적 측면이 있는 것으로 판단한다.

M.V.I.(Microscopic Viscosity Index)는 액정 에멀전의 점도를 알아보기 위한 것으로, 앞서 HB Viscometer 기기에서 1차적으로 측정한 결과 값과는 다른 각도로 시간 흐름에 따른 액정 에멀전 사이에서 점도 변화를 보다 세밀하

게 관찰 할 수 있다. X축의 측정시간(h) 종료 시점까지 Y축의 Microscopic Viscosity Index((G''/nm^{-2})) 지수를 측정하는데 수치가 높을수록 점도적 측면이 높은 것으로 판단한다.

S.L.B(Solid-Liquid Balance)는 고체와 액체의 성향 정도를 알아보기 위한 것으로, 액정구조의 물리적 특성 중 하나인 고체와 액체의 중간적 성향을 확인한다. X축은 측정시간(h) 0부터 72시간이고 Y축은 Solid-Liquid Balance($\tan\delta$)정도를 나타내는데 액정 에멀전들간의 차이를 확인할 수 있으며 기본적으로 수치 5×10^{-1} 이하이면 점탄성이 강한 Solid-like System 으로 판단 할 수 있다.

Rheolaster 측정 원리가 시료에 닿는 Interfering Back Scattering Waves를 이용하는 것이므로 기기 분석 전, 바이알에 시료를 취할 때 기포가 생기지 않도록 하여, 조사되는 빛의 교란과 간섭이 발생하지 않도록 바이알 끝까지 채워서 시료를 준비하였다. 온도는 상온 기준 $25^{\circ}C-30^{\circ}C$, 72시간 동안 측정하였다.



Figure 10. Image and Measuring Mechanism of Rheolaster⁷¹⁾

71) Formulation Scientific Analysis

4) 액정 에멀전 제형의 안정성(Stability) 측정

Turbiscan Range(Turbiscan LAB, Formulation, France)를 이용하여 32 종 액정 에멀전의 분산 안정성을 분석하였다. Turbiscan Range기기 분석원리는 Multiple Light Scattering 기법으로 880nm의 단일 파장을 사용하지만 농도가 진한 시료 내부로 보내진 Photon이 여러개의 입자들과 산란을 일으키기 때문에 다중광산란법 이라고 한다. Backscattering 및 Transmission된 빛의 세기는 궁극적으로 분산상태를 나타내는 두 변수, 입자의 크기(d)와 농도 (Φ)에 따라 결정된다. 시간에 따라 반복해서 시료 전체 높이를 Scan하여 Particle Migration(Creaming/Sedimentation)과 Particle Size Variation (Flocculation /Coalescence)현상에 의한 안정성의 변화를 측정한다.

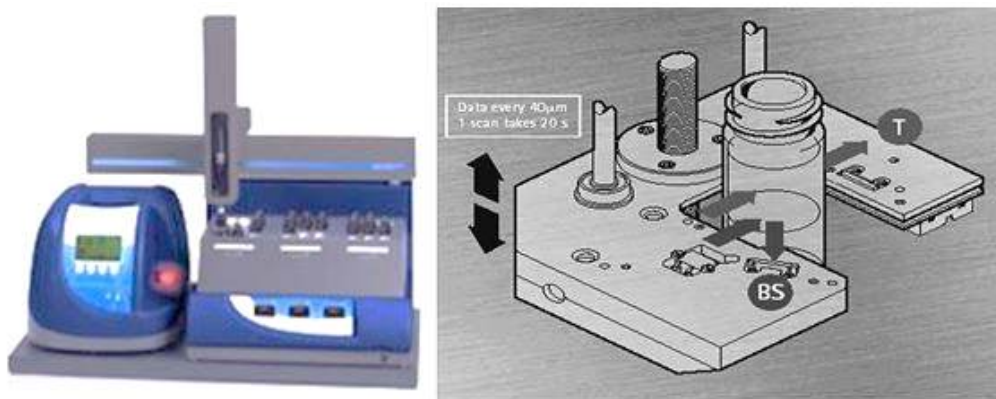


Figure 11. Image and Measuring Mechanism of Turbiscan Range⁷²⁾

시료가 담긴 전체 높이(Bottom to Top)에서 시간에 따른 안정성지수 T.S.I(Turbiscan Stability Index)가 산출되는데, T.S.I지수는 0에서부터 10으로 분류되며 0.5까지는 No Significant Variation, 1까지는 Early Stage

72) Formulation Scientific Analysis

destabilization, 3까지는 Destabilization phenomena으로 수치 3까지 기기판독
 으로만 관찰되어 육안으로 확인이 안 되는 고르게 분산된 안정도라고 볼 수
 있다. 4부터 10까지는 Important destabilization, 10이상은 High destabilization
 으로 육안으로도 분리, 침전, 응집 등이 확인이 되는 정도이며 상대적으로 불
 안정한 상태라고 판단 할 수 있다. 즉, T.S.I 지수가 낮을수록 안정한 것으로
 확인할 수 있으며 산출과정은 〈Figure 12〉와 같다. 분석조건은 48시간 동안,
 온도는 45℃의 가혹 조건에서 측정하여 분석하였다.

$$d_i = \frac{\sum_h |\text{scan}_i(h) - \text{scan}_{i-1}(h)|}{H}$$

Figure 12. Calculation Process Formula of T.S.I Stability

5) 액정 에멀전의 전자현미경(Cryo-SEM(Cryogenic Scanning Electron Microscope)) 측정

액정 에멀전의 다중 층상구조를 확인하기 위하여 Quanta 3D FEG(FEL,,
 Netherland), Alto 2500 Cryo-Transfer System (Gatan, UK)을 사용하여 측정
 하고 이미지를 도출하였다. 초저온에서 급속 냉각된 상태를 건조시켜 시료를
 관찰하는 원리의 장비⁷³⁾로 상온에서 연성을 띠는 물질의 파단면을 용이하게
 얻어낼 수 있기 때문에 내부 구조 및 형태를 상세히 확인 할 수 있다.⁷⁴⁾

73) Park, Jimin, Hyung-Seop Han, Yu-Chan Kim, Jae-Pyeong Ahn, Myoung-Ryul Ok, Kyung Eun Lee, Jee-Wook Lee, Pil-Ryung Cha, Hyun-Kwang Seok, Hojeong Jeon.(2015). Direct and Accurate Measurement of Size Dependent Wetting Behaviors for Sessile Water Droplets. *Scientific Reports*, 5(1). p.18150.

시료 준비는 탄소 테이프를 사용하여 ALTO 2500의 구리 Stub에 시편을 고정시키고, 고착성 액적을 기관에 분사 한 후, 진공상태에서 액체 질소 환경 하에 급속 동결하여 극저온(-210 °C) 상태로 Slush Freezing 하였다. Vacuum transfer하기 위하여 Slush Freezing된 시편을 ALTO 2500의 Cold stage로 이동 시킨 후, 앞서 Slush Freezing단계의 급속 동결 과정 중 표면에 형성된 아이스를 승화시켜 제거하여 Etching하였다.(-95 °C, 30 min 조건) Charging 현상을 방지하기 위하여 Au/Pd 으로 표면 코팅을 실시하였다. FIB 챔버로 시편을 이동시킨 후 -160 에서 -190 °C까지의 온도, 5keV의 에너지 전자빔과 11.8pA의 전자 전류로 분석을 진행하여 Cryo-SEM 이미지를 확인하였다.

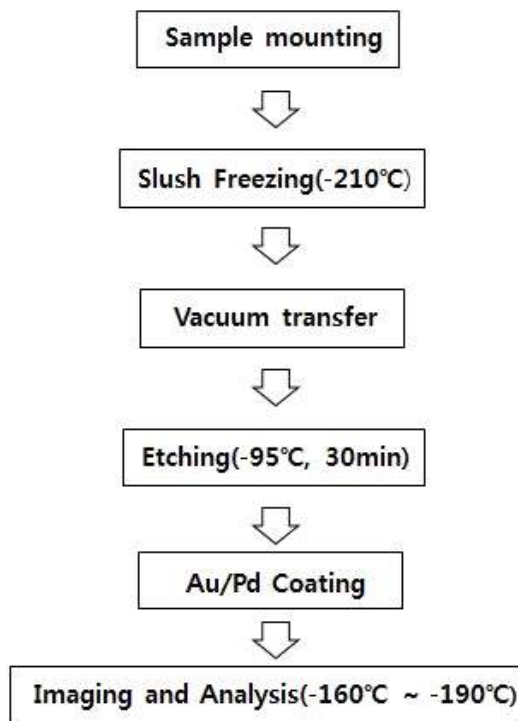


Figure 13. Analysis and Measurement Process of Cryo-SEM Quanta 3D FIB

6) 액정 에멀전의 열분석 [DSC(Differential Scanning Calorimetry)]

21번 액정 에멀전의 열특성 분석을 위하여 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimetry(DSC 2010, TA, USA)를 이용하여 21번 액정 에멀전의 물리적 특성 중 형성된 액정의 열특성을 평가하였다. DSC분석은 일정한 속도에서 가열할 때 액정 에멀전에서 만들어지는 열의 흐름을 측정하는 것으로, 얼마큼 분자들이 계면에서 질서 있게 배열하는가의 수치이며 이로써 액정 구조의 안정도를 알 수 있다.⁷⁵⁾

21번 액정 에멀전의 측정 시료의 양은 7.2840mg, N₂ 환경 조건에서 2℃/min으로 80℃까지 온도를 높이는 가열속도로 관찰하며 측정하였다.

7) 액정 에멀전의 X선 산란(Small Angle X-ray Scattering) 분석

X선 산란분석기법을 사용하여 21번 액정 에멀전의 라멜라 다층구조 형성 확인과 배열상태를 측정하였다. Multipurpose X-ray diffractometer (Empyrean, PANalytical, Netherlands)를 사용하였다. X선 산란 기법을 이용한 구조분석은 방사광을 이용한 분석기법으로 생체구조물 및 유·무기물 등 다양한 물질의 구조분석에 효과적으로 활용된다.⁷⁶⁾ 시료에 조사된 X선이 통과하면서 원자들의 상대적인 위치에 따라 산란하며 상호 간섭이 발생하는데 이때 원자의 종류 및 위치에 의하여 정도가 달라지며 이로써 물질 내의 전자분포에 대한 정보를 얻을 수 있다.⁷⁷⁾ 이러한 정량적 물성 정보는 화장품 제형 연구

75) Dos S., O.D.H., D. Rocha-Filho, P.A.(2007). Influence of Surfactant on the Thermal Behavior of Marigold Oil Emulsions with Liquid Crystal Phases, *Drug development and industrial pharmacy*; 33(5), pp. 543 - 549. / METTLER TOLEDO .COM

76) 김혜지, 안형주(2018). PLS-II 소각 X-선 산란 빔라인을 이용한 고분자 분석. *고분자 과학과 기술*, 29(5), pp. 442-448.

77) 신태주, 김제환, 김광우, 진경식(2010). 포항 방사광가속기 소각 X-선 산란 빔라인. *고분자 과학과 기*

등에 효율적으로 가치 있게 활용될 수 있다.

분석을 위해 ScatterX78, SAXS-WAXS stage를 이용하였고, X-ray source 는 Cu radiation with a focusing mirror로 적용하였으며, 빔 소스 파워는 45kV, 40mA로 진행하였다. 디텍터는 PIXel3D solid-state detector 였으며, 소 각 X선 산란 Camera length 는 240mm의 조건에서 실험하였다.

파장은 1.5418Å, 시료의 홀더는 1.0mm diameter quartz capillary, Irradiation time은 25 min 이었고, 0.08 - 5deg 의 측정범위 내에서 측정하였다.

8) 액정 에멀전의 피부 보습 개선 실험

32종의 액정 에멀전을 시료로 편광현미경, 레올로지(Viscosity, pH, E.I, M.V.I, S.L.B), 안정성(Stability)를 측정하여 분석한 결과자료를 바탕으로 가장 최적의 이상적인 1종의 21번 액정 에멀전을 도출하여 피부 보습 개선 실험을 하였다. 시험에 사용한 시험군 액정 에멀전과 대조군 일반 에멀전의 재료 및 성분 비는 <Table 9> 와 같고 제조 및 절차는 앞서 <Figure 9> 와 동일하다.

Table 9. Prescription of Liquid Crystal Emulsion 21 and General Emulsion
% by weight

| Phase | Ingredient | Liquid Crystal Emulsion 21 | General Emulsion |
|-------|-------------------|----------------------------|------------------|
| A | Behenyl Alcohol | 2.00 | 2.00 |
| | Lanett-O | 0.10 | 0.10 |
| | Stearic Acid | 1.00 | 1.00 |
| | Macadamia Nut Oil | 6.00 | 6.00 |
| | CEH | 4.00 | 4.00 |
| | Neo Squalane | 4.00 | 4.00 |

술, 21(4), pp. 336-344.

| | | | |
|-----|--------------------|-----------|-----------|
| | 6CS | 0.50 | 0.50 |
| | GMS 105 | 0.50 | 0.50 |
| | Phyto Care | 4.00 | 0.00 |
| | TW #80 | 0.00 | 4.00 |
| | EDTA-2NA | 0.01 | 0.01 |
| B | Glycerin | 3.00 | 3.00 |
| | Carbopol 940(2.5%) | 14.00 | 14.00 |
| | PGA BG5 | 3.00 | 3.00 |
| | Water | up to 100 | up to 100 |
| B-1 | 1.2diol | 2.00 | 2.00 |
| | 1.3BG | 3.00 | 3.00 |
| C | TEA | 0.40 | 0.40 |
| | Water | 1.00 | 1.00 |

인체 적용시험에 참여한 시험 대상자는 평균 연령 44.7±5.4세인 20명의 성인 여성으로 보습 기능의 효율성을 고려하여 젊은 층의 20대를 제외하고 30-50대로 선정하여 측정하였으며 내용은 〈Table 10〉 과 같다. 인체적용시험 선정기준에 적합하고 제외기준에 해당 되지 않는 참여 시험 대상자로, 시험 기간은 2021년 08월 10일부터 2021년 09월 08일까지, 약 4주 동안 중도 탈락 없이 최종 시험을 완료하였다.

Table 10. Age of Test Participants

| 총인원 | 연령대 | 시험 대상자 | 탈락 및 포기 | 시험종료대상자 (%) |
|-----|-----|--------|---------|-------------|
| 20명 | 30대 | 5 | 0 | 5(25) |
| | 40대 | 10 | 0 | 20(50) |
| | 50대 | 5 | 0 | 5(25) |

시험 부위는 시험 대상자의 전완부에 실시하였으며 1일 2회(아침, 저녁) 선정된 시험 부위 세정 후 액정 에멀전과 일반 에멀전을 각각 적당량 덜어 사용하도록 하였다.

평가를 위하여 시험 대상자의 시험 부위를 세정제를 사용하여 흐르는 물로 깨끗하게 세정한 뒤, 항온·항습(22±2℃, RH40-60%) 조건의 대기실에서 30분 간 안정을 취하여 피부 표면 온도와 습도를 측정 공간의 환경에 적응하게 하였다. 객관적 측정을 위하여 연구자 1인이 측정하였으며 사용 전, 사용 2주 후, 사용 4 주 후 MoistureMap MM100(Courage + Khazaka electronic GmbH, Germany)를 사용하여 수분 함량 측정 및 이미지 촬영하였다.

MoistureMap MM100은 피부에 접촉하는 probe를 통해 전달되는 전류의 정전부하용량(capacitance) 계측으로 이루어진다. 전도성 물질인 수분(물)은 전자기장의 신호를 반영하여 픽셀을 더 어둡게 나타내고, 비전도성 물질은 전자기장의 신호를 먼 곳으로 이동시켜 픽셀을 255 Gray level의 스케일로 더 밝게 나타낸다. 이는 수분이 많을수록 측정값(Gray Index)이 높아지고 명도가 낮아져 어두워짐을 의미한다. 즉, 수분 함량과 정전부하용량이 서로 비례하는 것으로 판단한다.

시험 부위를 3회씩 측정하여 그 평균치를 측정값으로 처리하였으며 측정값이 커질수록 피부 보습량이 증가한 것을 의미하고 측정 계수는 Arbitrary unit(A.U.), 피부 보습 개선율(%)은 다음 아래 식에 따라 산출하였다.

$$\text{피부 보습 개선율(\%)} = \left\{ \frac{(\text{제품 사용 4주 후 측정 값} - \text{제품 사용 전(0주) 측정 값})}{\text{제품 사용 전(0주) 측정 값}} \right\}$$

Figure 14. Formulation for Calculating Skin Moisture Improvement Rate

통계 분석 프로그램은 SPSS version18.0 software를 사용하였다. 피부 보습 측정 결과 제품의 사용 전·후 변화에 대하여 정규성 검정 후 모수적 방법인 쌍체 검정(paired t-test)법과 비모수적 방법인 Wilcoxon signed rank test를 이용하였으며, 시험군인 액정 에멀전 사용 군과 대조군인 일반 에멀전 사용 군의 두 군 변화에 대해 정규성 검정 후 모수적 방법인 독립 검정 (Independent t-test)법과 비모수적 방법인 Mann-Whitney test 방법으로 분석 하였다.

모든 통계 결과는 생물학적 통계 분석에서 가장 많이 사용하는 유의차 5%($p < 0.05$)일 때 통계적 유의성이 있다고 간주하였다.

9) 액정 에멀전의 경피 흡수 촉진 효과 실험(Franz Cell Test)

레티날 함유 액정 에멀전의 경피 흡수 촉진 효과를 알아보기 위하여 액정 에멀전 21번에 레티날을 함유시킨 액정 에멀전과 일반 에멀전을 각각 제조하여 비교 실험하였다. 레티날 함유 에멀전의 재료 및 조성과 제조 처방은 <Table 11> 과 같으며, 실험 절차 및 방법은 <Figure 9> 의 액정 에멀전의 제조 경우와 동일하다.

Table 11. Prescription of Liquid Crystal Emulsion and General Emulsion Containing Retinal % by weight

| Phase | Ingredient | Liquid Crystal Emulsion | General Emulsion |
|-------|-------------------|-------------------------|------------------|
| | Behenyl Alcohol | 2.00 | 2.00 |
| | Lanett-O | 0.10 | 0.10 |
| | Stearic Acid | 1.00 | 1.00 |
| A | Macadamia Nut Oil | 6.00 | 6.00 |
| | CEH | 4.00 | 4.00 |
| | Neo Squalane | 4.00 | 4.00 |
| | 6CS | 0.50 | 0.50 |

| | | | |
|-----|--------------------|-----------|-----------|
| | GMS 105 | 0.50 | 0.50 |
| | Phyto Care | 4.00 | 0.00 |
| | TW #80 | 0.00 | 4.00 |
| | EDTA-2NA | 0.01 | 0.01 |
| B | Glycerin | 3.00 | 3.00 |
| | Carbopol 940(2.5%) | 14.00 | 14.00 |
| | PGA BG5 | 3.00 | 3.00 |
| | Water | up to 100 | up to 100 |
| B-1 | 1.2diol | 2.00 | 2.00 |
| | 1.3BG | 3.00 | 3.00 |
| C | TEA | 0.40 | 0.40 |
| | Water | 1.00 | 1.00 |
| D | Retinal | 0.10 | 0.10 |

실험에 필요한 시료를 준비하기 위하여 인공피부, Strat-M Membrane을 Franz-type diffusion cell(Lab fine instruments, Korea) 에 장착하고, Franz-type diffusion cell의 Receptor 용기(5ml)에 50mM의 인산염 완충액(pH 7.4, 0.1M Nacl)을 넣어 준 후, Diffusion cell을 32℃, 600rpm으로 혼합, 분산시켜 주었으며, 제조한 레티알 함유 일반 에멀전과 레티알 함유 액정 에멀전 50 μ l를 donor용기에 넣은 후, 흡수 확산이 일어나는 피부의 범위는 0.64cm², 시간의 흐름에 따라 흡수 확산과정을 측정하였다. 유효성분의 흡수확산이 끝난 후에는 건조된 kimwipes 또는 10ml의 에탄올로 흡수되지 못하고 피부에 남아 있는 시료의 잔여물을 씻어주고, 텡-타입 균등기를 사용하여 유효성분이 흡수 확산되어 있는 피부를 갈아준 후, 피부 내부로 흡수된 레티알을 4ml의 디클로로메탄을 사용하여 추출하였다. 추출액을 0.45 μ m 나일론 멤브레인(nylon embrane) 여과막으로 여과하여, 시간은 44h 동안, UV Spectrometer(Orion Aquamate 8000, Thermo Scientific, USA)를 사용하여 파장 380 nm에서 흡광도 측정, HPLC법으로 유효성분 레티알 함량을 측정하였다.

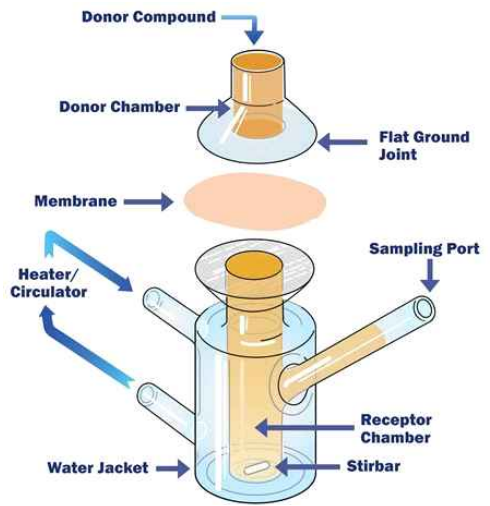


Figure 15. Image and Measuring Mechanism of Franz Diffusion Cell System⁷⁸⁾

⁷⁸⁾ Logan Instrument, PermeGear Inc.

10) 액정 에멀전의 액체크로마토그래피 분석

레틴알 함유 액정 에멀전의 레틴알 함량 안정성을 실험하기 위해 HPLC (Waters, USA)를 사용하여 분석하였다. 액체크로마토그래피(High Performance Liquid Chromatography) 분석은 혼합물의 액체를 이동상으로 하여, 시료 내 성분물질을 이동상과 고정상을 이용하여 분리하는 원리이다.⁷⁹⁾ 펌프를 사용하여 고압의 일정한 유속으로 밀어내어 시료의 화학물질이 녹아 있는 이동상을 충전제가 충전되어 있는 고정상인 칼럼을 통과하도록 하여 시료 내 성분물질이 이동상과 고정상에 대한 친화도에 의하여 다른 시간대별로 칼럼을 통과하는 원리를 활용하여 측정된다.⁸⁰⁾ 시간대별 반응의 크기를 검출기로 측정하여 레틴알의 함량을 정량한다.⁸¹⁾

분석조건은 레틴알 0.1% 적용하여 칼럼은 C18 (4.6*150mm, 5 μ m), 온도는 40°C, 이동상은 100% 메탄올, 유속은 1.0ml/min, 주입량은 10 μ l, 측정 파장은 378 nm에서 실험하였다.

79) 최성신(2020). 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)를 이용한 고무 첨가제와 추출물의 분리 분석 기법. *교무기술*, 21(3), pp. 118-131.

80) Brian Nation, John Lackie(2019). HPLC. *A Dictionary of Biomedicine*, 2019-10-24.

81) Sele, V., Jens J Sloth, Bjarte H., Stig V., Kasper S., Heidi A.(2014). Arsenic-containing Fatty Acids and Hydrocarbons in Marine Oils - Determination Using Reversed-phase HPLC - ICP-MS and HPLC - qTOF-MS. *Talanta (Oxford)*, 121, pp. 89-96.

IV. 연구결과

1. 액정 에멀전의 편광현미경 분석 결과

32종의 액정 에멀전의 광학적 특성을 검증하기 위하여 편광현미경 상에 나타난 광학 이방성 특징인 Maltese cross 무늬를 확인하였다. 각각 3회 이상 촬영하여 결과물을 채택하였다.

첫 번째 그룹 계면활성제 변형에 따른 액정 에멀전 LCE1-7번까지의 편광현미경 이미지 결과는 〈Figure 16〉에서와 같이 1번 계면활성제 HA-LC 4%, 4번 Phyto Care 4% 이미지에서 액정구조에서 나타나는 Maltese cross 무늬가 선명하고 다량으로 관찰되었다. LCE5번과 7번의 동일한 계면활성제 Montanov를 수상에, 7번은 유상의 위치에서 유화조건을 변형하여 액정 에멀전을 실험하였다. 그러나 편광현미경 분석결과 유의미한 차이는 보이지 않았다.

계면활성제 Phyto Care 4% 고정, 고급 지방산 Stearic Acid 배합량의 변화에 따른 액정 에멀전 LCE8-14번까지의 편광현미경 분석 결과, 〈Figure 17〉에서와 같이 12번 Stearic Acid 1.5% 액정 에멀전에서 Maltese cross 무늬의 선명함과 수량이 우수했고, 그 다음 13번 Stearic Acid 2.0% 순으로 나타났다.

계면활성제 Tegocare 3% 고정이고, 고급 지방산 Stearic Acid 배합량의 변화에 따른 액정 에멀전 LCE15-20번까지의 편광현미경 분석 결과 〈Figure 18〉에서와 같이 15번 Stearic Acid 0.1% 액정 에멀전에서 Maltese cross 무늬의 수량과 선명함이 가장 두드러졌고 그다음 LCE17번 Stearic Acid 1.0% 순으로 나타났다.

계면활성제 Phyto Care 4% 고정이고, 고급 알코올 Lanett-O 배합량의 변

화에 따른 액정 에멀전 LCE21-26번까지의 편광현미경 분석 결과, 〈Figure 19〉 에서와 같이 LCE21번 Lanett-O 0.1% 액정 에멀전에서 Maltese cross 무늬의 수량과 선명함이 가장 두드러졌고 그다음 LCE24번, 25번 Lanett-O 1.5%, Lanett-O 2.0% 유사한 모습을 보였다.

계면활성제 Tegocare 3% 고정이고, 고급 알코올 Lanett-O 배합량의 변화에 따른 액정 에멀전 LCE27-32번까지의 편광현미경 분석 결과 〈Figure 20〉 에서와 같이 LCE30, 31번 Lanett-O 1.5%, 2.0% 액정 에멀전에서 Maltese cross 무늬가 다른 함량에 비하여 비교적 관찰되었으나 LCE1-26번까지의 다른 그룹에 비하여 상대적으로 미미한 결과를 나타냈다.

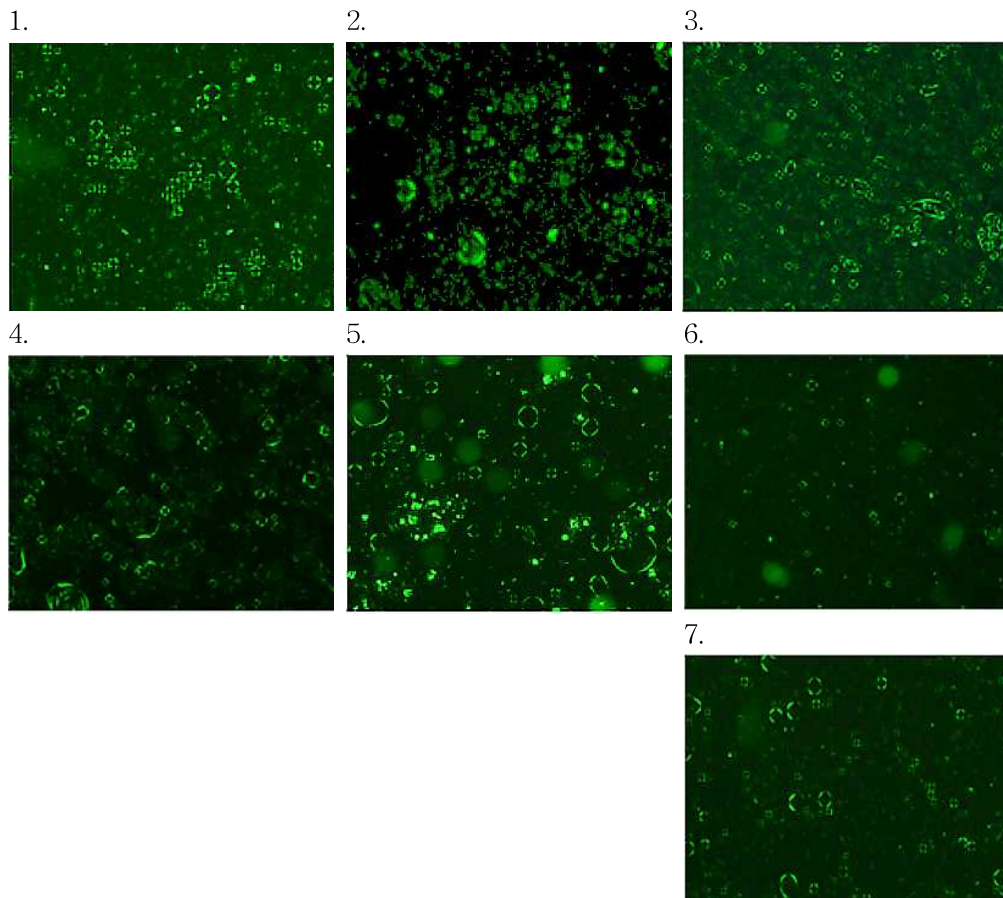


Figure 16. Polarization Microscope Maltese Cross Image according to the Type of Surfactant in Liquid Crystal Emulsion LCE(1-7)

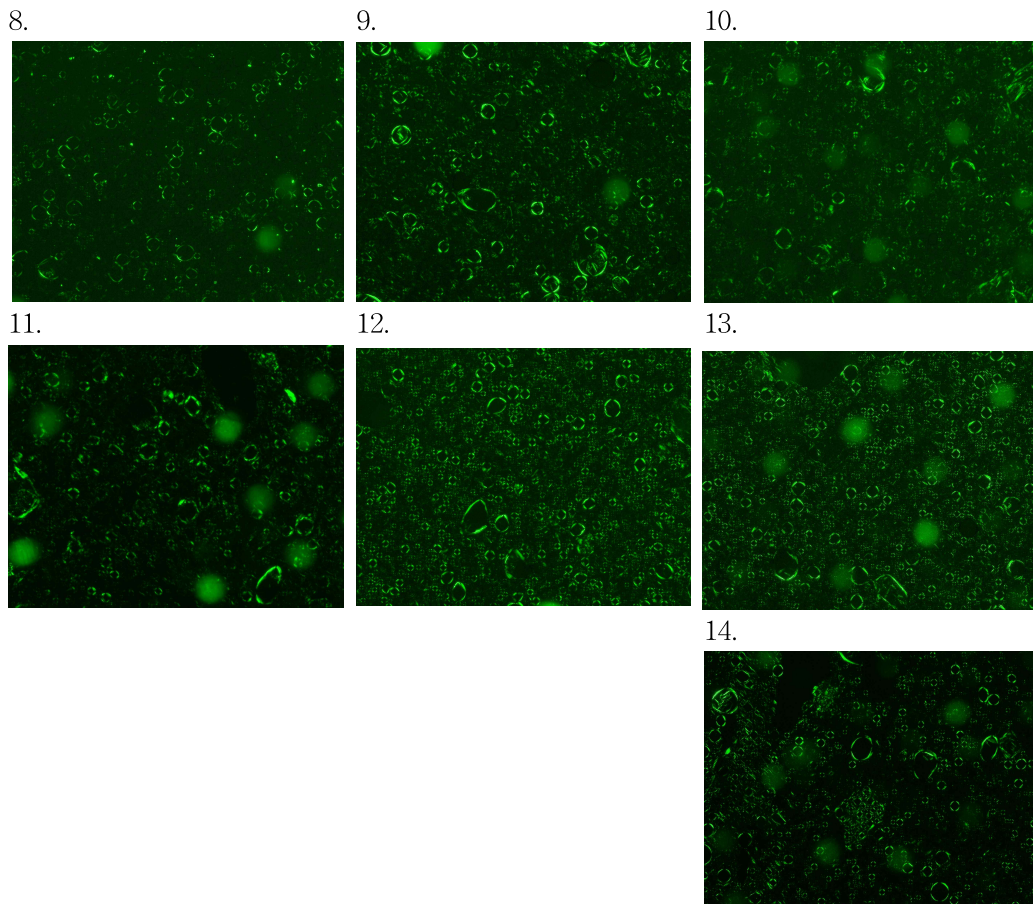


Figure 17. Polarization Microscope Maltese Cross Image according to Fatty Acid Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Phyto Care 4% LCE(8-14)

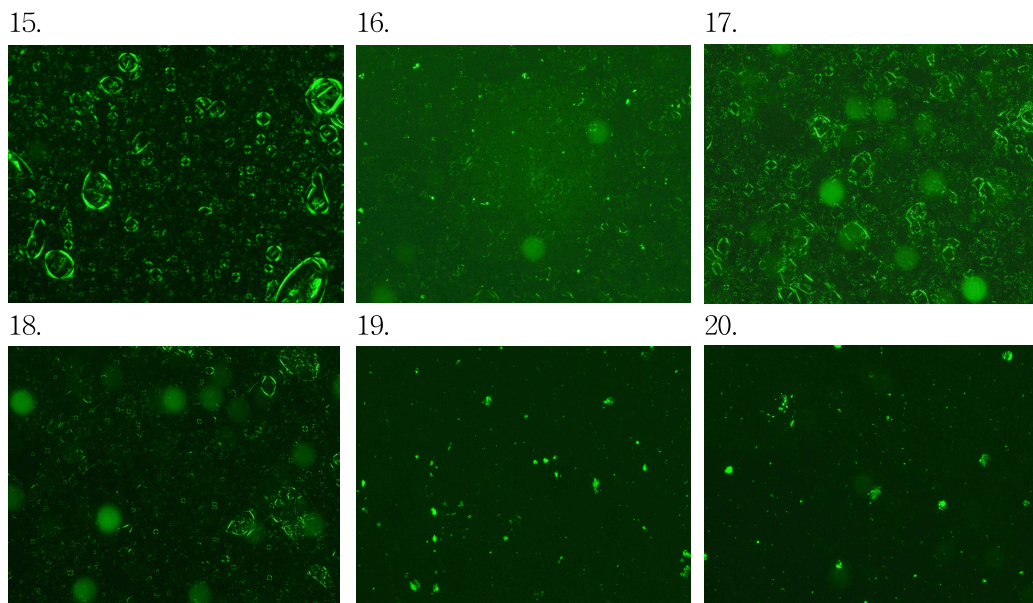


Figure 18. Polarization Microscope Maltese Cross Image according to Fatty Acid Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Tegocare 450_3% LCE(15-20)

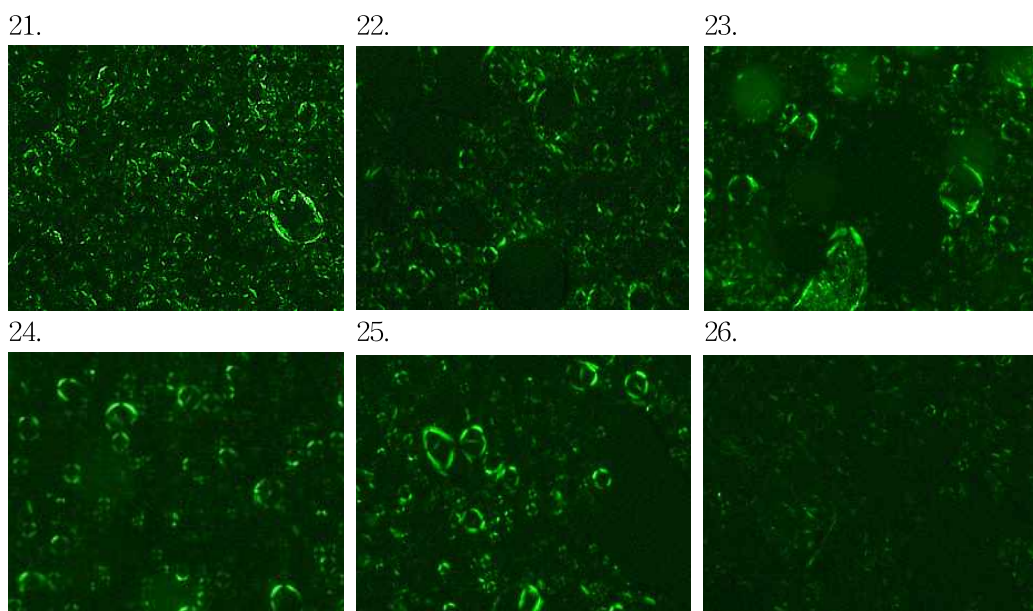


Figure 19. Polarized Microscope Maltese Cross Image according to Fatty Alcohol Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Phyto Care 4% LCE(21-26)

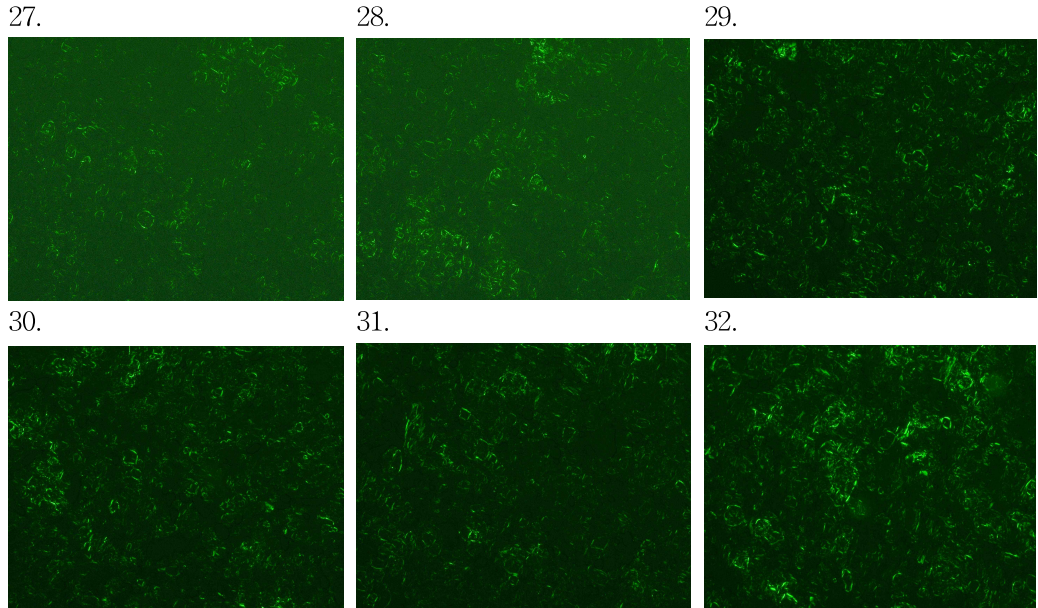


Figure 20. Polarized Microscope Maltese Cross Image according to Fatty Alcohol Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Tegocare 450_3% LCE(27-32)

32종의 액정 에멀전(Liquid Crystal Emulsion) 편광현미경 분석 결과 종합적으로 LCE 1, 4, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 21번이 다른 액정 에멀전과 비교하여 Maltese Cross 무늬가 가장 선명하면서도 많은 수량이 관찰되었다. 특히 LCE 8-14번까지의 액정 에멀전 즉, 계면활성제 Phyto Care 4%, 고급 지방산 Stearic Acid 0.1%부터 3.0%까지 배합량 변화에 따른 조성의 그룹에서 Maltese Cross 무늬가 대부분 선명하면서도 많은 수량이 관찰되었다. Tegocare 450 3% 배합된 고급 지방산 Stearic Acid 0.1%에서 3.0%까지의 LCE15 - 20과 고급 알코올 Lanett-O 0.1%에서 3.0%까지의 LCE27 - 32의 결과가 상대적으로 선명도나 수량이 적게 나타났고, 이는 Phyto Care 4%, 고급 알코올 Lanett-O 0.1%부터 3.0%까지의 LCE21 - 26의 결과가 Tegocare 450 3% 와 고급 알코올 Lanett-O 0.1%에서 3.0%까지의 배합 LCE27 - 32에

서 관찰된 Maltese Cross 무늬보다 양호한 것으로 볼 때, Phyto Care 4%와 Tegocare 450 3% 두 계면활성제 항목 중에서 Phyto Care 4%의 배합비 조성에서 액정 형성에 긍정적 영향을 주는 것으로 판단할 수 있다. 그러나 계면활성제의 항목이 다양한 LCE1 - 7까지의 결과에서는 LCE1번 HA-LC 4%의 배합에서 Phyto Care 4%와 Tegocare 450 3% 보다도 양호한 Maltese Cross 무늬가 관찰되어 계면활성제의 종류 및 함량과 함께 고급 알코올과 고급 지방산의 배합비 역시 액정 형성에 중요한 역할을 한다는⁸²⁾ 것을 확인할 수 있었다.

82) 남은희, 신문삼, 김인영(2020). 피부모사체 계면활성제를 사용한 라멜라 액정의 생성에 관한 연구. *한국응용과학기술학회지*, 37(3), pp. 484-495.

2. 액정 에멀전의 점도(Viscosity) 및 pH 측정 결과

1) 점도(Viscosity) 측정 결과

제조된 32종 액정 에멀전은 O/W 제형이지만, 액정 특성인 Solid-Liquid Balance을 지니고 있기 때문에 O/W임에도 불구하고 상대적으로 높은 점도수치를 나타냈기 때문에 Low-Viscosity 기기로는 측정이 불가하였으며, 모두 High-Viscosity 기기로 측정하였다. 액정 에멀전 LCE1-7까지 계면활성제 변화에 따른 Viscosity 결과는 <Table 12> 와 같이 LCE6번 Olivem 1000 4%가 36,480 cP 로 점도가 가장 높았고 5번 수상의 Montanov 4%가 16,000 cP 로 낮은 편이었으나 LCE7번 Montanov 4%(유상)가 14,080 cP로 더 낮은 결과를 보였다.

Table 12. Viscosity according to the Type of Surfactant in Liquid Crystal Emulsion(LCE1-7)

| No. | 항목 (조건-spindle 7, 50rpm) | Viscosity(cP) |
|-----|--------------------------|---------------|
| 1 | HA-LC 4% | 23,680 |
| 2 | TEGO-Care 450 3% | 34,560 |
| 3 | TEGO-Care CG90 2% | 26,240 |
| 4 | Phyto care 4% | 21,120 |
| 5 | Montanov 4% | 16,000 |
| 6 | Olivem 1000 4% | 36,480 |
| 7 | Montanov 4% (in Oil) | 14,080 |

고급 지방산 Stearic Acid의 배합비를 0.1% - 3.0%까지, 계면활성제는 Phytocare 4% 로 제조한 액정 에멀전 LCE8-14까지의 Viscosity 측정 결과는

〈Table 13〉 과 같이 LCE13번 Stearic Acid 2.0%가 36,480 cP 로 점도가 가장 높았고 그다음 LCE10번 Stearic Acid 0.5% 가 35.200 cP로 13번과 큰 차이가 나지 않는 결과를 보였다. 에멀전의 구성에서 고급 지방산인 Stearic Acid의 농도가 높아질수록 점도가 높아지는데⁸³⁾ 액정 에멀전 LCE8-14의 결과에서 예상과는 달리 유의미한 규칙성은 없었다.

Table 13. Viscosity according to Fatty Acid Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Phyto Care 4% (LCE8-14)

| No. | 항목 (조건-spindle 7, 50rpm) | Viscosity(cP) |
|-----|--------------------------|---------------|
| 8 | Stearic Acid 0.1% | 24,960 |
| 9 | Stearic Acid 0.1%유화조건변형 | 28,160 |
| 10 | Stearic Acid 0.5% | 35,200 |
| 11 | Stearic Acid 1.0% | 33,920 |
| 12 | Stearic Acid 1.5% | 31,360 |
| 13 | Stearic Acid 2.0% | 36,480 |
| 14 | Stearic Acid 3.0% | 30,720 |

고급 지방산 Stearic Acid의 배합비를 0.1% - 3.0%까지, 계면활성제는 Tego Care 450 3%으로 제조한 액정 에멀전 LCE15번부터 20번까지의 Viscosity 측정 결과는 〈Table 14〉 와 같이 19번 Stearic Acid 2.0%가 47,360 cP 로 점도가 가장 높았고 그다음 20번 Stearic Acid 0.5% 가 46.200 cP로 측정되었는데 다른 그룹의 점도 결과치보다 평균적으로 높은 수치를 기록했다. 이는 계면활성제 Tego Care 450 3%와 Stearic Acid의 배합 비에서 형성된 결과라고 볼 수 있다. 또한 Stearic Acid의 함량이 높아질수록 점도가 높아지는 것을 확인할 수 있었다.

83) Ese, Marit-Helen, Peter K K. (2004). Stabilization of Water-in-Oil Emulsions by Naphthenic Acids and Their Salts: Model Compounds, Role of pH, and Soap:Acid Ratio. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 25(3), pp.253-261.

Table 14. Viscosity according to Fatty Acid Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Tegocare 450 3% (LCE15-20)

| No. | 항목 (조건-spindle 7, 50rpm) | Viscosity(cP) |
|-----|--------------------------|---------------|
| 15 | Stearic Acid 0.1% | 23,040 |
| 16 | Stearic Acid 0.5% | 35,840 |
| 17 | Stearic Acid 1.0% | 40,320 |
| 18 | Stearic Acid 1.5% | 41,600 |
| 19 | Stearic Acid 2.0% | 47,360 |
| 20 | Stearic Acid 3.0% | 46,720 |

고급 알코올(Fatty Alcohol), Lanett-O의 배합비를 0.1% - 3.0%까지, 계면활성제는 Phytocare 4% 로 제조한 액정 에멀전 LCE21번부터 26번까지의 Viscosity 측정 결과는 <Table 15> 와 같이 LCE21번 Lanett-O 0.1%가 32,640 cP 로 점도가 가장 높았고 다음으로 LCE23번 Lanett-O 1.0% 가 30,720 cP, LCE22번 Lanett-O 0.5%가 30,080 으로 측정되었다. 고급 알코올 Lanett-O의 비율이 높을수록 점도가 높은 결과를 나타낼 것이라는 예상과는 달리 유의미한 규칙성은 없었다.⁸⁴⁾

84) Andreza R. U., Carla A. P. M.(2018). Development and Stability Evaluation of Liquid Crystal-Based Formulations Containing Glycolic Plant Extracts and Nano-Actives. *Cosmetics (Basel)*, 5(2), p.25.

Table 15. Viscosity according to Fatty Alcohol Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Phyto Care 4% (LCE21-26)

| No. | 항목 (조건-spindle 7, 50rpm) | Viscosity(cP) |
|-----|--------------------------|---------------|
| 21 | Lanett-O 0.1% | 32,640 |
| 22 | Lanett-O 0.5% | 30,080 |
| 23 | Lanett-O 1.0% | 30,720 |
| 24 | Lanett-O 1.5% | 24,320 |
| 25 | Lanett-O 2.0% | 24,320 |
| 26 | Lanett-O 3.0% | 30,720 |

고급 알코올(Fatty Alcohol), Lanett-O의 배합비를 0.1% - 3.0%까지, 계면활성제는 Tego Care 450 3% 로 제조한 액정 에멀전 27번부터 32번까지 Viscosity 측정 결과는 <Table 16> 과 같이 LCE 30번 Lanett-O 1.5%가 37,760 cP 로 점도가 가장 높았고 그 다음 31번 Lanett-O 2.0% 가 36,480 cP 으로 측정되었다.

Table 16. Viscosity according to Fatty Alcohol Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Tegocare 450 3% (LCE27-32)

| No. | 항목 (조건-spindle 7, 50rpm) | Viscosity(cP) |
|-----|--------------------------|---------------|
| 27 | Lanett-O 0.1% | 33,920 |
| 28 | Lanett-O 0.5% | 31,360 |
| 29 | Lanett-O 1.0% | 31,360 |
| 30 | Lanett-O 1.5% | 37,760 |
| 31 | Lanett-O 2.0% | 36,480 |
| 32 | Lanett-O 3.0% | 24,960 |

2) pH 측정 결과

액정 에멀전의 수소이온농도 pH 측정 결과, 계면활성제의 항목을 다르게 처방하여 제조한 LCE1번부터 7번까지의 액정 에멀전의 pH결과는 <Table 17> 과 같다. 6종의 계면활성제 중에서 TEGO-Care 450 3% 배합 액정 에멀전이 pH 6.42로 가장 높았고, Phyto care 4% 는 pH 6.13으로 가장 낮았다. 계면활성제에 따른 pH의 규칙성은 보이지 않았다.

Table 17. pH According to the Type of Surfactant in Liquid Crystal Emulsion (LCE1-7)

| No. | 항목 | pH |
|-----|----------------------|------|
| 1 | HA-LC 4% | 6.03 |
| 2 | TEGO-Care 450 3% | 6.42 |
| 3 | TEGO-Care CG90 2% | 6.18 |
| 4 | Phyto care 4% | 6.13 |
| 5 | Montanov 4% | 6.35 |
| 6 | Olivem 1000 4% | 6.14 |
| 7 | Montanov 4% (in Oil) | 6.47 |

고급 지방산(Fatty Acid), Stearic Acid의 배합비를 0.1% - 3.0%까지, 계면활성제는 Phytocare 4% 로 제조한 LCE8번부터 14번까지 액정 에멀전의 pH 측정 결과는 <Table 18> 과 같다. 유화조건 변형 제조 액정 에멀전을 제외하고 Stearic Acid 0.1%의 pH 6.31에서 Stearic Acid 3.0% 의 pH 5.85 의 값으로 Stearic Acid의 함량이 높아질수록 반대로 pH 수치가 낮아지는 결과를 나타냈다.⁸⁵⁾ 이러한 결과로 액정 에멀전의 형성에 있어서 pH와 Acid가 미치는 영향 및 역할을 확인할 수 있었다.⁸⁶⁾

85) 홍진호, 김지섭, 전미경, 김인영 (2017). O/W형 유화상에서 pH변화에 따른 액정 구조의 생성에 관한 연구. *한국응용과학기술학회지*, 34(3), pp. 545-554.

Table 18. pH according to Fatty Acid Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Phyto Care 4% (LCE8-14)

| No. | 항목 | pH |
|-----|-------------------------|------|
| 8 | Stearic Acid 0.1% | 6.31 |
| 9 | Stearic Acid 0.1%유화조건변형 | 6.43 |
| 10 | Stearic Acid 0.5% | 6.19 |
| 11 | Stearic Acid 1.0% | 6.07 |
| 12 | Stearic Acid 1.5% | 6.07 |
| 13 | Stearic Acid 2.0% | 5.92 |
| 14 | Stearic Acid 3.0% | 5.85 |

고급 지방산(Fatty Acid), Stearic Acid의 배합비를 0.1% - 3.0%까지, 계면활성제는 Tego Care 450 3%로 제조한 LCE15번부터 20번까지의 액정 에멀전의 pH 측정결과는 <Table 19> 와 같다. 액정 에멀전 LCE8-14번 Phytocare 4%에서의 pH 결과와 유사하게 LCE15번 Stearic Acid 0.1%의 pH 6.54부터 LCE20번 Stearic Acid 3.0%의 pH 5.95까지 Stearic Acid의 함량이 높아질수록 pH값이 점차적으로 낮은 결과를 나타냈다.

Table 19. pH according to fatty acid mixing ratio of liquid crystal emulsion, Tegocare 450 3% (LCE15-20)

| No. | 항목 | pH |
|-----|-------------------|------|
| 15 | Stearic Acid 0.1% | 6.54 |
| 16 | Stearic Acid 0.5% | 6.33 |
| 17 | Stearic Acid 1.0% | 6.19 |
| 18 | Stearic Acid 1.5% | 6.13 |
| 19 | Stearic Acid 2.0% | 6.13 |
| 20 | Stearic Acid 3.0% | 5.95 |

86) Ese, Marit-Helen, Peter K K.(2004). Stabilization of Water-in-Oil Emulsions by Naphthenic Acids and Their Salts: Model Compounds, Role of pH, and Soap:Acid Ratio. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 25(3), pp.253-261.

액정 에멀전 LCE8-20번까지 Stearic Acid 배합비를 다르게 제조했을 때의 그룹에서 계면활성제의 항목이 LCE8-14번은 Phytocare 4%로, LCE15-20번은 Tego Care 3%로 다르게 적용했음에도 공통적으로 Stearic Acid의 함량이 높아질수록 점차적으로 pH는 낮아지는 수치를 보였다. 또한 다른 그룹에서보다 pH 평균값이 낮게 나타났는데, 이는 Stearic Acid 배합비가 높아질수록 계속 낮아져 pH 6.0 이하로 떨어지는 원인에 의한 것이라 볼 수 있다.

고급 알코올(Fatty Alcohol), Lanett-O의 배합비를 0.1% - 3.0%까지, 계면활성제는 Phytocare 4%로 제조한 LCE21번부터 26번까지 액정 에멀전의 pH 측정결과는 <Table 20> 과 같다. Lanett-O 1.5% 배합비 LCE24번 액정 에멀전이 pH 6.46으로 가장 높게, Lanett-O 1.0% 의 23번 액정 에멀전의 pH가 6.23으로 낮게 측정되었다.

Table 20. pH according to Fatty Alcohol Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Phyto Care 4% (LCE21-26)

| No. | 항목 | pH |
|-----|---------------|------|
| 21 | Lanett-O 0.1% | 6.41 |
| 22 | Lanett-O 0.5% | 6.25 |
| 23 | Lanett-O 1.0% | 6.23 |
| 24 | Lanett-O 1.5% | 6.46 |
| 25 | Lanett-O 2.0% | 6.34 |
| 26 | Lanett-O 3.0% | 6.40 |

고급 알코올, Lanett-O의 배합비를 0.1% - 3.0%까지, 계면활성제는 Tego Care 450 3%로 제조한 LCE27번부터 32번까지의 액정 에멀전 pH결과는 <Table 21> 과 같다. Lanett-O 0.1%의 27번 액정 에멀전이 pH 6.66으로 높았고, Lanett-O 3.0% 으로 제조한 LCE32번 액정 에멀전은 pH 6.44 로 비교적 낮게 측정되었다.

Table 21. pH according to Fatty Alcohol Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Tegocare 450 3% (LCE27-32)

| No. | 항목 | pH |
|-----|---------------|------|
| 27 | Lanett-O 0.1% | 6.66 |
| 28 | Lanett-O 0.5% | 6.61 |
| 29 | Lanett-O 1.0% | 6.61 |
| 30 | Lanett-O 1.5% | 6.51 |
| 31 | Lanett-O 2.0% | 6.62 |
| 32 | Lanett-O 3.0% | 6.44 |

Lanett-O의 배합비를 다르게 제조한 액정 에멀전 LCE21번부터 32번까지의 pH 측정 결과를 살펴보면 <Table 21> 과 같이 Tegocare 450 3%에서보다 <Table 20> 의 Phytocare 4%에서의 액정 에멀전 LCE21-26번의 pH값이 상대적 평균 수치가 낮게 나타나는데 계면활성제의 종류가 함유된 스테아릭에씨드와 함께 pH에 영향을 주는 것으로 사료 된다.

3. 액정 에멀전의 레올로지(E.I, MV.I, SLB) 측정 결과

1) E.I(Elastic Index) 측정 결과

액정 에멀전의 탄성을 분석하기 위하여 E.I 지수를 측정한 결과, 6종의 계면활성제 항목을 다르게 처방하여 제조한 액정 에멀전 LCE1번부터 7번까지의 Elastic Index 측정 결과는 <Figure 21> 과 같다. X축 시간에 따라 Y축의 E.I가 높을수록 탄성적인 측면이 더 높은 시료로 볼 수 있는데, TEGO Care CG90 2%인 LCE3번이 다른 계면활성제들에 비하여 가장 높았고, LCE4번 Phytocare 4%, LCE6번 Olivem 1000 4% 가 낮게 나타났다.

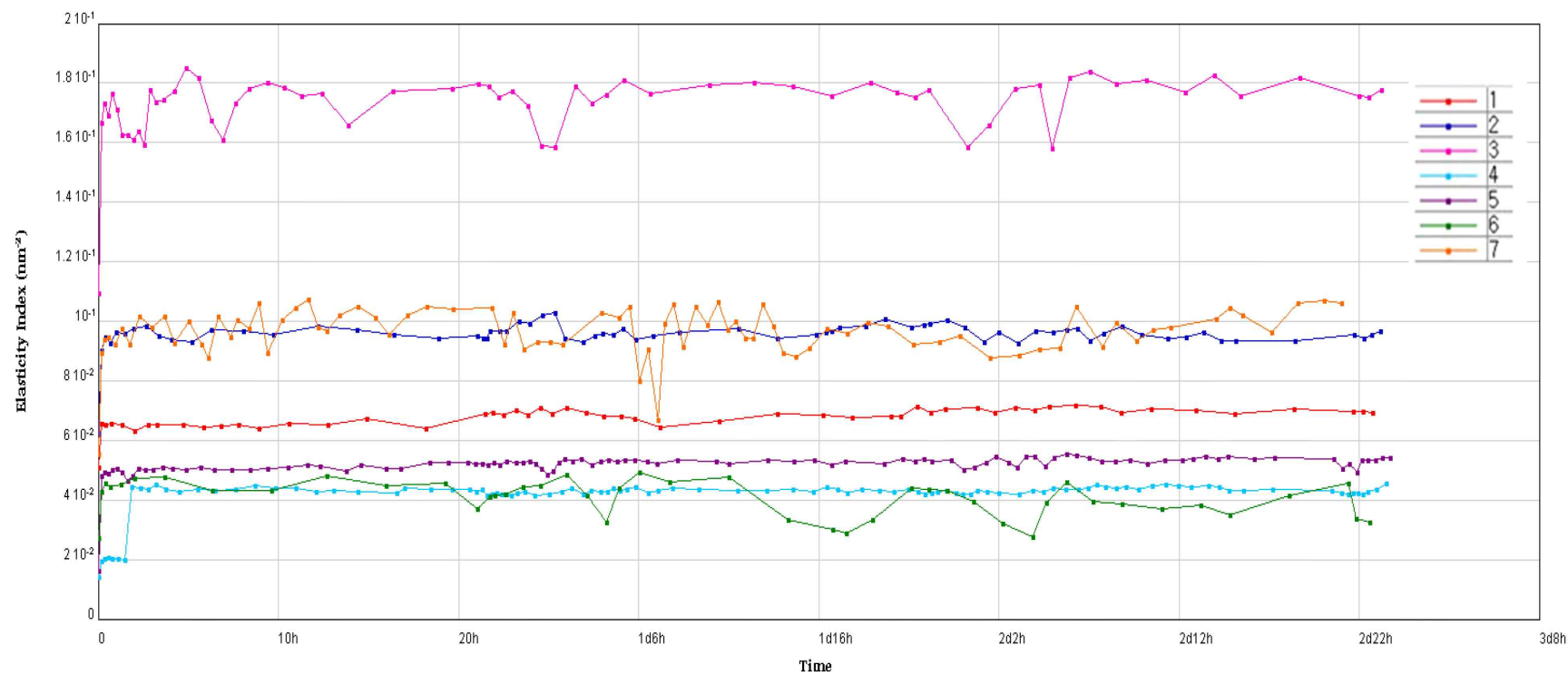


Figure 21. E.I according to the Type of Surfactant in Liquid Crystal Emulsion (LCE1-7)

고급 지방산(Fatty Acid) Stearic Acid의 배합비를 0.1% - 3.0%까지, 계면활성제는 Phytocare 4%로 제조한 8번부터 14번까지의 Elastic Index 결과는 〈Figure 22〉와 같다. Stearic Acid 1.5%의 액정 에멀전 LCE12번, 14번 순으로 높았고, Stearic Acid 0.1% 중 호모믹서 중단 후 B-1, C상 교반의 유화 조건 변형 제조한 액정 에멀전 9번, 그리고 Stearic Acid 1.0% 액정 에멀전 LCE11번이 낮았다.

고급 지방산, Stearic Acid의 배합비를 0.1% - 3.0%까지, 계면활성제는 Tego Care 450 3%로 제조한 LCE15번부터 20번까지의 액정 에멀전 Elastic Index 측정결과는 〈Figure 23〉과 같다. Stearic Acid 2.0% 액정 에멀전 LCE19번, 17번 순으로 높았고, Stearic Acid 1.5%인 LCE18번, Stearic Acid 3.0%인 LCE20번 액정 에멀전이 가장 낮았다.

고급 알코올, Lanett-O의 배합비를 0.1% - 3.0%까지, 계면활성제는 Phytocare 4%로 제조한 LCE21번부터 26번까지의 결과는 〈Figure 24〉와 같다. Y축의 EI가 높을수록 탄성적인 측면이 더 높은 시료로 볼 수 있다. Lanett-O 1.0%인 액정 에멀전 LCE23번이 가장 높고 그다음은 Lanett-O 0.1%인 LCE21번이며, Lanett-O 3.0%인 LCE26번 액정 에멀전이 가장 낮다.

고급 알코올, Lanett-O의 배합비를 0.1% - 3.0%까지, 계면활성제는 Tego Care 450 3%로 제조한 액정 에멀전 LCE27번부터 32번까지의 Elastic Index 결과는 〈Figure 25〉와 같다. Y축의 EI가 높을수록 탄성적인 측면이 더 높은 시료로 볼 수 있다. Lanett-O 1.5%인 LCE30번 액정 에멀전이 가장 높고, Lanett-O 3.0%인 LCE32번 액정 에멀전이 가장 낮다.

종합적으로 32종의 액정 에멀전의 탄성적 측면에서 LCE3, 12, 14, 17, 19, 21, 23, 30번이 다른 액정 에멀전에 비하여 상대적으로 높은 수치의 양호한 탄성을 지니고 있어 다른 액정 에멀전보다 활용 가치가 양호한 것으로 판단할 수 있다.

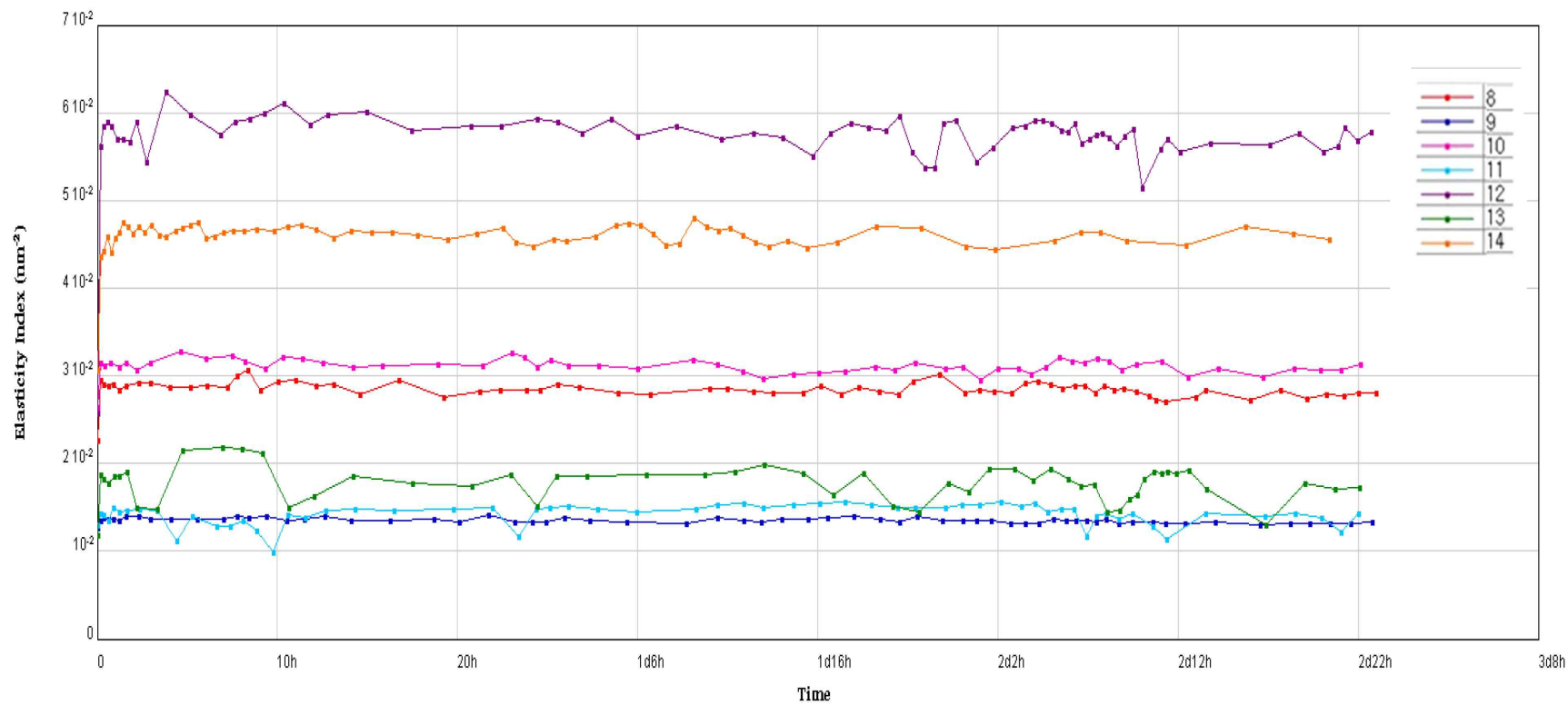


Figure 22. E.I according to Fatty Acid Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Phyto Care 4% (LCE8-14)

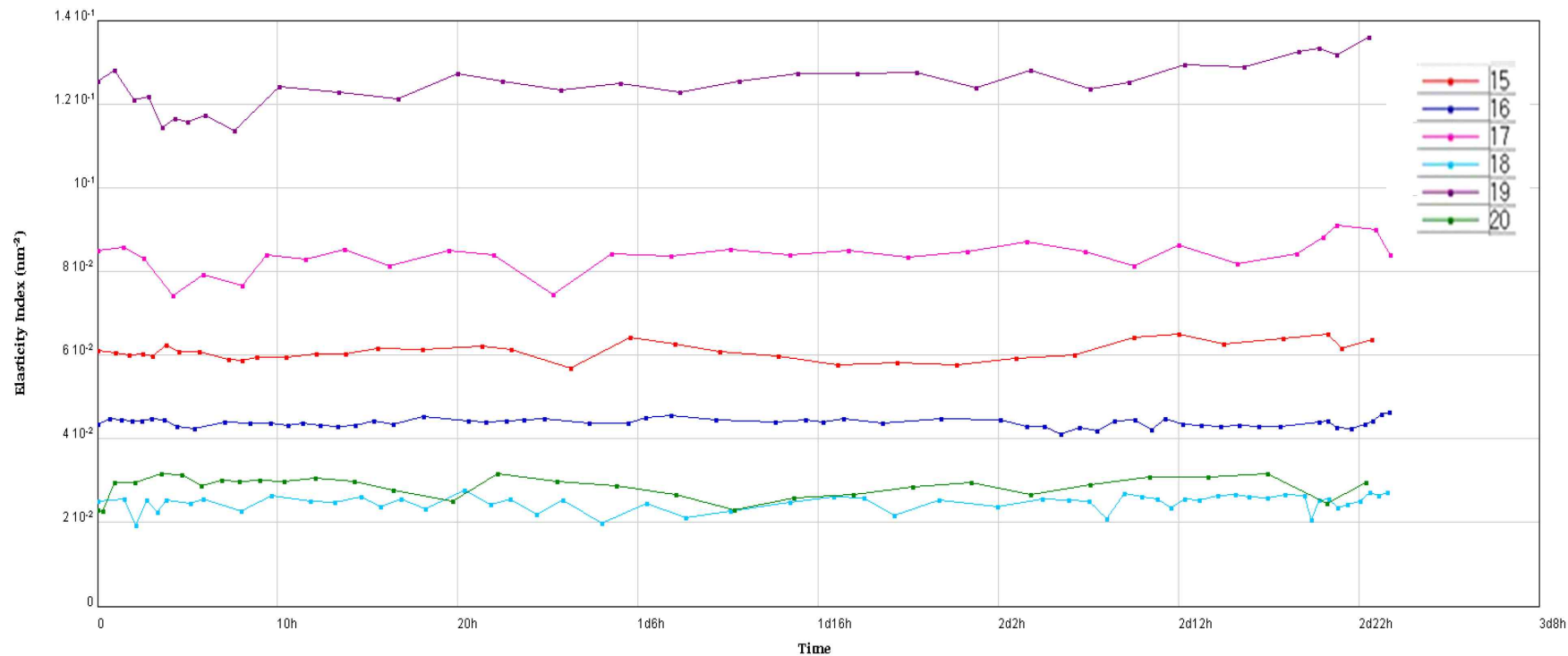


Figure 23. E.I according to Fatty Acid Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Tegocare 450_3% (LCE15-20)

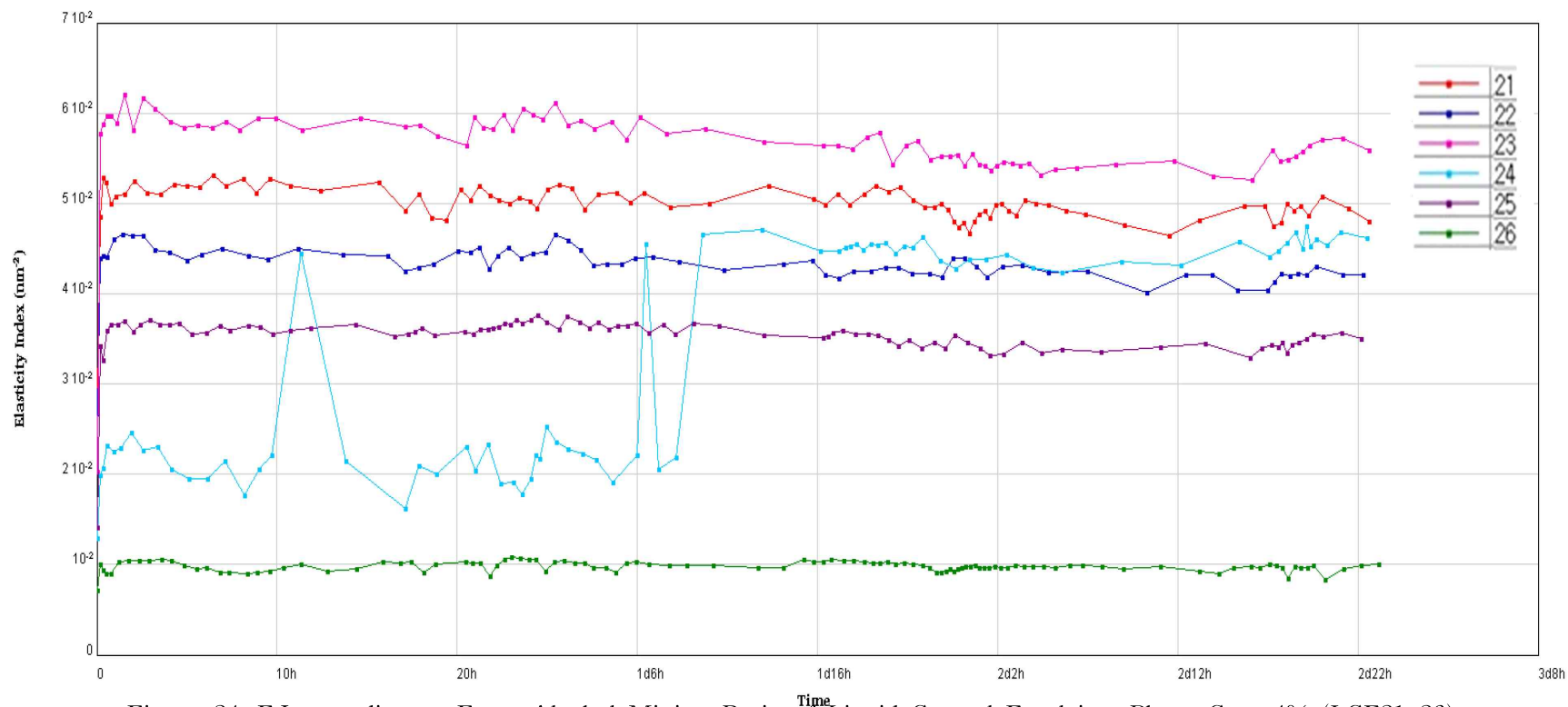


Figure 24. E.I according to Fatty Alcohol Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Phyto Care_4% (LCE21-26)

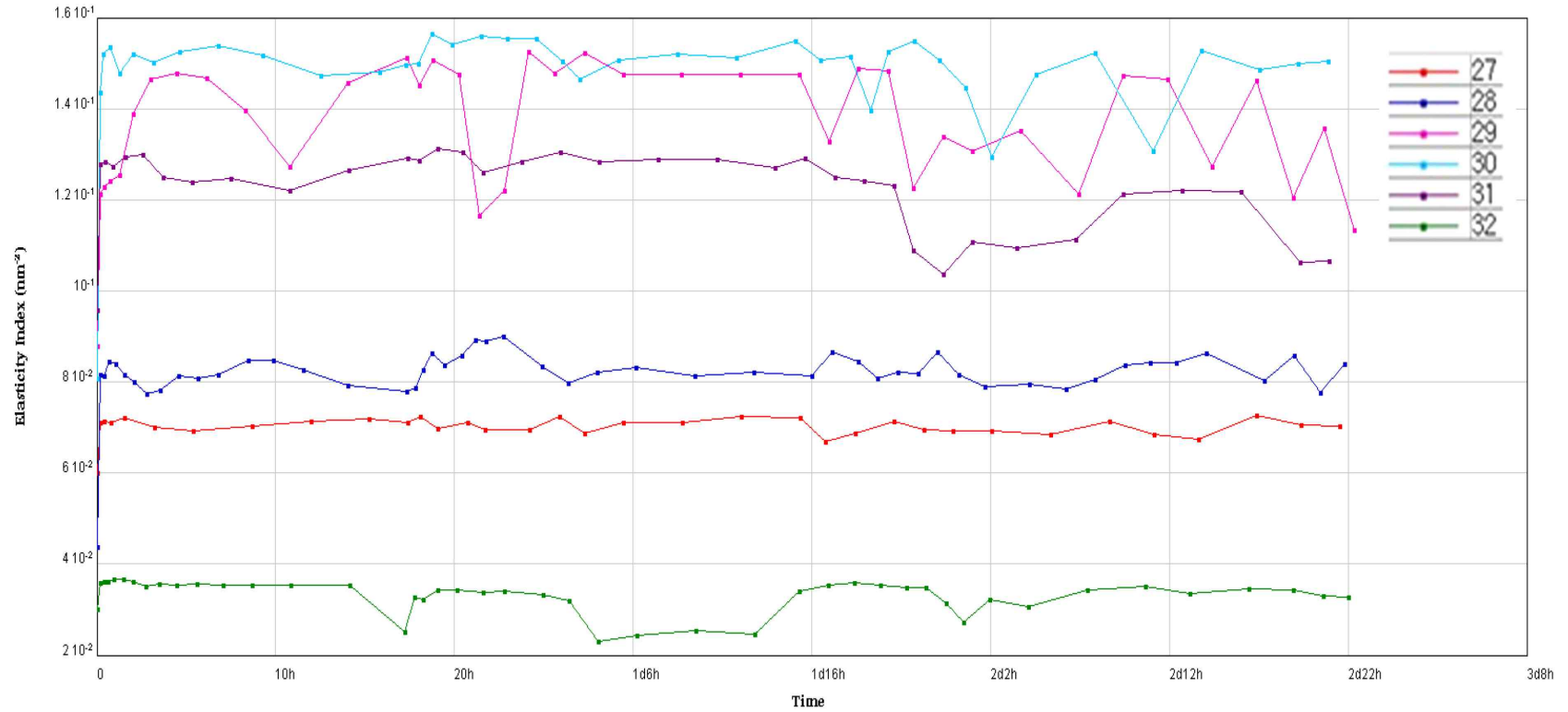


Figure 25. E.I according to Fatty Alcohol Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Tegocare_450_4% (LCE27-32)

2) M.V.I [Microscopic Viscosity Index(G'') nm^{-2}] 측정 결과

계면활성제를 달리하여 제조한 LCE1번부터 7번까지의 상온(25°C - 30°C)에서 72시간 동안 시간변화에 따른 액정 에멀전 Microscopic Viscosity 분석 결과는 〈Figure 26〉과 같다. Y축의 M.V.I가 더 높을수록 점성적인 측면이 높은 액정 에멀전이라 할 수 있는데, 그래프에 나타난 것과 같이 LCE1-7 모두 두드러지는 바 없이 고른 수치 변화를 나타냈으며, 점성적 차이는 크게 없었다. 전체적으로 시간변화에 따라 Y축의 M.V.I 10^{-2} ~ 10 사이에서 유사한 패턴의 곡선의 흐름을 보이다가 측정 마지막에 평균수치의 결과를 나타냈다.

고급 지방산, Stearic Acid의 배합비를 0.1% - 3.0%까지, Phyto Care 4%로 계면활성제를 고정하여 제조한 액정 에멀전 LCE8번부터 14번까지의 시간변화에 따른 Microscopic Viscosity 분석 결과는 〈Figure 27〉과 같다. 분석조건은 상온(25°C - 30°C), 72시간이며 Y축의 M.V.I가 더 높을수록 점성적인 측면이 높은 결과로 볼 수 있다. 시간에 따른 점성 변화는 Y축의 M.V.I 10^{-1} ~ 10 구간 안에서 유사한 곡선 패턴을 나타내며 액정 에멀전 간 점성적 차이는 크게 없었으나, 액정 에멀전 LCE14번이 2d2h 지점에서 낮아지다가 관찰 종료 시에 가장 높아졌다.

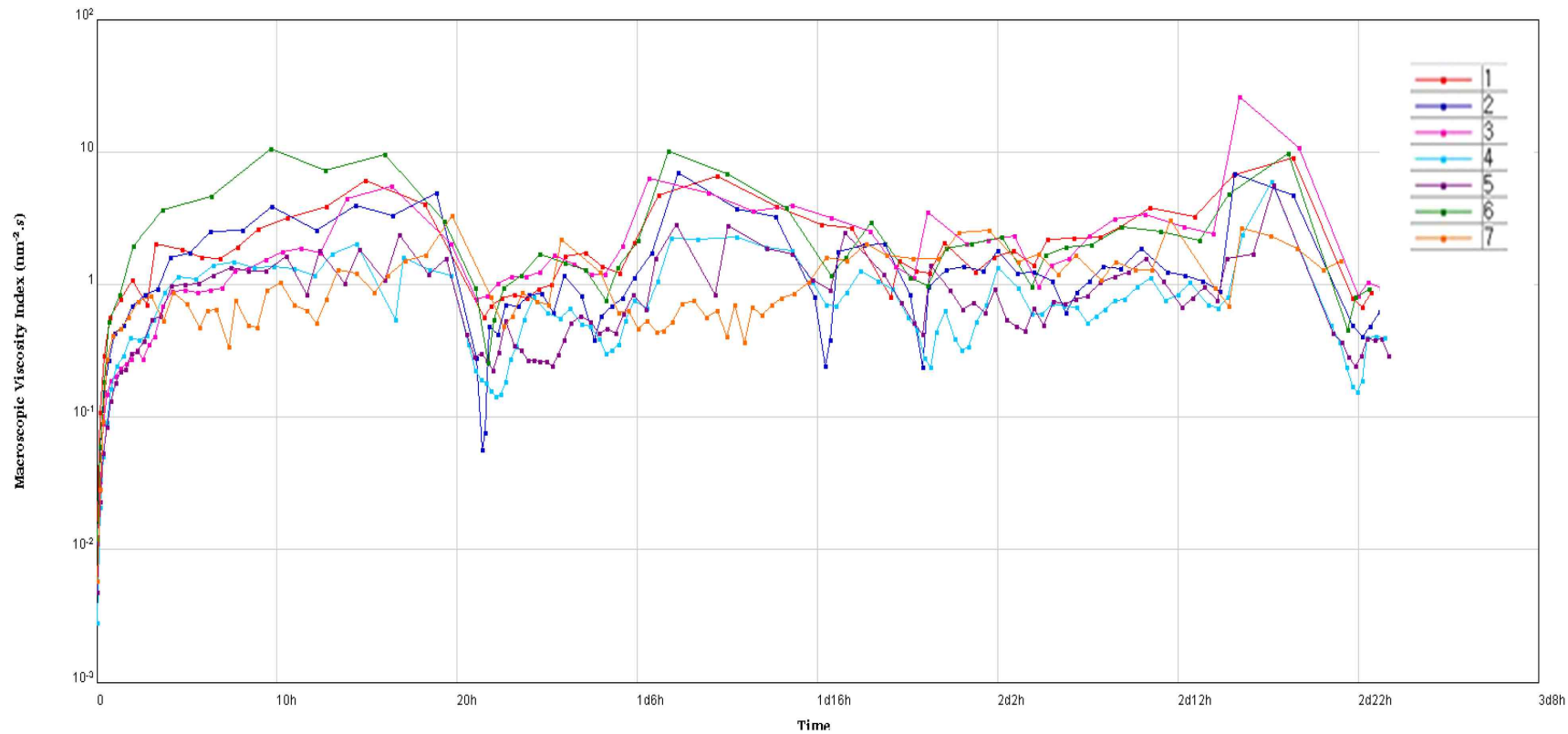


Figure 26. M.V.I according to the Type of Surfactant in Liquid Crystal Emulsion (LCE1-7)

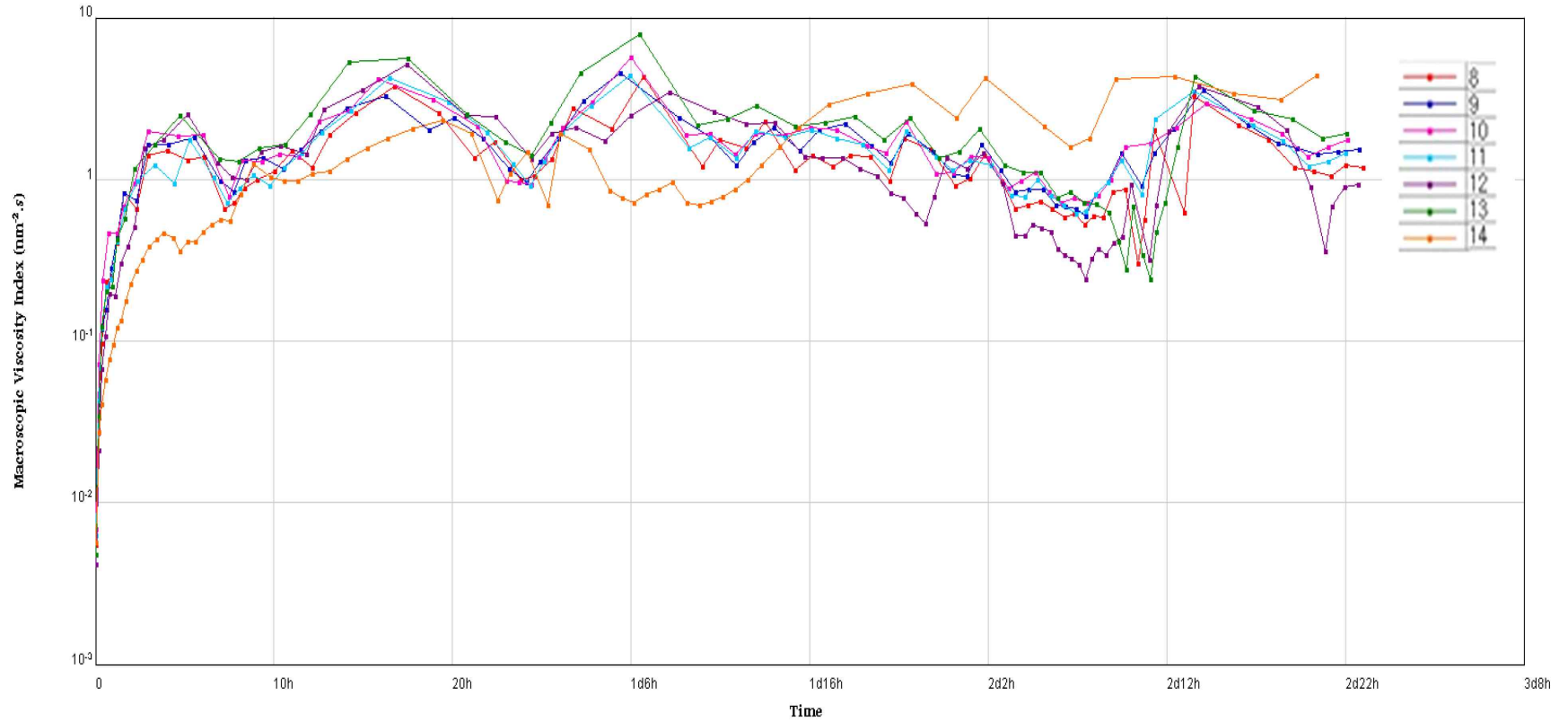


Figure 27. M.V.I according to Fatty Acid Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Phyto Care 4% (LCE8-14)

고급 지방산(Fatty Acid), Stearic Acid의 배합비를 0.1% - 3.0%까지, 계면활성제는 Tego Care 450 3%로 제조한 LCE15번부터 20번까지의 시간변화에 따른 Microscopic Viscosity 분석 결과는 〈Figure 28〉 과 같다. 분석조건은 상온(25℃-30℃), 72시간이며 Y축의 M.V.I가 더 높을수록 점성적인 측면이 높은 결과로 볼 수 있다. 액정 에멀전 15-20까지의 시간에 따른 점성 변화는 전체적으로 M.V.I 가 높아지다가 측정 종료 시, 내려가는 수치를 나타내며 다른 그룹들과의 차이를 보였다. Y축의 M.V.I가 10^{-1} ~ 10 사이의 구간 안에서 곡선 패턴을 나타내는, 액정 에멀전 간의 편차를 보였다. Stearic Acid 2.0% LCE19번이 가장 높고 Stearic Acid 0.5% LCE16번, Stearic Acid 1.5% LCE18번이 낮았다.

고급 알코올(Fatty Alcohol), Lanett-O의 배합비를 0.1% - 3.0%까지, 계면활성제는 Phytocare 4% 로 제조한 액정 에멀전 LCE21번부터 26번까지의 시간변화에 따른 Microscopic Viscosity 분석 결과는 〈Figure 29〉 와 같다. 분석조건은 상온(25℃-30℃), 72시간이며 Y축의 M.V.I가 더 높을수록 점성적인 측면이 높은 결과로 볼 수 있다. 액정 에멀전 LCE21-26까지의 시간에 따른 점성 변화는 M.V.I 10^{-1} ~ 10 구간 안에서 액정 에멀전 간 차이 없이 유사한 흐름의 패턴을 나타내다가 측정 종료 시점에 평균 수치로 기록되어 모두 대체적으로 안정한 점도를 유지하고 있음을 알 수 있다.

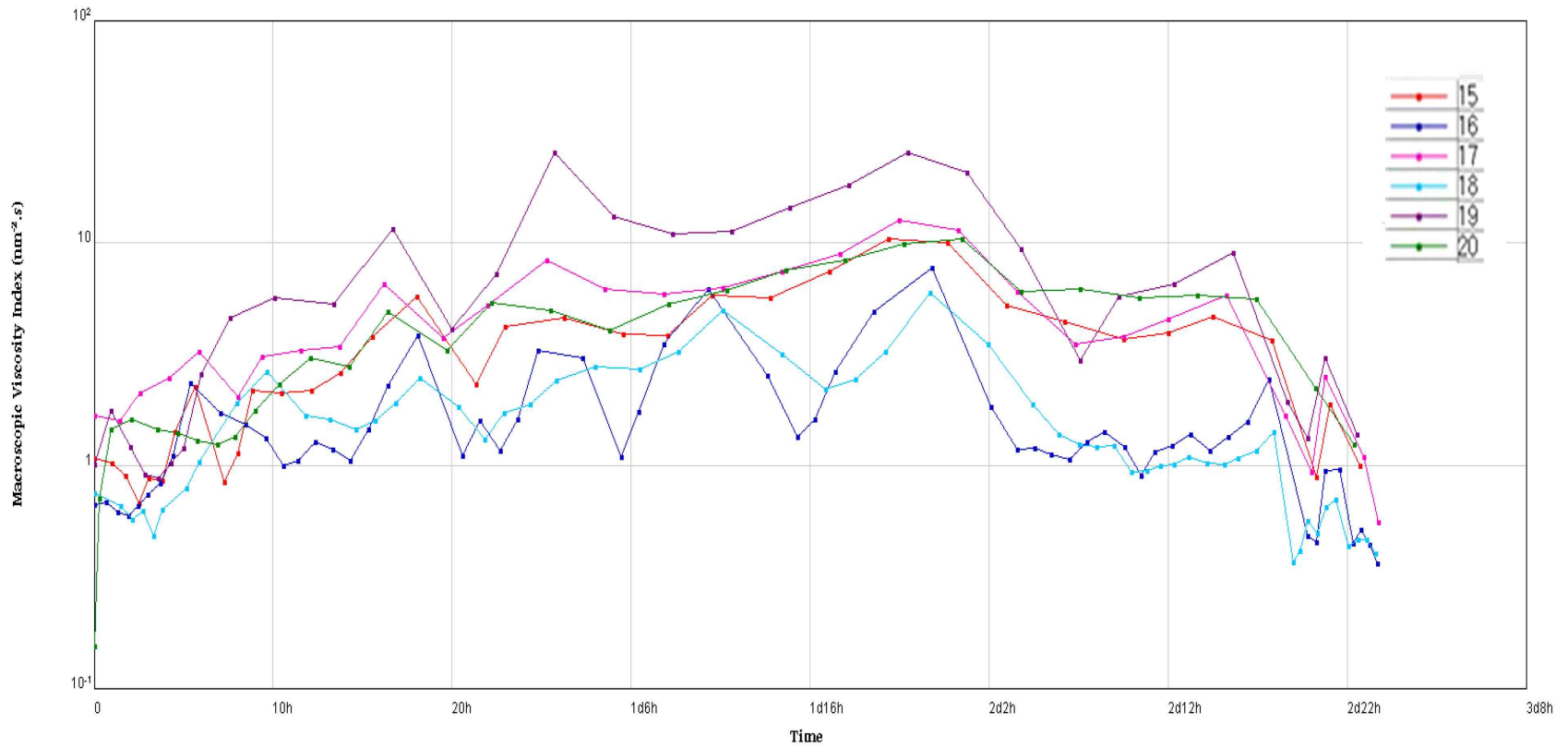


Figure 28. M.V.I according to Fatty Acid Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Tegocare 450_3% (LCE15-20)

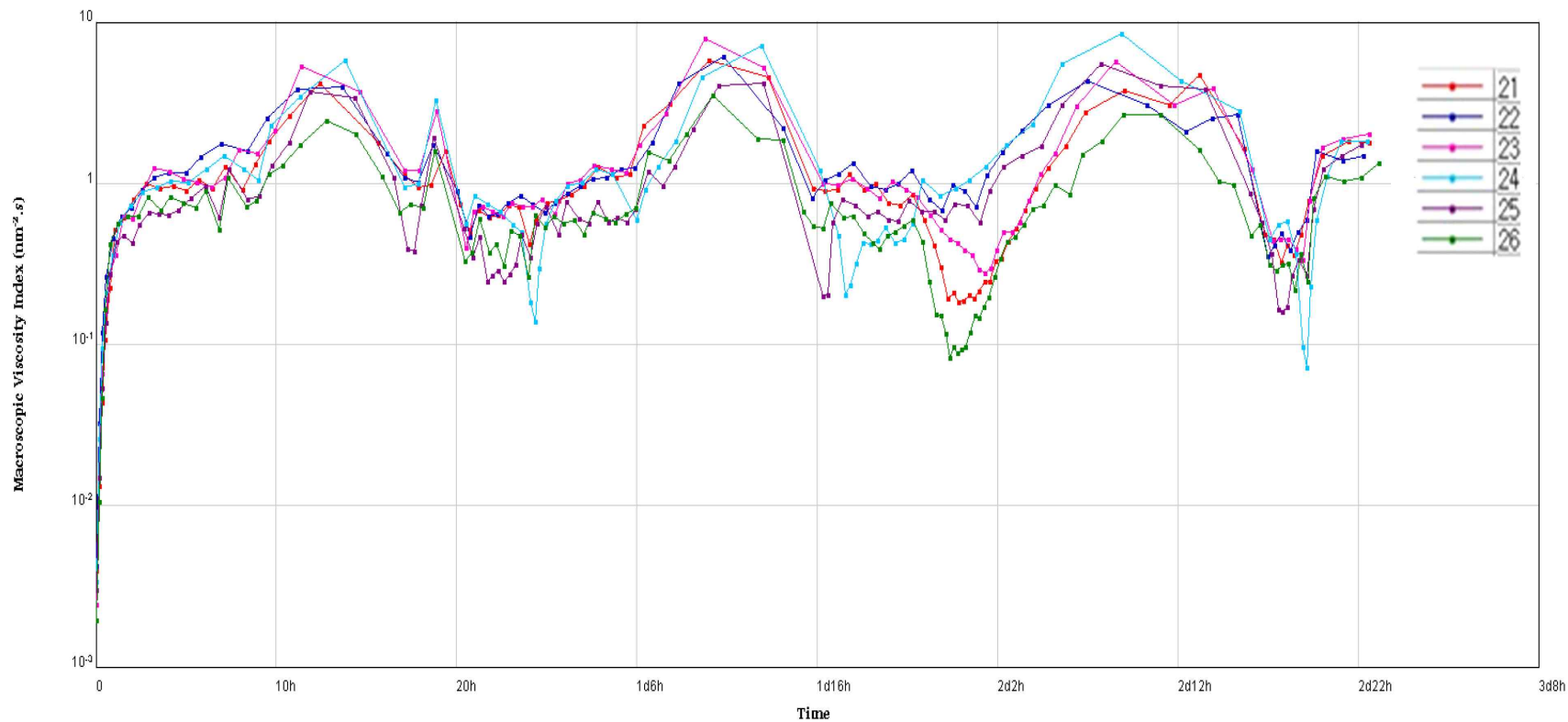


Figure 29. M.V.I according to Fatty Alcohol Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Phyto Care_4% (LCE21-26)

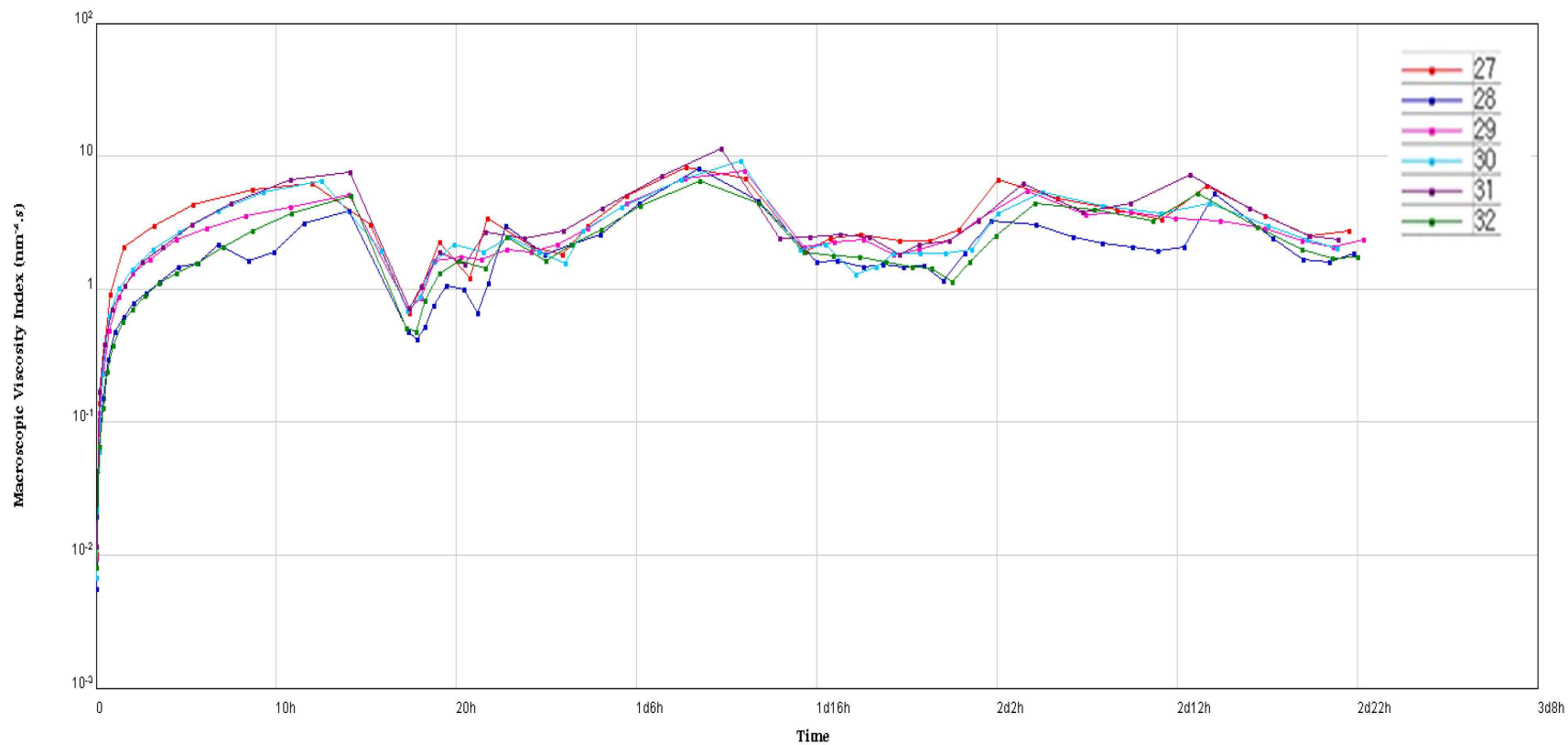


Figure 30. M.V.I according to Fatty Alcohol Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Tegocare_450_4% (LCE27-32)

고급 알코올(Fatty Alcohol), Lanett-O의 배합비를 0.1% - 3.0%까지, 계면활성제는 Tego Care 450 3%로 제조한 액정 에멀전 LCE27번부터 32번까지의 시간변화에 따른 Microscopic Viscosity 분석 결과는 〈Figure 30〉과 같다. 분석조건은 상온(25℃-30℃), 72시간이며 Y축의 M.V.I가 더 높을수록 점성적인 측면이 높은 결과로 볼 수 있다. 액정 에멀전 LCE27-32까지의 시간에 따른 점성 변화는 M.V.I 10^{-1} ~ 10 구간 안에서 올라갔다 내려가는 반복적으로 유동적인 움직임을 보였으나 액정 에멀전 간 큰 차이 없이 전체적으로 유사한 흐름의 패턴을 보이다가 측정 종료 시점에 평균 수치로 기록되어 대체적으로 안정한 점도를 유지하고 있음을 확인하였다.

3) SLB [Solid-Liquid Balance($\tan\delta$)]

32종의 액정 에멀전의 Solid - Liquid Balance를 분석한 결과로 계면활성제의 항목을 다르게 처방하여 제조한 LCE1번부터 7번까지의 시간변화에 따른 결과는 〈Figure 31〉과 같다. 분석조건은 상온 25℃-30℃, 72시간이며 그래프에서 보여지는 바와 같이 액정 에멀전 중 6번, 계면활성제 Olivem 1000 4%의 결과에서 다른 계면활성제들보다 낮은 수치를 나타냈지만, LCE1-7 모두 SLB 값이 Solid-like 기준치 5×10^{-1} 이하로 관찰되었다. 따라서 모두 기본적으로 점탄성이 강한 Solid-like System으로 나타났다.

고급 지방산(Fatty Acid), Stearic Acid의 배합비를 0.1% - 3.0%까지, 계면활성제는 Phytocare 4%로 제조한 액정 에멀전 LCE8번부터 14번까지의 시간변화에 따른 Solid - Liquid Balance 측정 결과는 〈Figure 32〉와 같다. 분석조건은 상온 25℃-30℃, 72h 이다. 액정 에멀전 LCE8-14번 중, Stearic Acid 0.1%인 LCE8번과 동일 배합 비이면서 유화조건을 다르게 제조한 LCE9번이 6×10^{-1} 으로 8번은 5×10^{-1} 부터 5.5×10^{-1} 으로 Solid-like 기준치 5×10^{-1} 을 벗어

난 그래프를 보였고, 그 외에는 모두 S.L.B 값이 5×10^{-1} 이하로 관찰되었다. 따라서 LCE8, 9를 제외한 액정 에멀전들은 점탄성이 강한 Solid-like System으로 나타났다.

고급 지방산(Fatty Acid), Stearic Acid의 배합비를 0.1% - 3.0%까지, 계면활성제는 Tego Care 450 3%로 제조한 액정 에멀전 LCE15번부터 20번까지의 시간변화에 따른 Solid - Liquid Balance 측정 결과는 〈Figure 33〉과 같다. 분석조건은 상온 25°C - 30°C , 72시간 이다. LCE16번은 기준치 5×10^{-1} 에 가까운 구간 사이를 보였고, LCE20번은 1.5×10^{-1} 구간을 나타내며 LCE15-20까지 액정 에멀전 간 수치적 차이가 넓게 분포되어 있었지만, 모두 Solid-like 기준치 5×10^{-1} 이하로 관찰되었다. 따라서 모두 기본적으로 점탄성이 강한 Solid-like System으로 나타났다.

고급 지방산(Fatty Alcohol), Lanett-O의 배합비를 0.1% - 3.0%까지, 계면활성제는 Phytocare 4%로 제조한 LCE21번부터 26번까지의 시간변화에 따른 Solid - Liquid Balance 측정 결과는 〈Figure 34〉와 같다. 분석조건은 상온 25°C - 30°C , 72시간 이다. 액정 에멀전들 간 시간변화에 따른 약간의 움직임 차이가 보였다. Lanett - O 2.0% 배합 비의 액정 에멀전 LCE25번이 기준치 5×10^{-1} 를 약간 벗어난 결과를 보였고, LCE24번 Lanett - O 2.0% 에서는 수치가 오르락 내리락하며 매우 불안정하다가 관찰시간 중반 이후 안정함을 보이는 결과를 나타냈으나 LCE25번을 제외하고 모두 SLB 값이 5×10^{-1} 이하로 관찰되었다. 따라서 25를 제외한 시료들은 점탄성이 강한 Solid-like System으로 나타났다.

고급 지방산(Fatty Alcohol), Lanett-O의 배합비를 0.1% - 3.0%까지, 계면활성제는 Tego Care 450 3%로 제조한 액정 에멀전 LCE27번부터 32번까지의 시간변화에 따른 Solid - Liquid Balance 측정 결과는 〈Figure 35〉와 같다. 분석조건은 상온 25°C - 30°C , 72시간 이며, 액정 에멀전들 간 시간변화에 따라

1.5×10^{-1} 부터 4×10^{-1} 구간 내에서 시료들 간 불안정한 모습을 보였으나 SLB는 모두 5×10^{-1} 이하로 관찰되었다. 따라서 모두 기본적으로 점탄성이 강한 Solid-like System으로 나타났다.

32종 액정 에멀전 중 LCE8, 9, 25번을 제외한 29개 액정 에멀전 모두 액정의 형태를 충족하는 점탄성이 강한 Solid-like System 임이 확인되었다.

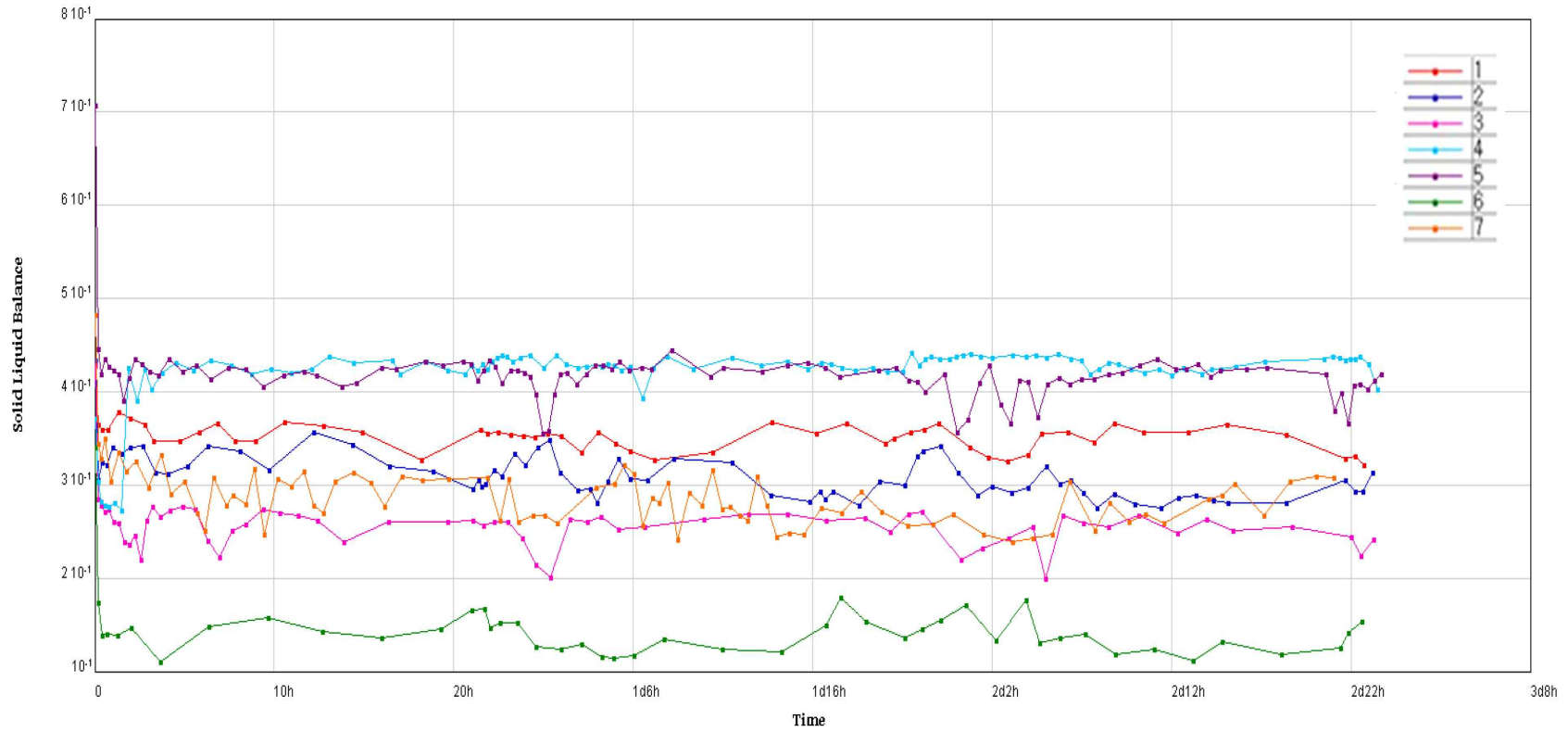


Figure 31. SLB according to the Type of Surfactant in Liquid Crystal Emulsion (LCE1-7)

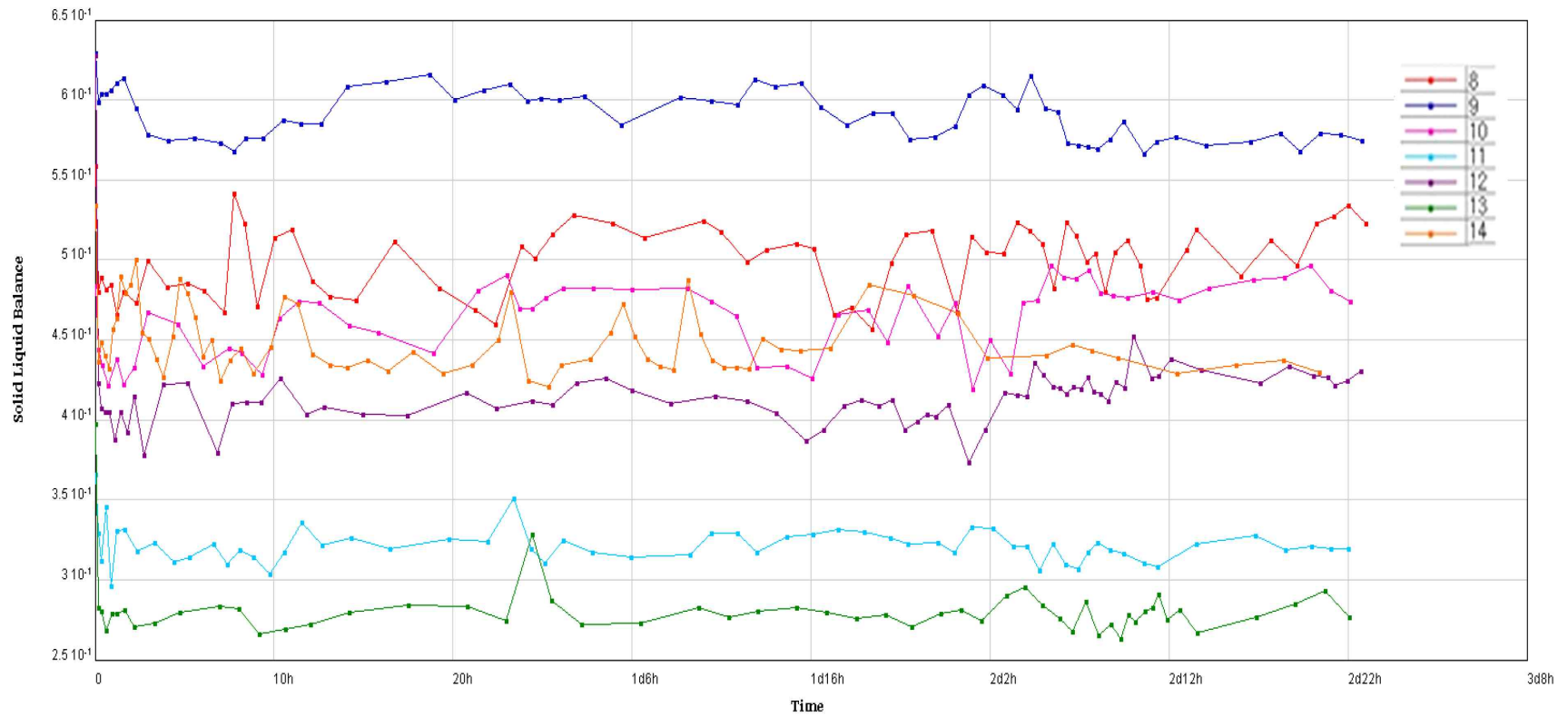


Figure 32. SLB according to Fatty Acid Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Phyto Care 4% (LCE8-14)

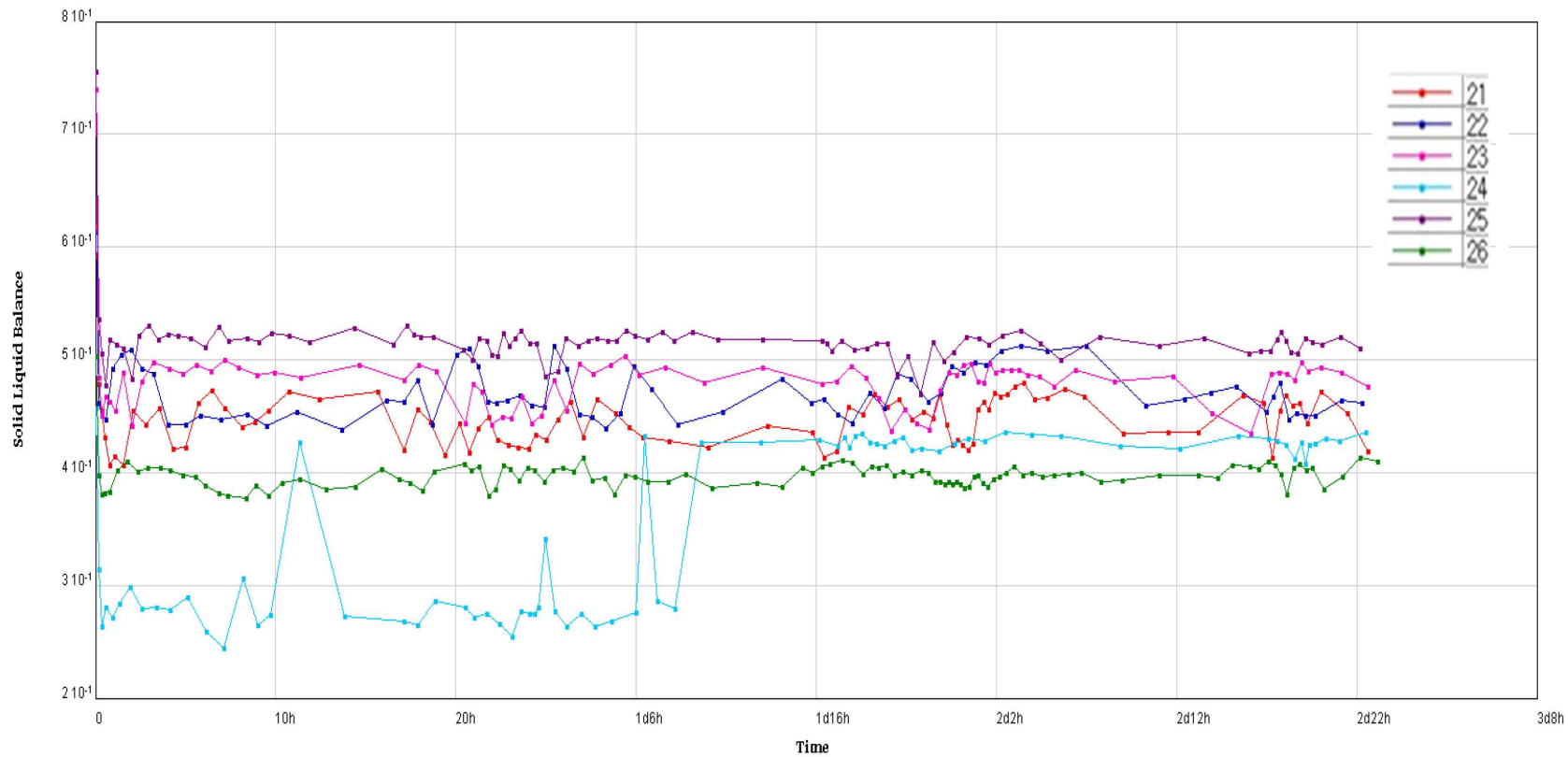


Figure 33. SLB according to Fatty Acid Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Tegocare 450_3% (LCE15-20)

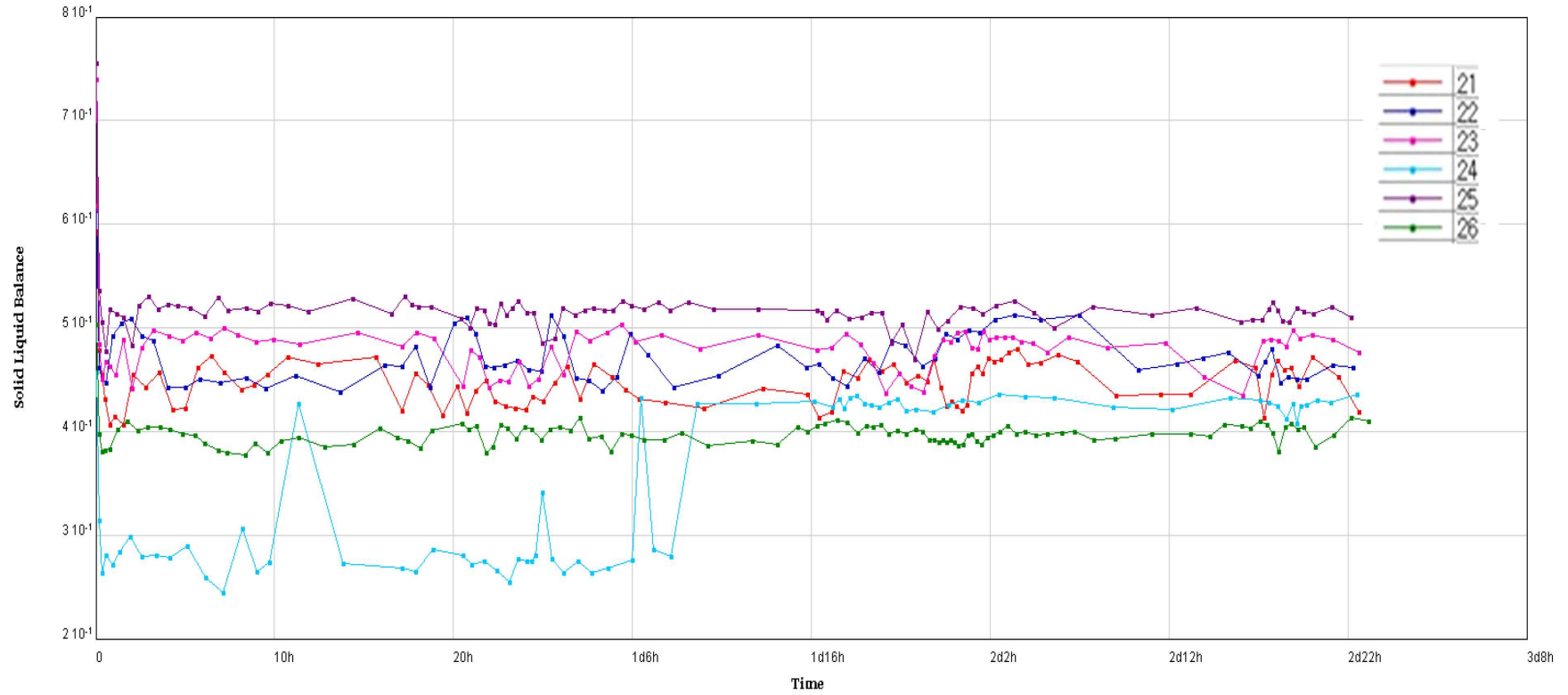


Figure 34. SLB according to Fatty Alcohol Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Phyto Care_4% (LCE21-26)

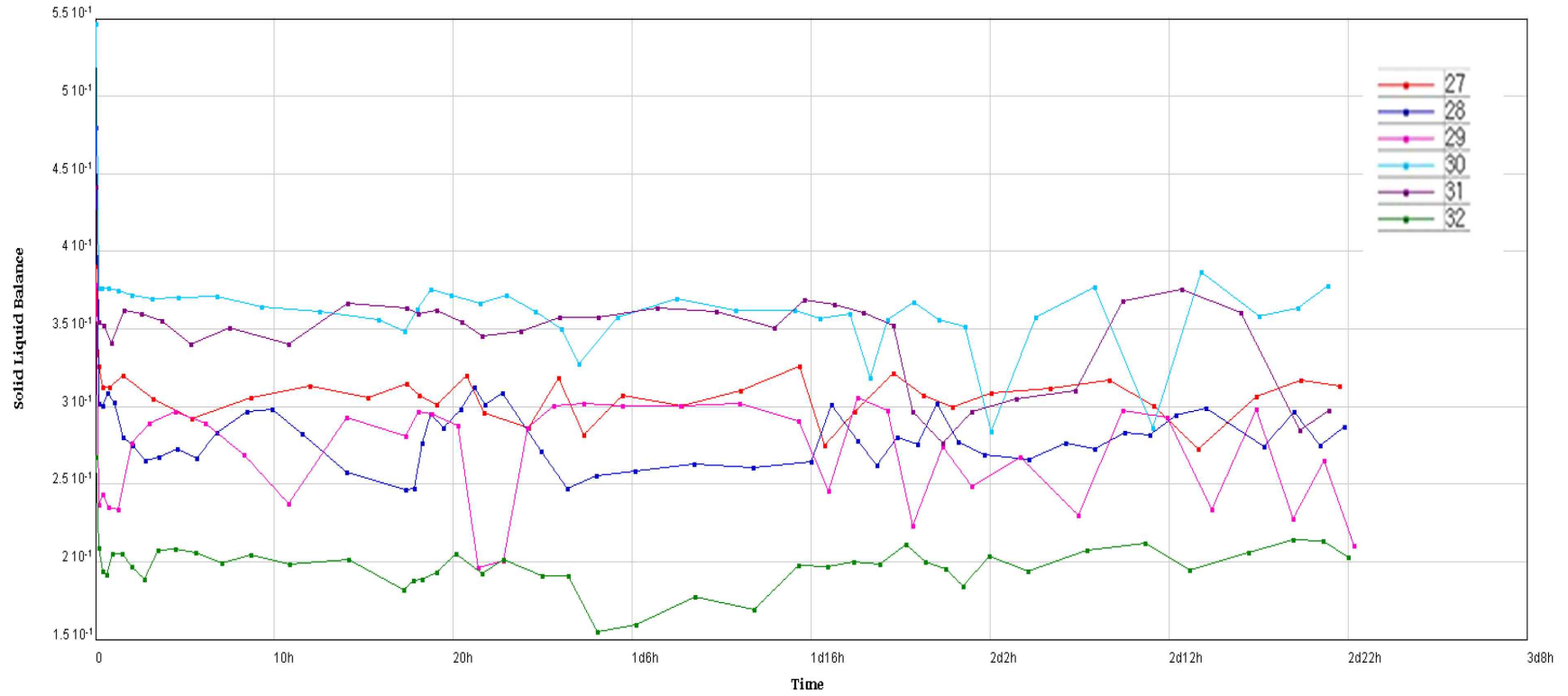


Figure 35. SLB according to Fatty Alcohol Mixing Ratio of Liquid Crystal Emulsion, Tegocare_450_4% (LCE27-32)

4. 액정 에멀전의 안정성(Stability) 측정 결과

32종의 액정 에멀전의 안정성을 분석한 자료로 계면활성제의 항목을 다르게 처방하여 제조한 LCE1번부터 7번까지의 시간변화에 따른 액정 에멀전의 안정성 분석결과는 <Figure 36> 과 같다. 분석조건은 가혹 조건 45℃에서 약 48시간, 그래프에서 T.S.I(Global)은 시료가 담긴 전체 높이(Bottom to Top)에서 시간에 따른 안정성지수를 의미하며 지수가 낮을수록 액정 에멀전이 안정한 것으로 분석한다. 6종의 계면활성제 중 Phytocare 4% 배합의 액정 에멀전 LCE4번이 안정성면에서 T.S.I 지수 0.25로 가장 안정하고, 그다음은 에멀전 LCE2번 Tego Care 450 3% 배합 비 제조 에멀전으로 T.S.I지수 0.5 로 측정되었다.

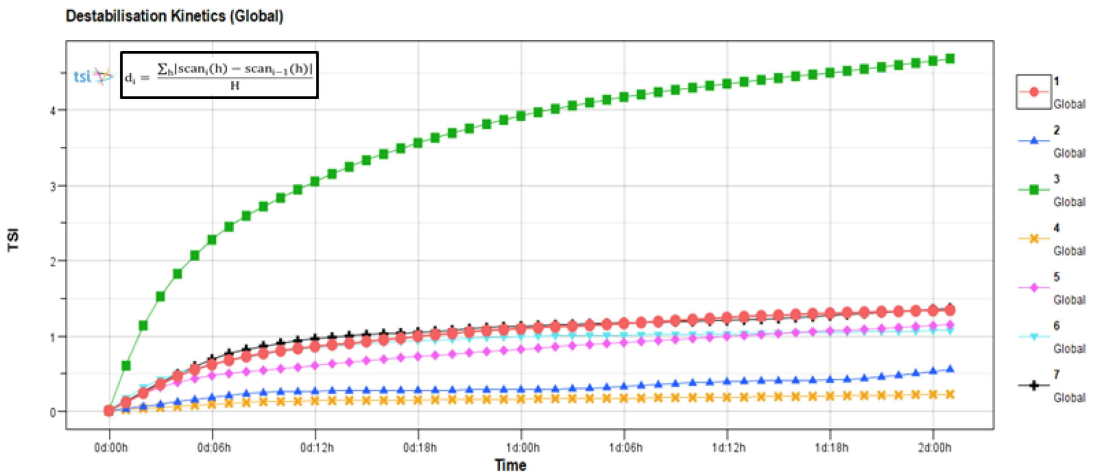


Figure 36. Analysis Data - Stability Index vs. Time (t) of LCE1-7

고급 지방산(Fatty Acid), Stearic Acid의 배합 비를 0.1% - 3.0%까지, 계면

활성제는 Phytocare 4%로 제조한 LCE8번부터 14번까지의 시간변화에 따른 액정 에멀전의 안정성 분석 결과는 <Figure 37> 과 같다. 분석조건은 가혹 조건 45°C에서 약 48시간, 그래프에서 T.S.I(Global)은 시료가 담긴 전체 높이 (Bottom to Top)에서 시간에 따른 안정성지수를 의미하며 지수가 낮을수록 액정 에멀전이 안정한 것으로 분석한다. 안정성면에서 그래프에 보여지는 바와 같이 다른 에멀전과 차별적으로 Stearic Acid 0.5%(Phytocare 4%)의 LCE10번이 Phytocare 4% 동일 항목의 Stearic Acid 다른 배합 비에 비하여 가장 안정적인, T.S.I지수 0.47 이었고, 두 번째 Stearic Acid 1.0% LCE11번은 T.S.I지수 0.825 로 지수 간격 차이를 나타냈다.

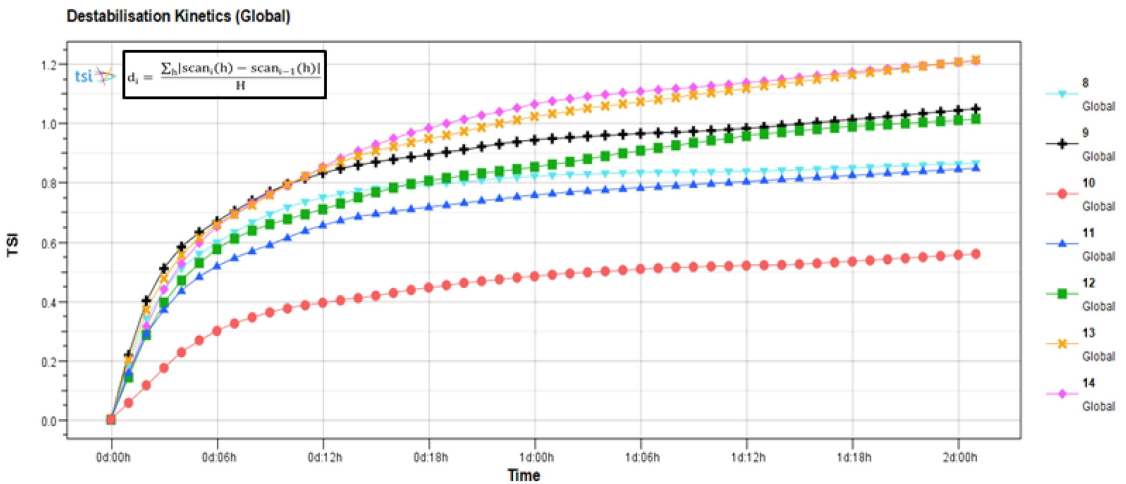


Figure 37. Analysis Data - Stability Index vs. Time (t) of LCE 8-14

고급 지방산, Stearic Acid의 배합비를 0.1% - 3.0%까지, 계면활성제는 Tego Care 450으로 제조한 LCE15번부터 20번까지의 시간변화에 따른 액정 에멀전의 안정성 분석 결과는 <Figure 38> 과 같다. 분석조건은 가혹 조건 45°C에서 약 48시간, 그래프에서 T.S.I(Global)은 시료가 담긴 전체 높이

(Bottom to Top)에서 시간에 따른 안정성지수를 의미하며 지수가 낮을수록 액정 에멀전이 안정한 것으로 분석한다. 안정성면에서 그래프에 나타난 바와 같이 다른 에멀전과 차별적으로 에멀전 LCE18번이 T.S.I지수 0.25로 가장 안정적이었고, 지수 간격 차이가 나지만 두 번째로 Stearic Acid 0.5% 배합비 제조 에멀전 LCE16번으로 T.S.I지수 0.5 이었다.

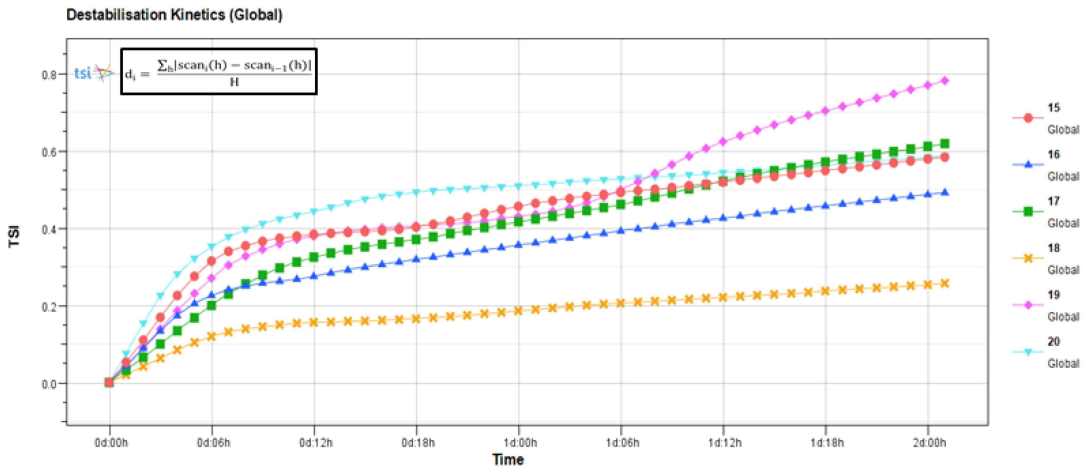


Figure 38. Analysis Data - Stability Index vs. Time (t) of LCE15-20

고급 알코올, Lanett-O의 배합비를 0.1% - 3.0%까지, 계면활성제는 Phytocare 4%로 제조한 LCE21번부터 26번까지의 시간변화에 따른 액정 에멀전의 안정성 분석 결과는 <Figure 39> 와 같다. 분석조건은 가혹 조건 45°C에서 약 48시간, 그래프에서 T.S.I(Global)은 시료가 담긴 전체 높이(Bottom to Top)에서 시간에 따른 안정성지수를 의미하며 지수가 낮을수록 +액정 에멀전이 안정한 것으로 분석한다. 안정성면에서 그래프에 보여 지는 바와 같이 T.S.I지수 0.3으로 Lanett-O 0.1% 배합비 제조 액정 에멀전 LCE21번이 가장 안정적이었고 그다음으로 관찰 Lanett-O 3.0%의 LCE26번이 T.S.I지수 0.45, Lanett-O 0.5%인 22번 T.S.I지수 0.5로 차이를 두며 안정성을 나타냈다.

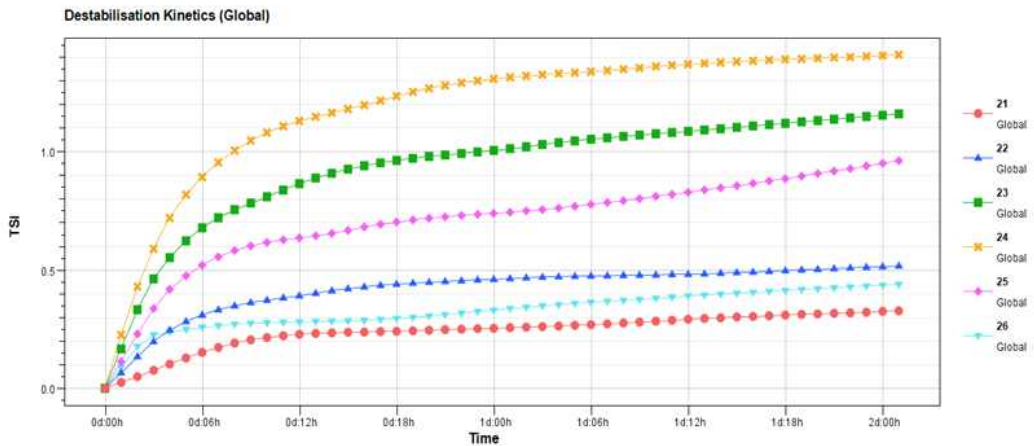


Figure 39. Analysis Data - Stability Index vs. Time (t) of LCE21-26

고급 알코올(Fatty Alcohol), Lanett-O의 배합비를 0.1% - 3.0%까지, 계면활성제는 Tego Care 450 3% 로 제조한 27번부터 32번까지의 시간변화에 따른 액정 에멀전의 안정성 분석 결과는 <Figure 40> 과 같다. 분석조건은 가혹 조건 45°C에서 약 48시간, 그래프에서 T.S.I(Global)은 시료가 담긴 전체 높이(Bottom to Top)에서 시간에 따른 안정성지수를 의미하며 지수가 낮을수록 액정 에멀전이 안정한 것으로 분석한다. 안정성면에서 그래프에 보여지는 바와 같이 Lanett-O 1.5% 배합비 제조 액정 에멀전 LCE30번이 가장 안정적으로 분석되나, 바로 그다음이 Lanett-O 2.0%, 0.1%, 1.0% 인 액정 에멀전 LCE31번, 27, 29 순으로 매우 유사하게 모두 0.6-0.7 사이에 위치하며 그래프 선이 편차 없는 곡선을 취하고 있음이 분석되었다.

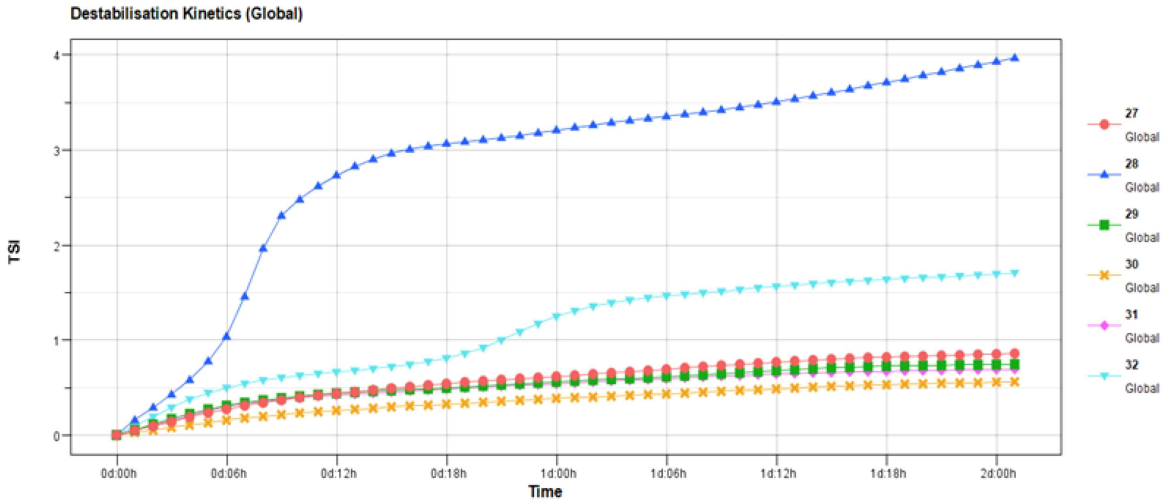


Figure 40. Analysis Data - Stability Index vs. Time (t) of LCE27-32

위 항목별 액정 에멀전의 안정성 분석 결과, 그래프를 종합하여 T.S.I 지수 순위별로 집계하면 <Table 22> 와 같으며 특히 LCE4, 18, 21번 액정 에멀전이 안정도가 높아 활용도 또한 높은 것으로 판단된다.

Table 22. T.S.I Index in Descending Order of Liquid Crystal Emulsion

| LCE No. | 4 | 18 | 21 | 26 | 10 | 2 | 16 | 30 | 31 | 11 |
|---------|------|------|-----|------|------|-----|-----|-----|-----|-------|
| T.S.I | 0.25 | 0.25 | 0.3 | 0.45 | 0.47 | 0.5 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.825 |

5. 액정 에멀전의 전자현미경 [Cryo-SEM(Cryogenic Scanning Electron Microscope)] 측정 결과

32종 액정 에멀전을 대상으로 편광현미경, 안정성 및 점탄성 실험 및 측정과

분석을 통하여, 항목별 측정과 분석에서 공통적으로 가장 양호한 결과를 나타낸 계면활성제 Phytocare 4%, 고급 알코올(Fatty Alcohol)인 Lanett-O 0.1%의 배합으로 제조한 액정 에멀전 LCE21번을 대상으로 Cryo-SEM 분석하였다. Cryo-SEM 분석기법은 시료를 준비하는 복잡한 과정과 정교한 관찰 및 세밀한 이미지 도출 과정을 필요로하는 만큼 상온에서 고체의 형태가 아닌 유연학적 성질을 가진 물질의 내부 구조를 상세히 확인할 수 있다.⁶²⁾

〈Figure 41〉의 관찰 이미지에서 라멜라 층간 거리는 평균적으로 약 22.35nm 로 다중 층으로 잘 형성된 액정의 라멜라 구조를 확인할 수 있었으며, 이는 액정 에멀전이 피부와 유사한 구조를 잘 갖추고 있는 것으로 판단된다.

62) Lubelli, B., D.A.M De Winter, J.A Post, R.P.J Van Hees, M.R Drury(2013). Cryo-FIB–SEM and MIP Study of Porosity and Pore Size Distribution of Bentonite and Kaolin at Different Moisture Contents. *Applied Clay Science*, 80(81), pp. 358-365.

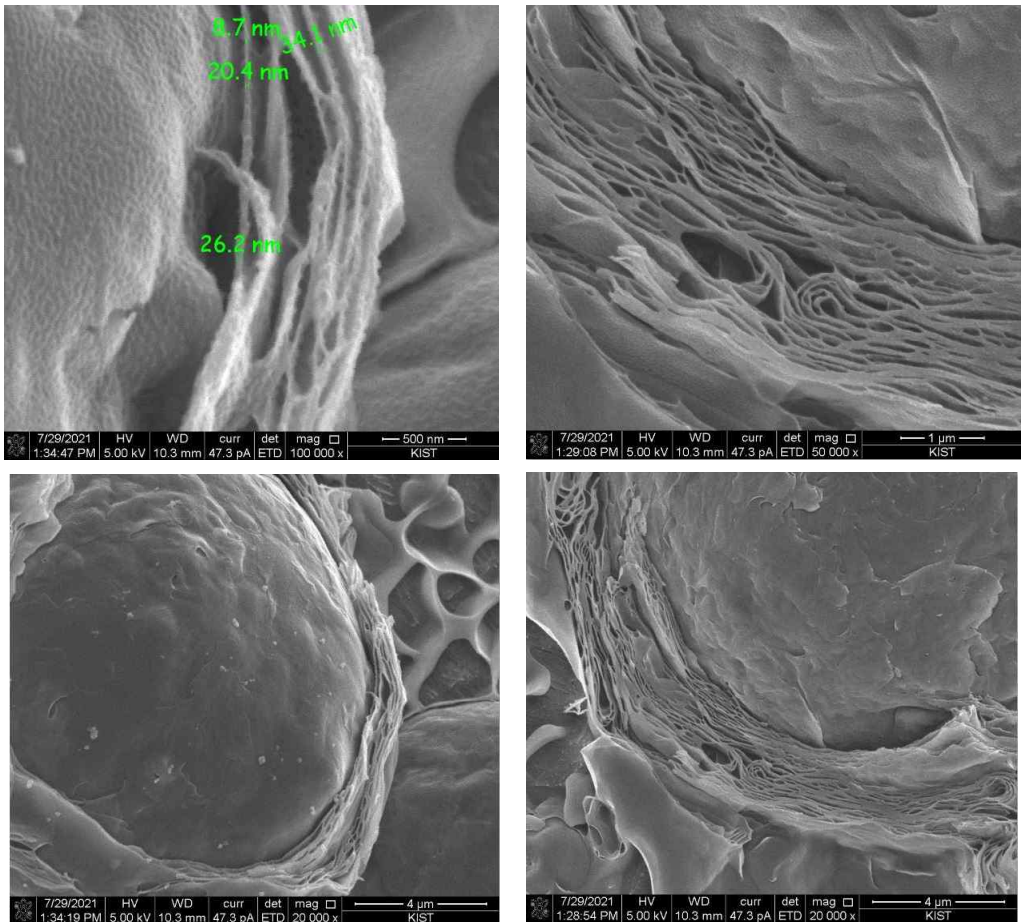


Figure 41. Cryo-SEM Image of LCE21

6. 액정 에멀전의 열분석 [DSC(Differential Scanning Calorimetry)] 결과

Phytocare 4%, 고급 알코올인 Lanett-O 0.1% 의 배합으로 제조한 액정 에멀전 LCE21번을 대상으로 시차주사열량계를 이용하여, 물리화학적 변화로 인한 열량 변화를 온도변화에 따라 측정하여 분석하였다. 액정구조의 안정도

를 추정할 수 있는 방법으로 엔탈피 변화와 상전이온도를 측정하는데, 분자들이 얼마나 질서 있게 배열되어있는지에 관한 수치로서, 액정상으로부터 등방상으로 상전이가 발생할 시에 소비되는 에너지이다.⁶³⁾ 〈Figure 42〉와 같이 56.46°C에서 상전이가 일어난다는 것이 관찰되었으며 이는 박소현, 김수지(2016)의 연구에서 액정 에멀전의 DSC 분석 결과, 74°C에서 상전이가 일어난 것과 유사하게 액정상이 상온에서 안정하게 유지하고 있음을 확인하였다.⁶⁴⁾

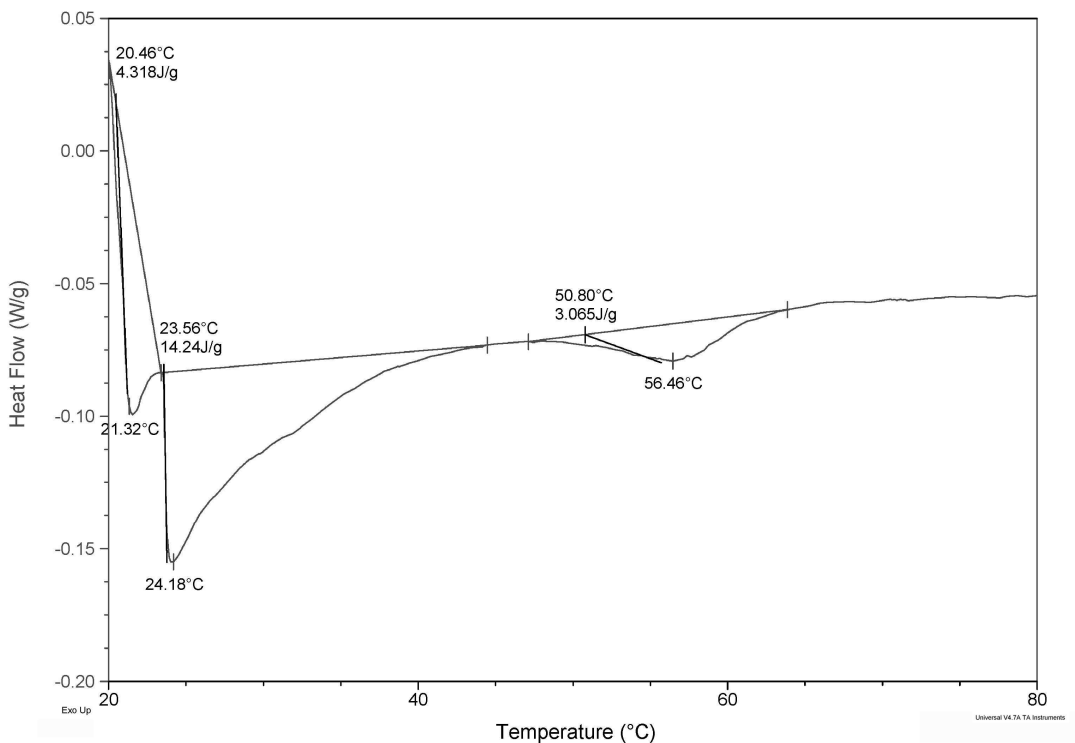


Figure 42. Differential Scanning Calorimetry of 21 Liquid Crystal Emulsion

- 63) Dos S., O.D.H., D. Rocha-Filho, P.A.(2007). Influence of Surfactant on the Thermal Behavior of Marigold Oil Emulsions with Liquid Crystal Phases, *Drug development and industrial pharmacy*, 33(5), pp.543 - 549.
- 64) 박소현, 김수지, 노민주, 이준배(2016). X선 산란분석법을 이용한 액정 에멀전 구조분석, *Journal of the Society of Cosmetic Scientist of Korea*, 42(3), pp. 297-302.

7. 액정 에멀전의 X선 산란분석 [SAX(Small Angle X-ray Scattering)] 결과

소각 X선 산란장치(SAXS)를 사용하여 액정 에멀전의 라멜라 다중층 구조를 관찰하여 측정 한 결과, 〈Figure 43〉 과 같이 소각 X선 산란의 피크(peak), q 값은 $67.7\text{\AA}/1.303^\circ$, $101.6\text{\AA}/0.8686^\circ$, $209.2\text{\AA}/0.422^\circ$ 으로 측정되어 대략적으로 1 : 2 : 3의 비율을 산출할 수 있었다.

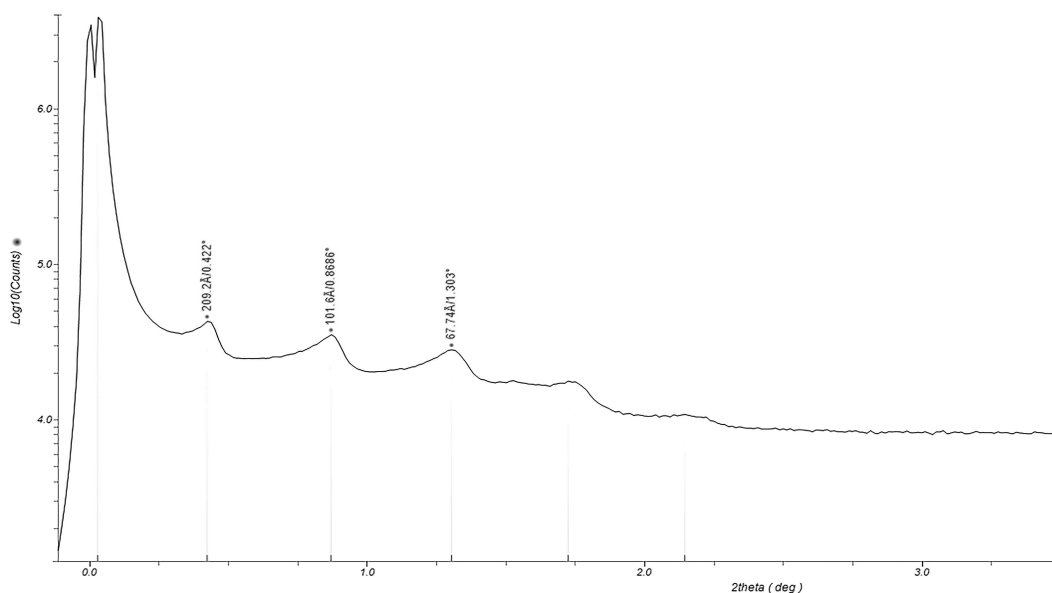


Figure 43. SAX of 21 Liquid Crystal Emulsion

X선 산란 분석을 통해 액정의 Cubic, Hexagonal, Lamella 의 구조를 확인할 수 있는데 Bragg Spacing Ratio에 따르면 1 : 2 : 3의 비율의 X선 산란의 피크(peak) q 값은 라멜라구조를 나타낸다.⁶⁵⁾ 그러므로 LCE21번 액정 에멀전

65) P. Holmqvist, P. Alexandridis, B. Lindman(1998). Modification of the microstructure in block

은 라멜라 구조를 형성하고 있음이 확인되었다. 이는 Nakaune-Iijima(2018)의 라멜라 구조 실험에서 SAX 측정 결과 q 값이 0.51, 1.02, 1.54, 즉 1 : 2 : 3 인 것과 같으며⁶⁶⁾ 또한, 박소현(2016)의 연구에서도 X선 소각 산란의 피크의 비가 1 : 2 : 3 으로 라멜라 구조가 형성됨을 검증했던 것과 유사한 결과를 보였다. 여기에서 q 값은 $(4\pi / \lambda)\sin\theta$ 으로 정의하고 λ 는 파장, θ 는 산란각을 나타낸다.⁶⁷⁾ q 값의 산출 과정은 〈Figure 44〉와 같다.

$$q = (4\pi / \lambda) \sin \theta$$

Figure 44. Definition of Scattering Peak q -value

copolymer-water-oil Systems by varying the copolymer composition and the oil type: small-angle x-ray scattering and deuterium-NMR investigation, *J. Phys. Chem. B*, 102(7), p. 1149.

- 66) Nakaune-I., Akina, A. S., Gen O., Hiroyuki K., Tomoko T., Shigeki K., and Ichiro H.(2018). Topical Treatments with Acylceramide Dispersions Restored Stratum Corneum Lipid Lamellar Structures in a Reconstructed Human Epidermis Model. *Chemistry and Physics of Lipids*, 215(2018), pp. 56-62.
- 67) 박소현, 김수지, 노민주, 이준배(2016). X선 산란분석법을 이용한 액정 에멀전 구조분석, *Journal of the Society of Cosmetic Scientist of Korea*, 42(3), pp. 297-302.

8. 액정 에멀전의 피부 보습 개선 시험 결과

인체적용 시험으로 피부 보습을 측정된 결과 시험 액정 에멀전 LCE21번과 일반 에멀전의 사용 전(0주)과 비교하여 <Table 23> 과 <Table 24> 에 나타난 바와 같이, 에멀전 사용 2주 후, 4주 후에서 통계적으로 유의미한 차이를 나타냈다.($p < 0.05$) 21번 액정 에멀전의 경우 사용 2주 후 20.028%, 사용 4주 후 34.000%의 피부 보습 개선 효과를 나타냈다. 이와 비교하여 일반 에멀전은 사용 2주 후 8.077%, 사용 4주 후 15.472%로 액정 에멀전과의 차이를 보였으므로 피부 보습의 개선에 있어서 액정 에멀전이 보다 우수한 것으로 판단할 수 있다. 이는 앞서 이론적 배경에서 언급한 피부구조와 유사한 액정 에멀전이 갖고 있는 구조적 특징인 라멜라 다중층이 오일층과 수분층이 번갈아 반복적인 형태를 갖추고 있어 위쪽의 수분층이 휘발되어도 아래쪽의 오일층이 보호막으로 작용하여 액정구조의 에멀전을 사용하였을 때 수분 공급 및 유지에 긍정적 영향을 줄 수 있기 때문이다.⁶⁸⁾ 이와 같은 결과로 액정 에멀전의 보습 개선 효과가 일반 에멀전에 비해 우수함을 확인하였다.

평가 기간 동안 시험 제품에 의한 피부 유해사례는 발생하지 않았으며, 액정 에멀전 LCE21번의 피부 보습 개선율은 <Table 23> , 일반 에멀전 (General Emulsion)의 피부 보습 개선율은 <Table 24> , 액정 에멀전과 일반 에멀전 두 군간 통계적 분석 결과는 <Table 25> 와 같고, 두 에멀전간의 사용 기간에 따른 Moisture Map MM100 수분량 측정값 변화는 <Figure 45> 와 같다.

인체대상 적용 시험으로 기관생명윤리위원회의 심의 절차를 거쳐 승인 결과 IRB File No. 는 GCC-053-21-001 이며 상세내용은 부록에 첨부하였다.

68) W. P. Zhang, L. Y. Liu.(2013). Study on the formation and properties of liquid crystal emulsion in Cosmetics, *J. Cosmet Sci.*, 29. p.63

Table 23. MM100 Measured Value and Skin Moisture Improvement Rate of Liquid Crystal emulsion 21.

| 측정 시점 | LCE 사용 전(0주) | LCE 사용 2주 후 | LCE 사용 4주 후 |
|-------------------------------|--------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 평균±표준편차, 단위:A.U | 40.600±5.393 | 48.731±7.741 | 54.404±8.596 |
| 피부 보습 개선율(%) | - | 20.028 | 34.000 |
| <i>p</i> -value ¹⁾ | - | 0.000 (<i>p</i> < 0.05) | 0.000 (<i>p</i> < 0.05) |

1) paired *t* - test

Table 24. MM100 Measured value and skin moisture improvement rate of General emulsion.

| 측정 시점 | GE 사용 전(0주) | GE 사용 2주 후 | GE 사용 4주 후 |
|--------------------|--------------|---|---|
| 평균±표준편차, 단위:A.U | 40.500±4.487 | 43.771±7.018 | 46.767±6.744 |
| 피부 보습 개선율(%) | - | 8.077 | 15.472 |
| <i>p</i> -value | - | 0.000 ¹⁾ (<i>p</i> < 0.05) | 0.000 ²⁾ (<i>p</i> < 0.05) |

1) Wilcoxon signed rank test

2) Independent *t*-test

Table 25. Statistical Analysis Results between Liquid Crystal Emulsion and General Emulsion

| 측정 시점 | 사용 전(0주) | 사용 2주 후 | 사용 4주 후 |
|-----------------|----------|---|---|
| <i>p</i> -value | - | 0.018 ¹⁾ (<i>p</i> < 0.05) | 0.001 ²⁾ (<i>p</i> < 0.05) |

1) Mann-Whiney test

2) Independent *t*-test

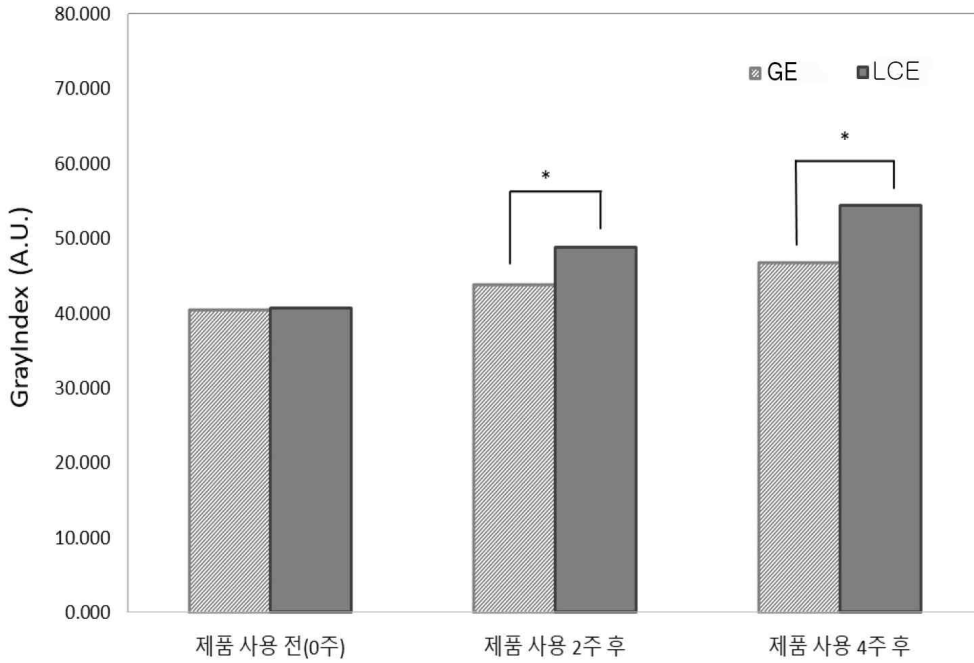


Figure 45. Measured Value of MM100 Moisture Content according to the Period of Use between General Emulsion and Liquid Crystal Emulsion

9. 액정 에멀전의 경피 흡수촉진 효과 실험(Franz Cell Test) 결과

유효성분 레티알을 함유한 LCE21번 액정 에멀전과 레티알 함유 일반 에멀전의 경피 흡수촉진 효과 실험 결과, 측정 시간 44시간 동안 시간 변화에 따라 두 시료 간의 유의미한 차이를 나타냈다. <Figure 46> 과 같이 액정 에멀전(Liquid Crystal Emulsion)과 일반 에멀전(General Emulsion) 두 시료 모두 측정 시간 8시간부터 피부 투과가 이루어지기 시작했으나, 곧 차이를 나타냈

는데, 측정 시간 20시간 시점에서 액정 에멀전은 0.45로 최고수치를 기록하였으나, 같은 시점에서 일반 에멀전은 0.14로, 두 시료 간 현격하게 큰 차이를 보였다.

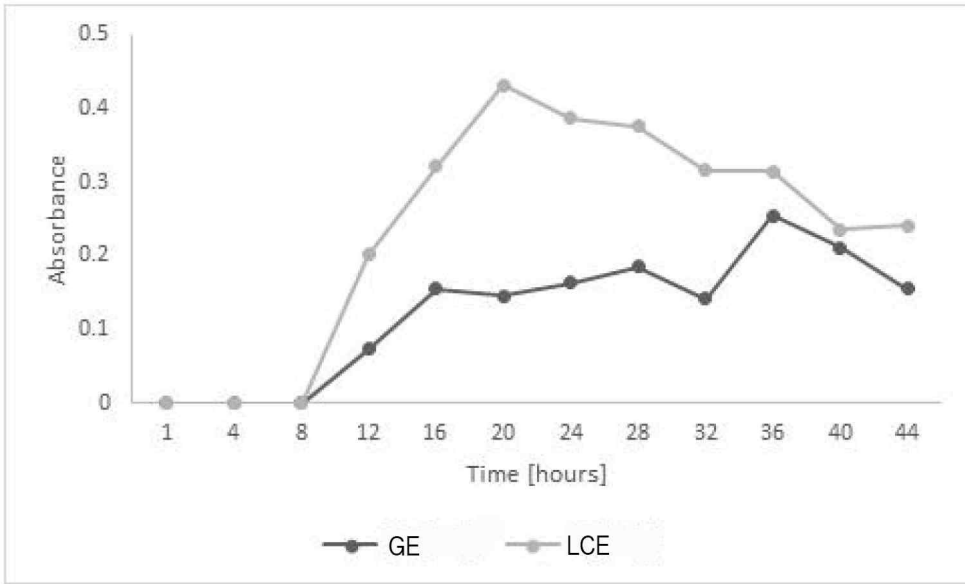


Figure 46. Measured value of Percutaneous Absorption according to Time of Liquid Crystal Emulsion

이러한 결과로 볼 때 액정구조를 가지고 있는 에멀전에 의하여 피부 지질층이 흡수에 긍정적 영향을 받을 수 있다는 A. Otto의 연구⁶⁹⁾와 액정 에멀전에 유효성분을 구조화 시켰을 때 다른 대조군에 비하여 피부 안으로 깊이 전달한다는 정진우의 연구⁷⁰⁾에서와 유사하게 액정 에멀전이 일반 에멀전에 비하여 갖는 흡수력과 유효성분 레틴알을 피부 내 침투시키는데 우수하다는 것을 확인할 수 있었다. 이는 일반 에멀전보다 액정 에멀전의 우수한 수분 보유 능

69) A. Otto, J. D. Plessis, J. W. Wiechers (2009). Formulation effects of topical emulsions on transdermal and dermal delivery. *Int. J. Cosmet. Sci.*, 31(1), p.1

70) 정진우, 유차영 (2015). 글리시리직에씨드의 경피 전달을 위한 액정 에멀전의 제조와 물리적 특성 및 In Vitro 피부투과 연구, *대한화장품학회지*, 41(4), pp.315-324

력이 피부 각질층의 스킨베리어(Skin-Barrier)기능을 떨어뜨려 피부 침투 효과를 높이며⁷¹⁾ 액정 에멀전을 구성하고 있는 고급 지방산, 고급 알코올, 인지질 성분이 피부 세포의 간지질 성분과의 상호 작용으로 인한 피부 연화작용으로 피부 내 흡수력을 높인다고 할 수 있다.⁷²⁾

10. 액정 에멀전의 액체크로마토그래피(HPLC) 분석 결과

레티날을 담지한 LCE21번 액정 에멀전의 레티날 함량 및 안정성을 알아보기 위하여 HPLC(Waters, USA)를 사용하여 분석하였다.

레티날 함유 액정 에멀전과 일반 에멀전의 빛에 따른 레티날 안정성 시험 결과 <Figure 47 > 과 같이 Light exposure 조건에서 측정시간 30일 동안 100%로 시작하여 계속해서 현저히 감소하는 레티날 함유 일반 에멀전에 비하여 레티날 함유 액정 에멀전은 큰 차이 없이 완만한 안정성을 나타냈다.

71) H. Iwai, J. Fukasawa, T. Suzuki.(1998), A liquid crystal application in skin care cosmetics, *Int. J. Cosmet Sci.*, 20(2), p.87

72) J. M. Hosmer, A. A. Steiner, L. B. Lopes.(2013). Lamella liquid crystalline phases for cutaneous delivery of Paclitaxel : impact of the monoglyceride, *Pharm. Res.*, 30(3), p.694

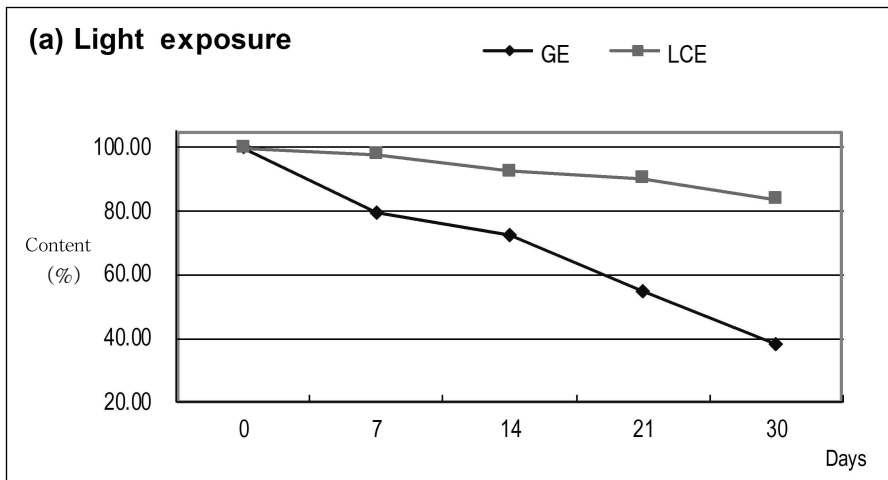


Figure 47. Retinal Stability with Light of LCE and GE

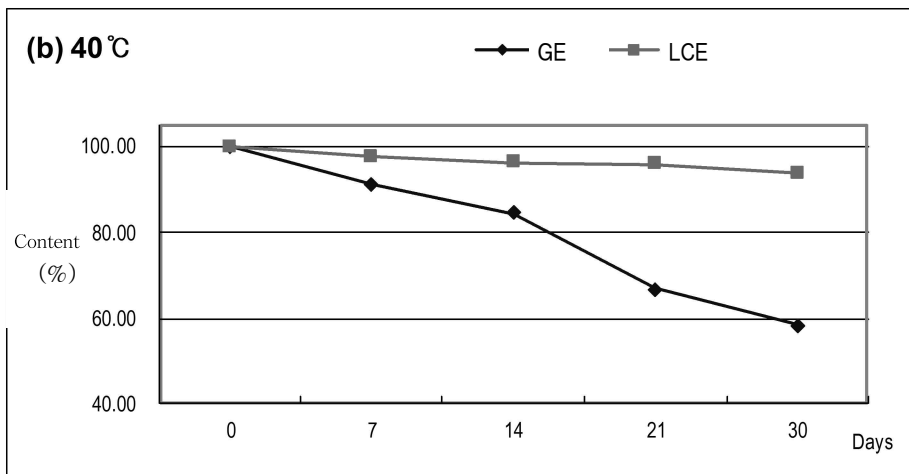


Figure 48. Retinal Stability with Temperature(40°C) of LCE and GE

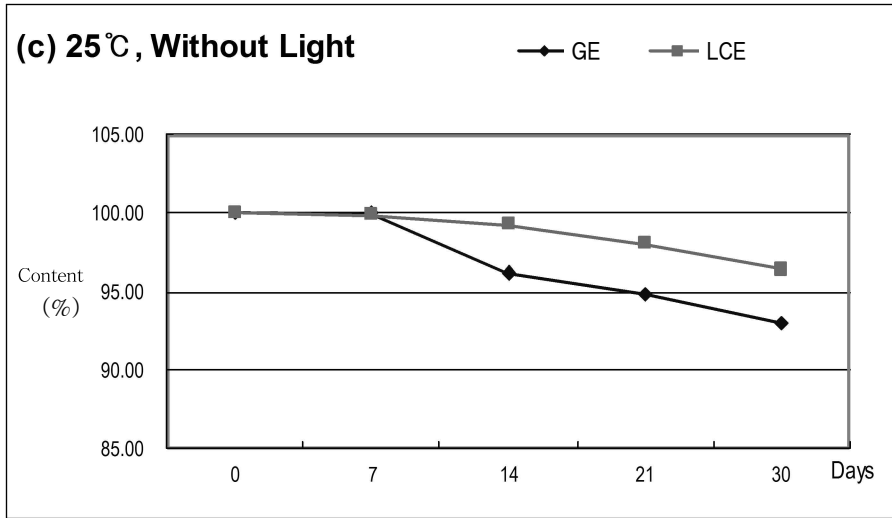


Figure 49. Retinal Stability with Temperature and Light of LCE and GE

레틴알 함유 액정 에멀전과 일반 에멀전의 온도에 따른 레틴알 안정성 시험 결과 <Figure 48> 와 같이 40°C 조건에서 측정시간 30일 동안 100%로 시작하여 계속해서 현저히 감소하는 레틴알 함유 일반 에멀전에 비하여 레틴알 함유 액정 에멀전은 큰 차이 없이 완만한 안정성을 나타냈다.

레틴알 함유 액정 에멀전과 일반 에멀전의 빛과 온도에 따른 레틴알 안정성 시험 결과 <Figure 49> 과 같이 25°C, Without Light 조건에서 측정시간 30일 동안 100%로 시작하여 측정시간 7일까지 두 시료 간 별 차이를 나타내지 않다가, 이후 측정 종료까지 계속해서 감소하는 레틴알 함유 일반 에멀전에 비하여 레틴알 함유 액정 에멀전은 완만한 안정성을 나타냈다.

V. 결론

본 연구는 일반 유화보다 피부 친화적이고 우수한 경피전달 시스템 구조를 가지고 있는 액정 유화 에멀전을 성분 및 성분의 비를 다양하게 처방하여 액정 에멀전을 실험하고, 여러 가지 기기분석을 통하여 액정 형성을 검증한 후 가장 안정한 액정 에멀전을 도출하여 액정 에멀전의 구조 내에 항노화 유효성분인 레티날을 안정화하여 일반 에멀전보다 경피흡수가 우수함을 확인함으로써 화장품에서의 응용 가치와 잠재적 가능성을 검증하였다.

연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

첫째, 액정을 형성하는 성분의 원료들을 활용하여 액정 에멀전을 실험하였다. 액정 에멀전 LCE1-7은 계면활성제 HA-LC 4%, TEGO Care 450 3%, TEGO Care CG 90 2%, PHYTO Care 4%, Montanov 4%(in Water), Olivem 1000 4%, Montanov 4%(in Oil) 의 성분 비와 제조방법을 항목별로 다르게 처방하여 실험하였고, 액정 에멀전 LCE8-20은 고급 지방산인 스테아릭에씨드의 배합 비를 0.1% - 3.0%로 하고 계면활성제는 Phyto Care 4%와 TEGO Care 450 3%로 실험하였다. 액정 에멀전 LCE21-32는 고급 알코올인 Lanett-O의 성분 비를 0.1% - 3.0%로 처방하고 계면활성제 Phyto Care 4%와 TEGO Care 450 3%로 실험하였다.

둘째, 32종의 액정 에멀전을 대상으로 다양한 기기 분석을 통하여 액정 구조를 확인하였다.

편광현미경(Polarization Microscope)분석결과, 32종의 액정 에멀전 중에 LCE4번, 12번, 13번, 15번, 17번, 21번 액정 에멀전에서 액정 구조의 광학적

특성임이 확인되는 Maltese cross 무늬의 수량과 선명함이 가장 두드러져 액정이 잘 형성되었음을 확인하였다. 32종 액정 에멀전의 시간변화에 따른 레올로지(Rheology) 특성 분석을 위하여 레오미터로 E.I(Elastic Index)지수, M.V.I(Microscopic Viscosity Index)지수, SLB(Solid Liquid Balance)값을 측정한 결과 LCE3번, 12번, 14번, 17, 19, 21번 순으로 탄성률이 높게 나타났으며, M.V.I와 S.L.B값은 액정 에멀전 8번, 9번, 25번을 제외하고 모두 점탄성이 강한 Solid-like System임을 확인하였다.

가혹조건 및 시간 변화에 따른 안정도(Stability)를 터비스칸으로 분석한 결과, 안정상태로 평가되는 T.S.I지수 0.5 이하의 결과를 타나낸 순으로, 액정 에멀전 LCE4번과 18번이 0.25로 T.S.I지수가 가장 낮아 안정도를 보였고, LCE21번이 0.3, 26번이 0.45, 10번이 0.47, 2번이 0.5로 측정되었다.

셋째, 편광현미경, 레오미터, 터비스칸 등의 기기분석을 통하여 제조한 32종 액정 에멀전의 측정 결과를 바탕으로 액정 형성에 있어 각 측정항목에서 공통적으로 양호한 결과로 PHYTO Care 4%, Lanett-O 0.1%의 LCE21번 액정 에멀전을 도출하였다.

넷째, PHYTO Care 4%, Lanett-O 0.1%로 제조한 LCE21번 액정 에멀전을 대상으로 형성된 액정의 보다 세밀한 다층구조 분석 및 검증하기 위해 Cryo-SEM(Cryogenic Scanning Electron Microscope)을 활용하여 분석한 결과 여러 겹으로 이루어진 다중 층 구조의 이미지를 확인할 수 있었다.

다섯째, PHYTO Care 4%, Lanett-O 0.1%로 제조한 LCE21번 액정 에멀전을 대상으로 시차주사열량계인 DSC(Differential Scanning Calorimetry)기기 분석결과, 56.46℃에서 상전이가 일어난다는 것이 관찰되었다.

여섯째, PHYTO Care 4%, Lanett-O 0.1%로 제조한 LCE21번 액정 에멀전을 대상으로 X선 산란분석인 SAXS(Small and Wide Angle X-ray Scattering) 기기분석을 통하여 소각 X선 산란의 피크(peak), q값은 67.7 Å

/1.303°, 101.6Å/0.8686°, 209.2Å/0.422°으로 측정되어 1 : 2 : 3 의 비율로 나타나 라멜라 구조를 지니고 있다는 것을 확인할 수 있었다.

일곱째, PHYTO Care 4%, Lanett-O 0.1%로 제조한 LCE21번 액정 에멀전으로 성인 여성 20명을 대상으로 인체 적용 피부 수분 보유량 측정 결과, 사용 전 비교하여 2주 후 20.028%, 4주 후 34.000%의 통계적으로 유의차를 나타내($p < 0.05$) 일반 에멀전과 비교하여 액정 에멀전의 피부 보습 개선 기능이 우수함을 확인하였다.

여덟째, 레티알의 안정적 상태 유지와 피부 흡수 및 전달을 검증을 위하여 경피 흡수촉진 효과 실험과 고속 액체 크로마토그래프를 이용하여 분석한 결과, 상온에서 안정적인 상태로 8시간 이후부터 일반 에멀전에 비하여 우수하게 피부 깊이 침투하는 것을 알 수 있었다.

이와 같은 실험을 통하여 가장 이상적인 최적의 액정 에멀전을 도출하였고, 다양한 분석 장비를 사용하여 액정 에멀전의 안정성 및 피부구조와 유사한 라멜라구조의 다중층상을 확인할 수 있었다. 인체 대상 피부 임상실험으로 피부 보습 개선 기능이 일반 에멀전보다 높은 수치로 나타났고, 상온에서 항노화 유효성분 레티알 함유 액정 에멀전의 안정성을 검증하였으며, 일반 에멀전에 비하여 경피 흡수촉진 효과가 높음을 확인하였다.

액정 형성의 제한적 수량의 제조이거나 혹은 특정 성분이 액정 형성에 미치는 영향을 검증하기 위한 단편적인 연구임에 비해 본 연구는 일반적으로 알려진 국외의 액정 형성 원료뿐만 아니라 국내 개발된 계면활성제 등 다양한 원료와 조성의 변화를 설정하여 32종을 실험, 비교 분석하였다.

또한 Cryo-SEM 및 Turbiscan, X선 산란기법 등의 기기분석으로 형성된 액정의 구조를 면밀히 검토하였고, 인체적용 실험을 통하여 피부 보습 개선 기능이 우수하다는 것을 검증하였다. 최근 연구사례는 주로 레티놀에 대한 연구들이 대부분이며 레티놀보다 여러 장점을 가지고 있는 레티알에 대한 연구

사례는 미비하여 추후 레티알에 대한 연구와 실험적 접근이 필요하며 레티알 뿐만 아니라 화장품에 활용되는 여러 가지 유효성분들에 대해서도 액정 구조의 장점을 이용한 성분 안정화 및 피부흡수능을 높이는 다양한 실험 연구 및 화장품 산업에 적용되기를 기대한다.

본 연구는 레티놀보다 작용단계의 장점을 가지고 있는 레티알을 대상으로 액정 에멀전 구조 내에서의 안정성과 피부흡수 효과를 실험하여 긍정적 결과를 도출하였다는 것에 그 의의가 있다. 이에 관련 산업의 개발 및 기술 향상에 유용한 자료로서 도움이 되길 바라며 화장품에 적용되어 기존의 기술보다 기능성이 우수한 제품을 만드는데 활용 될 수 있을 것이라고 사료된다.

향후 고기능성 유효성분이지만 여전히 빛, 열, 공기 등에 불안정한 레티알 성분의 보다 다양한 관점과 발전적으로 접목된 연구가 활발히 이루어지기를 바란다.

참 고 문 헌

국내 문헌

- 강기춘 (2013). 포스파티딜콜린의 액정형성을 이용한 로즈마린산 포집 효율연구. *공업화학*, 24(2), pp. 132-137.
- 강병철, 이나래, 권은아, 강창길, 정희원, 박상영, 이상구, 이국현, 성명훈, 정진호 (2002). 레티놀 크림 I · II의 피부자극성 및 안점막자극성에 관한 연구. *한국실험동물학회*, 18(4), pp. 177-183.
- 경기열 (2017). 화장품용 유화기술의 발전방향, *한국유화학회*, 2017(3).
- 경기열 (2018). A Trend of Development of Cosmetic Formula Containing Poorly Soluble Active Ingredients, *한국피부장벽학회*, 20(1), pp.49-55.
- 곽명현, 김인영, 이환명, 박주훈 (2016). 슈크로오스디스테아레이트를 사용한 액정구조의 생성과 보습효과에 관한 연구. *한국응용과학기술학회*, 33(1), pp. 1-12.
- 구태규 (2018). 화장품 산업의 미래와 성장동력. *한국뷰티경영학회지*, 6(1), pp. 11-28.
- 구현아, 김해수, 김문진, 유은령 (2013). 두층 추출물을 담지한 에토솜의 특성 및 경피전달. *한국공업학회*, 24(6), pp. 639-644.
- 김경민, 김성호, 이근수, 강기춘, 표형배 (2012). PEG-8 Capryliccapric Glycerides와 Polyglyceryl-3 Diisostearate를 이용한 마이크로 에멀전에 관한 연구. *대한화장품학회*, 38(3), pp. 209-218.
- 김덕현, 김형일, 박희용 (2016). 온천음 물 추출물의 세포독성, 피부재생, 주름 개선, 미백 및 보습 효과. *대한한방부인과학회*, 29(1), pp. 014-034.
- 김도훈, 오성근 (2009). 세라마이드를 함유한 안정한 라멜라 구조체 제조 및

분산. *대한화장품학회*, 35(3), pp. 171-177.

김란 (2012). 한방 허브 추출물을 첨가한 기본 제형 크림에 의한 피부 보습 상태 변화 연구. *Kor. J. Aesthet. Cosmetol.*, 10(2), pp. 399-404.

김인영, 조춘구, 유희창 (2004). 화장품 산업의 액정기술과 피부보습효과. *대한화장품학회*, 30(2), pp. 279-294.

김정숙, 김진숙 (2015). 화장품 산업의 연구동향에 대한 계량서지학적 분석 - 국내 대학원 학위논문을 중심으로. *대한미용학회*, 11(3), pp. 249-258.

김주덕 (2004). 신화장품학, 동화기술교역.

김주덕 (2011). 최신화장품학, 광문각.

김주덕, 경기열, 조진훈, 타카미히로 (2011), 화장품 과학 가이드 제2판. pp. 397-400.

김현숙 (2021). 피부미용 관련 천연 자외선 차단 소재 연구동향 분석. *한국응용과학기술학회*, 38(1), pp. 107-117.

김혜지, 안형주 (2018). PLS-II 소각 X-선 산란 빔라인을 이용한 고분자 분석. *고분자 과학과 기술학회*, 29(5), pp. 442-448.

남은희, 신문삼, 김인영 (2020). 피부모사체 계면활성제를 사용한 라멜라 액정의 생성에 관한 연구. *한국응용과학기술학회*, 37(3), pp. 484-495.

노진선, 염현지, 오민정, 이진영 (2021). 석류추출물의 항산화와 MMPs 단백질 발현 억제 및 액정 유화물에서의 안정화에 관한 연구. *생명과학회*, 31(2), pp. 164-174.

노호식, 백홍수, 김수정, 김수남, 김덕희, 장이섭, 이옥섭 (2004). Skin Rejuvenation by Novel Synthetic Compound Containing Retinoidal Activity. *대한화장품학회*, 30(3), pp. 405-408.

류해일, 장낙한, 전윤석, 이명신 (2009). Acrylamide Copolymers에 의한 Liquid Crystal Emulsions의 안정성에 관한 연구. *한국산학기술학회*,

10(8), 2005-014.

- 박병덕, 염종경, 이승현 (2002). 피부장벽과 라멜라 구조. *한국피부장벽학회*, 4(1), p. 48.
- 박병덕, 이명진, 이종기, 이승현 (2000). Skin Care 화장품로서 단상형 액정조성물의 제조 및 응용. *대한화장품학회*, 26(1), pp. 93-106.
- 박소현, 김수지, 노민주, 이준배 (2016). X선 산란분석법을 이용한 액정 에멀전 구조분석, *Journal of the Society of Cosmetic Scientist of Korea*, 42(3), pp. 297-302.
- 박승희, 문현숙, 안문규, 김대병, 허문희 (2001). HPLC를 이용한 제에웅의 레티놀 유도체 정량. *약학회*, 45(4), pp. 357-365.
- 박은아 (2013). 20대 여대생을 대상으로 한 아보카도 오일 함유 보습제의 만족도 및 피부 보습에 미치는 효과. *Kor. J. Aesthet. Cosmetol.*, 11(5), pp. 951-957.
- 박인애 (2007). *세라마이드와 유화제를 이용한 다중 층상 구조물의 제조에 관한 연구*, 중앙대학교 의약식품대학원, 석사학위논문.
- 박재홍 (2019). K뷰티산업의 현주소와 미래. *Ingenium(人材니움)*, 26(1), pp. 7-11.
- 삼정KPMG경제연구원.(2020). 화장품산업 9대 트렌드 및 글로벌 M&A 동향. *Samjong Insight*, 71, pp. 1-40.
- 서은경 (2009). 해양 심층수 함유 화장품의 피부보습효과. *한국인체미용예술학회*, 10(2), pp. 153-164.
- 신태주, 김제환, 김광우, 진경식 (2010). 포항 방사광가속기 소각 X-선 산란 빔 라인. *고분자 과학과 기술학회*, 21(4), pp. 336-344
- 심승보 (2014). 한·중 여성의 피부보습 특성. *한국산학기술학회*, pp. 906-908.
- 안봉전, 이진태, 이인철, 곽재훈, 박정미, 박찬익 (2004). 액정상을 이용

- 한 O/W 형 에멀전의 제조 및 제형 안정화에 관한 연구. *한국유화학회*, 21(1), p. 31.
- 양희선, 안주영, 김채진, 구태성, 이은희, 육순홍, 이재휘, 신병철, 조선행 (2021). 고분자 마이셀을 이용한 레티놀 제형개발: 레티놀 안정성. *한국고분자학회*, 45(1), pp. 79-88.
- 여혜림, 이지현, 김수지, 노민주, 장지희, 김연준, 윤명석, 유권중, 이준배 (2017). 라멜라 액정상 메이크업 클렌징 제형. *대한화장품학회*, 43(1), pp. 79-86.
- 연제영, 신보람, 김타곤, 서정민, 이청희, 이상길, 표형배 (2014). 유화제의 HLB 에 따른 O/W 및 W/S 에멀전의 유화 안정성에 관한 연구. *대한화장품학회*, 40(3), pp. 227-236.
- 예하늬 (2016). *유방성계 액정 에멀전의 구조 및 효능에 관한 연구*, 동국대학교대학원, 석사학위논문.
- 오성은, 장창곡 (2020). 레티놀의 전처치 기간에 따른 Herbal Peeling의 피부 개선 효과. *아시아뷰티화장품학회*, 18(4), pp. 447-460.
- 우병영, 민대진, 백홍수, 김신형, 황준영, 박영호, 이준환, 신송석 (2014). 비동물성 콜레스테릭 액정의 안정성과 보습효능에 관한 연구. *대한화장품학회*, 40(2), pp. 141-153.
- 유경영 (2015). 건조 피부와 피부 가려움 개선에 도움을 주는 보습 크림의 효능 및 안전성 연구, *Kor. J. Aesthet. Cosmetol.*, 13(1), pp. 49-57.
- 유정민, 최세범, 김경민, 김성호, 이청희, 이상길 (2014). Polyglyceryl-10 Stearate를 이용한 W/O/W 다중 에멀전의 제조에 관한 연구, *대한화장품학회*, 40(3), pp. 237-246.
- 유혁상, 강면구, 김영의, 길상원, 이솔, 장지휘, 김수지, 윤명석, 유권중, 이준배. (2016). Effects of Liquid Crystal-Based Formulation on Transdermal

Delivery of Retinyl Palmitate and Proliferation of Epidermal Cells,
한국고분자학회, 24(1), pp. 44-50

유창재, 이신두 (2013). 액정의 비등방 물성 및 광학 특성. *한국광학학회*,
24(4), pp. 159-167.

이동규, 김영호, 정은지, 이동원, 표형배, 이상길 (2013). Phosphate Ester 계면
활성제를 이용한 다중층 라멜라 베시클의 제조 및 특성. *한국응용과
학기술학회*, 30(2), pp. 280-289.

이슬, 강면구, 유혁상 (2016). Liquid crystal emulsion with skin-like lamella
structure for enhancing percutaneous absorption and cell
proliferation, *한국고분자학회*, 41(1), p. 82.

이승주 (2021). 화장품 특허 네트워크 분석. *한국지능시스템학회*, 31(3),
pp. 230-237.

이예원, 정일영, 진설아, 이광호 (2021). 한국 화장품 산업 지식네트워크 흐름
분석. *기술혁신학회*, 24(3), pp. 439-459.

이옥섭 (2011). Review of Cosmetic Formulation. *한국피부장벽학회*, 13(1), p.
47.

이정민, 장민아 (2021). 기능성 화장품 국내외 산업 동향 연구. *한국응용과학기
술학회*, 38(2), pp. 618-627.

이호식, 김점식 (1993). 혼합 비이온계면활성제의 조성에 따른 O/W 에멀전의
유동특성 및 안정성 (II) 고급 알코올의 첨가에 따른 O/W 에멀전의 상거동
및 유동특성. *공업화학*, 4(2) p. 423.

임희숙, 신재욱 (2021). 빅데이터 분석을 통한 화장품 트렌드 변화 추이에 관
한 연구 - 텍스트마이닝과 의미연결망 분석을 중심으로. *일러스트레이
션 포럼*, 66. pp. 85-95.

장상규 (2014). 마유 리포솜제조 및 마유 리포솜이 포함된 화장품의 제형 및

- 보습효과 연구. *Kor. J. Aesthet. Cosmetol.*, 12(6), pp. 813-820.
- 정관영, 이동규 (2010). Glycerin에 수화된 인지질 라멜라 액정상의 구조에 미치는 Ceramide 3의 영향: 구조적 및 열적거동. *공업화학*, 21(6), p. 603.
- 정광주 (1973). 유화 제품의 기기 분석. *대한화장품학회*, 3(1), pp. 33-39.
- 정세규, 김현정, 박병덕, 이승현 (2009). 피부장벽과 각질세포간 지질. *한국피부장벽학회*, 11(1), p. 13.
- 정연복, 한건 (2000). 레티놀의 생체시료 중 HPLC 분석 및 경피흡수. *Journal of Pharmaceutical Investigation*, 30(4), p. 283.
- 정진우 (2016). 액정 에멀전의 제조와 그 물리적 특성 및 피부 흡수 증진에 관한 연구. 서울과학기술대학교 대학원, 석사학위논문.
- 정진우, 유차영 (2015). 글리시리직에씨드의 경피 전달을 위한 액정 에멀전의 제조와 물리적 특성 및 In Vitro 피부투과 연구, *대한화장품학회*, 41(4), pp. 315-324.
- 정택규, 임미선, 김영백, 윤경섭 (2006). 미백 및 주름개선 성분을 함유하는 Poly(methylmethacrylate-co-trimethoxysilylpropylmethacrylate) 구의 제조와 평가. *대한화장품학회*, 32(1), pp. 35-44.
- 조완구 (1998). 유화 안정성. *대한화장품학회*, 24(1), pp. 25-47.
- 조완구 (2011). 나노에멀전: 화장품을 위한 새로운 제형. *대한화장품학회*, 37(1), pp. 1-21.
- 조태연, 전체진, 유석근, 송현훈 (2009). 실시간 소각 및 광각 X-선 산란을 이용한 일축 변형된 공단량체 함유 폴리에틸렌의 용융 거동. *Porrimer(Señur)*, 33(2), pp. 183-188.
- 최성신 (2020). 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)를 이용한 고무 첨가제와 추출물의 분리 분석 기법. *고무기술학회*, 21(3), pp. 118-131.

- 최송윤, 장한준, 이제백, 이환명, 김도윤, 박주훈 (2017). 화장품의 역사와 광고. *기초과학연구논문집*, 25(1), pp. 7-16.
- 최인호, 김도윤, 이환명, 박주훈 (2016). 미백화장품 신소재 개발동향에 대한 고찰, *기초과학연구논문집*, 24(1), pp. 23-30.
- 최화숙, 김인영, 최성호, 이소라 (2014). 바이컨티니어스 큐빅상 액정의 생성과 자기조직화. *한국응용과학기술학회*, 31(3), pp. 478-485.
- 표영희, 유선희 (2019). A Study on the Latest Research Trends in Natural Products with Anti-Aging Effects. *융합정보논문지*, 9(12), pp. 286-293.
- 한국산업정보원(2018) 한국화장품연감.
- 한사라, 이현경, 김희진, 조윤나, 이승준, 조춘구, 정재현 (2016). 레티노익산이 접목된 폴리아미노산 유도체의 자기조립 현상. *대한화장품학회*, 42(4), pp. 433-440.
- 한지혜, 이주연, 이관형, 김희선, 박창열, 맹지혜, 소지민, 남개원, 김상철 (2021). 피부 지질 조성 모사 Ceramide 액정 에멀전의 피부 장벽 강화 효과 확인에 관한 연구. *대한화장품학회*, 47(1), pp. 49-56.
- 허민근, 윤경섭 (2021). Ceramide NP 를 함유한 PLO Gel 에서 형성되는 액정에 관한 연구. *대한화장품학회*, 47(1), pp. 85-92.
- 황소라, 남진오, 이병진, 송우호, 이창수 (2012). 화장품용 유화 제조기술 최근 동향, *KSBB Journal*, 27(4), p. 207.
- 홍성윤, 장유진, 이준배, 박천호, 박명삼 (2019). 세라마이드의 액정 에멀전 내 고온 제형 안정성 연구. *대한화장품학회*, 45(1), pp. 1-7.
- 홍진호, 김지섭, 전미경, 김인영 (2017). O/W형 유화상에서 pH변화에 따른 액정 구조의 생성에 관한 연구. *한국응용과학기술학회*, 34(3), pp. 545-554.

국외 문헌

- Ana V. P. S., Angelo L. C., Juliana V., Fabiola G. P., Maria V. L. B. B. (2020). Advances in lyotropic liquid crystal systems for skin drug delivery. *Informa UK Limited*, 2020(9.18)
- Andreza R. U., Carla A. P. M. (2018) Development and Stability Evaluation of Liquid Crystal-Based Formulations Containing Glycolic Plant Extracts and Nano-Actives. *Cosmetics (Basel)*, 5(2), p.25.
- A. Otto, J. D. Plessis, J. W. Wiechers (2009). Formulation effects of topical emulsions on transdermal and dermal delivery. *Int. J. Cosmet. Sci.*, 31(1), p.1.
- Apparao G., Marta L. M. T. (2020). Nanoparticle-Stabilized Lattices of Topological Defects in Liquid Crystals, *International Journal of Thermophysics*, 41(4).
- Ashtikar, Mukul, Kalpa N., Alfred F. (2016). Transdermal Delivery from Liposomal Formulations - Evolution of the Technology over the Last Three Decades, *Journal of Controlled Release*, 2016(242), pp. 126-140.
- Aytekin M., Gursoy R. Neslihan, Ide S., Soyly E. H, Hekimoglu S.. (2013). Formulation and characterization of liquid crystal systems containing azelaic acid for topical delivery. *Drug development and industrial pharmacy*, 39(2), pp. 228 - 239.
- Ball S, Goodwin TW, Morton RA. (1946). Retinene1-vitamin A aldehyde. *The Biochemical Journal*, 40. pp. 5-6.

Bentham Science Publishers (2010). Current Technologies to Increase the Transdermal Delivery of Drugs.

Bing J., Qian-J., Zhang, Zheng Z., Ming-hua C., Wan-ping Z. (2018). Preparation of liquid crystal emulsion and its application performance study, *Journal of dispersion science and technology*, 39(1), pp. 100 - 105.

Brian Nation, John Lackie (2019). HPLC. A Dictionary of Biomedicine, 2019-10-24.

Cooper, Thomas M, Joy E H., David J S., Stephanie L., Douglas M K., Aaron R B., Eduardo A., Ivana M., Gleb T., Ronald F Z., Michal B., Mathieu L., Patrick N. (2020). Nanoscale Organization of a Platinum(II) Acetylide Cholesteric Liquid Crystal Molecular Glass for Photonics *Applications. Advanced Functional Materials*, 30(28), p. 1910562.

David F., Salim R. Maduar, Mark S., Nino L., Olga I. Vinogradova, Svetlana S. (2016). Manipulation of small particles at solid liquid interface: light driven diffusioosmosis. *Scientific Reports*, 6, Article number: 36443.

De S., Juliana F, Katiusca D. S P., Thais F R A., Venâncio A. A., Márcia D. A. R., Moema A H., Marco V C. (2017). Spotlight on Biomimetic Systems Based on Lyotropic Liquid Crystal. *Molecules*, 22(3), p. 419.

Dogishi Y., Endo S., Sohn W., Katayama K.. (2017). Formation of Photo-Responsive Liquid Crystalline Emulsion by Using Microfluidics Device, *Entropy*, 19(12), p. 669.

- Dos S., O.D.H., D. Rocha-Filho, P.A. (2007). Influence of Surfactant on the Thermal Behavior of Marigold Oil Emulsions with Liquid Crystal Phases, *Drug development and industrial pharmacy*, 33(5), pp. 543 - 549.
- Douglas Harper (2001), goo, Etymology Dictionary.
- Douglas L., Gin J. E., Bara R. D., Noble B., J. Elliott. (2008). Polymerized Lyotropic Liquid Crystal Assemblies for Membrane Applications. *Macromolecular Rapid Communications*, 29(8), pp. 682-683.
- Duester, G. (2008). Retinoic Acid Synthesis and Signaling during Early Organogenesis. *Cell*, 134(6), pp. 921 - 931.
- Dutton H., Flor S., Gordon T. (2011). PRODUCT FORMULATION WITH SURFACTANT NANOSTRUCTURES: LIQUID CRYSTALS, SOFT SOAP AND A PIECE OF CAKE, Cosmos. *Journal of the Singapore National Academy of Science*, 7(1), pp. 65-74.
- Ese, Marit-Helen, Peter K K. (2004). Stabilization of Water-in-Oil Emulsions by Naphthenic Acids and Their Salts: Model Compounds, Role of PH, and Soap:Acid Ratio. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 25(3), pp. 253-261.
- Fatin E. H., Chifure G. (2018). Scalable Production of Wearable Lipid-Polymer Composite Films Featuring Skin-like Properties via Polymer-Dispersed Liquid Crystal Technology. *The 31st IFSCC Congress 2020 Yokohama*, Podium-36.
- Fujisawa, Shuji, Eiji T., Katsushi K. (2017). Nanocellulose-stabilized Pickering Emulsions and Their Applications. *Science and Technology of Advanced Materials*, 18(1), pp. 959-971.

- Geng, Y., Junghyun N., Irena D-O., Romano R., Gabriele L., Jan P. F. L. (2016). High-fidelity Spherical Cholesteric Liquid Crystal Bragg Reflectors Generating Unclonable Patterns for Secure Authentication. *Scientific Reports*, 6(1), p. 26840.
- Georges S., Jean-Hilaire S., Maria P. (1990). Refinol and retinal metabolism Relationship to the state of differentiation of cultured human keratinocytes. *Biochem. J.* 268, pp. 371-378.
- Gregory A DiLisi. (2019). Mesophases of matter. *Morgan & Claypool Publishers*, 2, pp. 1-4.
- Herrmann L., Patrick K. (2016). Effect of Dissolved Polymer on the Elasticity and Plasticity of a Lyotropic Lamellar Mesophase. *Macromolecular Symposia*, 359(1), pp. 88-103.
- H. Iwai, J. Fukasawa, T. Suzuki. (1998). A liquid crystal application in skin care cosmetics. *Int. J. Cosmet Sci.*, 20(2), p. 87.
- Hirohisa Kawamoto (2002). The history of liquid-crystal displays. *Proceedings of the IEEE*, 90(4), pp. 460-500.
- Jean-Christophe L., Philippe P. (2002). Liquid Crystal Emulsions. *J. Dispersion Science and Technology*, 23(1-3), pp. 143-154.
- J. M. Hosmer, A. A. Steiner, L. B. Lopes. (2013). Lamella liquid crystalline phases for cutaneous delivery of Paclitaxel : impact of the monoglyceride. *Pharm. Res.*, 30(3), p. 694.
- Joanny, J.F. (1997). Nematic Emulsions. *American Association for the Advancement of Science*, 275(5307), pp. 1751 - 1752.
- Kim, S. J, S. S Kwon, S. H Jeon, E. R Yu, and S. N Park (2014). Enhanced Skin Delivery of Liquiritigenin and Liquiritin-loaded

Liposome-in-hydrogel Complex System. *International Journal of Cosmetic Science*, 36(6), pp. 553–560.

Kim, Jemin, Jihee Kim, Tunyaporn Jongudomsombat, Eunbin Kim BS, Jangmi Suk, Dongwon Lee, and Ju Hee Lee (2020). The Efficacy and Safety of Multilamellar Vesicle Containing Retinaldehyde: A Double blinded, Randomized, Split face Controlled Study. *Journal of Cosmetic Dermatology* 20(9), pp. 2874–2879.

Kligman, Albert M. (1998). The Growing Importance of Topical Retinoids in Clinical Dermatology: A Retrospective and Prospective Analysis. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 39(2), pp. S2–S7.

Kosuke H., Akinori O., Yukimi M., Mutsumi N., Hiroko K. (2020), Soft, Stable & Safe α -gel care Products - Nonionic surfactant containing triblock hydrophilic structure is excellent α -gel formulator.

Laura B. A. O., Rafaela P. d. O., Camila O., Nádia Rezend B. R., Marcos A. F., Brandão, A. d. O. F., Hudson P. (2017). Cosmetic Potential of a Liotropic Liquid Crystal Emulsion Containing Resveratrol. *Journal of MDPI Cosmetics*, 54(4). p. 2.

Nakaune-I., Akina, A. S., Gen O., Hiroyuki K., Tomoko T., Shigeki K., and Ichiro H. (2018). Topical Treatments with Acylceramide Dispersions Restored Stratum Corneum Lipid Lamellar Structures in a Reconstructed Human Epidermis Model. *Chemistry and Physics of Lipids*, 215(2018), pp. 56–62.

Lee, Sang S., Shin H. K. (2018). Controlled Encapsulation of Cholesteric

Liquid Crystals Using Emulsion Templates. *Macromolecular Research*, 26(12), pp. 1054–1065.

L. Herrmann. (2013). Polymers confined in lyotropic lamellar mesophases. *Materials Science of Smmantic Scholar*. 2013(138843875).

Lidén M Eriksson U. (2006). Understanding Retinol Metabolism: Structure and Function of Retinol Dehydrogenases. *Journal of Biological Chemistry(ASBMB)*, 281(19), pp. 13001 - 13004.

Li G -Z , Gu Q , Yan L -C. (2001). Study of Lyotropic Liquid Crystal Containing Nonionic Surfactant of AEO-9" *ACTA CHIMICA SINICA, CHINESE EDITION*, 59(1), pp. 6–10.

Li, Yunfeng, Jeffrey Jun-Yan S., Elisabeth P., Egor M L., Anna K., Héloïse T-A., Shoujun Z., Bai Y., Amr S H., Oleg D L., Eugenia K.. (2016). Colloidal Cholesteric Liquid Crystal in Spherical Confinement. *Nature Communications*, 7(1), p. 12520.

Linda D. R., Anna G.. (2012). Developing Sunscreens for the Preventive Treatment of Photodamage and Premature. *Aging. Cosmetics & Toiletries*, 127(2), pp. 104–110.

Lintuvuori, J S., K. Stratford, M E Cates, D. Marenduzzo (2018). Mixtures of Blue Phase Liquid Crystal with Simple Liquids: Elastic Emulsions and Cubic Fluid Cylinders. *Physical Review Letters*, 121(3), p. 037802.

Loudet, J. C. (2005). Colloidal Inclusions in Liquid Crystals: Phase Separation Mechanisms and Some Dynamical Aspects. *Liquid Crystals Today*, 14(1), pp. 1–14.

Lubelli, B., D.A.M De Winter, J.A Post, R.P.J Van Hees, M.R Drury (2013).

Cryo-FIB - SEM and MIP Study of Porosity and Pore Size Distribution of Bentonite and Kaolin at Different Moisture Contents. *Applied Clay Science*, 80(81), pp. 358-365.

Magri, Anna, M. P., Miguel A. C., Tomy J. G. (2020). Self-assembled Lipids for Food Applications: A Review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 285(2020), p. 102279.

Miller Daniel S, Carlton R. J, Mushenheim P. C, Abbott Nicholas L. (2013). Introduction to Optical Methods for Characterizing Liquid Crystals at Interfaces. *Langmuir*, 29(10), pp. 3154 - 3169.

Otto, A., J. Du Plessis, J. W. Wiechers. (2009). Formulation Effects of Topical Emulsions on Transdermal and Dermal Delivery. *International Journal of Cosmetic Science*, 31(1), pp. 1-19.

Park, Jimin, Hyung-Seop Han, Yu-Chan Kim, Jae-Pyeong Ahn, Myoung-Ryul Ok, Kyung Eun Lee, Jee-Wook Lee, Pil-Ryung Cha, Hyun-Kwang Seok, Hojeong Jeon (2015). Direct and Accurate Measurement of Size Dependent Wetting Behaviors for Sessile Water Droplets. *Scientific Reports*, 5(1). p. 18150.

P. Barois, H. Gleeson, C.C. Huang, R. Pindak. (2012). Application of X-ray resonant diffraction to structural studies of liquid crystals, *THE EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL*, 208, pp. 333-350.

P. Holmqvist, P. Alexandridis, B. Lindman (1998). Modification of the microstructure in block copolymer-water-oil Systems by varying the copolymer composition and the oil type: small-angle x-ray scattering and deuterium-NMR investigation, *J. Phys. Chem. B*, 102(7), p. 1149.

- Resinski, Rebecca (1998). *Cosmos and Cosmetics: Constituting an Adorned Female Body in Ancient Greek Literature*. ProQuest Dissertations & Theses Global, ProQuest Dissertations Publishing.
- Richard James and Jun-ichi Fukuda (2013). Effect of anchoring energy and elastic anisotropy on spherical inclusions in a nematic liquid crystal, *American Physical Society Journal, Phys. Rev. E* 88, 010501(R) Review.
- Rousselle, Christophe (2017) Opinion of the Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS) - Final Version of the Opinion on Vitamin A (retinol, Retinyl Acetate and Retinyl Palmitate) in Cosmetic Products. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 84, pp. 102-104.
- Schwartz, M., Gabriele L., Yong G., Peter B. R., Peter Y. A Ryan, Jan P. F Lagerwall. (2018). Cholesteric Liquid Crystal Shells as Enabling Material for Information Rich Design and Architecture. *Advanced Materials (Weinheim)*, 30(30), E1707382-N/a.
- Sele, V., Jens J Sloth, Bjarte H., Stig V., Kasper S., Heidi A. (2014). Arsenic-containing Fatty Acids and Hydrocarbons in Marine Oils - Determination Using Reversed-phase HPLC - ICP-MS and HPLC - qTOF-MS. *Talanta (Oxford)*, 121, pp. 89-96.
- T. Guillaume, P. Ty, M. Sophie, G. Antoine, N. Maurizio, B. Christophe (2008). Colloidal shape controlled by molecular adsorption at liquid crystal interfaces. *J. Phys. Chem. B*(112), p. 4157.
- Van Doren, H. A. (1996). Tailor made Carbohydrate Surfactants Systematic Investigations into Structure property Relationships of

N Acyl N Alkyl 1 Amino 1 Deoxy D Glucitols, In Carbohydrates as Organic Raw Materials III, *Weinheim, Germany: Wiley VCH Verlag GmbH*, p. 255-272.

Vitral, Eduardo. (2020). Mesoscale Models for Soft Layered Materials: The Role of Curvatures in Topological Defect Motion, Flows and Instabilities. *Dissertations Abstracts International*, 82(5),Section:B

W. P. Zhang, L. Y. Liu. (2013). Study on the formation and properties of liquid crystal emulsion in Cosmetics, *J. Cosmet Sci.*, 29. p. 63.

Y. Liu, S. Friberg (2009). Role of liquid crystal in the emulsification of a gel emulsion with high internal phase fraction. *J. Colloid Interface Sci.*, 340. p. 261.

Yang, Taho, Yiyo K., Chiung-Hsi H., Wei-Cheng G. (2016). An Exploratory Study of Virtual Cell Design for Thin-film Transistor - liquid Crystal Display (TFT-LCD) Array Manufacturing. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 83(1), pp. 633-644.

Yang, Yang, Prashanth M., Naresh P., Mansoor A Khan, Yellela S.R Krishnaiah. (2015). Development and Validation of in Vitro - in Vivo Correlation (IVIVC) for Estradiol Transdermal Drug Delivery Systems. *Journal of Controlled Release*, 210(2015), pp. 58-66.

Yiming H., Shuangying G. (2018). Factors affecting the structure of lyotropic liquid crystals and the correlation between structure and drug diffusion. *Royal Society of Chemistry*, 2018(8), pp. 6978-6987.

Zanatta, Cinthia F., Sato, Anne M. C. d. F., Camargo J., Flavio B. d., Patrícia M. B. G. M., Rocha-Filho. (2010). Rheological behavior,

zeta potential, and accelerated stability tests of Buriti oil (*Mauritia flexuosa*) emulsions containing lyotropic liquid crystals. *Drug development and industrial pharmacy*, 36(1), pp. 93 - 101.

Zasada, Malwina, Elzbieta B., Justyna K., Urszula K. L. (2020). An Evaluation of the Physicochemical Parameters and the Content of the Active Ingredients in Original Formulas Containing Retinol. *Journal of Cosmetic Dermatology* 19(9), pp. 2374-383.

Zheng, Yin, Wu-Qing O., Yun-Peng W., Shahid F. S., Chao-Shuang H., Bo-Zhen W., Yan-Hong S. (2016). Effects of Carbopol ® 934 Proportion on Nanoemulsion Gel for Topical and Transdermal Drug Delivery: A Skin Permeation Study. *International Journal of Nanomedicine*, 11(2016), pp. 5971-5987.

기타 자료

국가별 화장품 원료 통합 정보 시스템(대한화장품산업연구원)

(검색일: 2021.03.23)

관계부처합동, K-뷰티 미래 화장품산업 육성방안 보도자료, 2019.12.5.

대한화장품협회 화장품성분사전 (검색일: 2021.04.02)

실험실 기기 분석 메틀러 토레도 :

<https://www.mt.com/kr/ko/home.html>METTLER TOLEDO. COM

(검색일: 2021.4.11)

한국보건산업진흥원 (2020). 화장품산업분석보고서- 고부가가치 보건의료 미래형 신산업 통계 개발 사업 (검색일: 2021.05.02)

비피뷰티바이오사업부.(2018). 전문가가 말하는 화장품업 진입 및 미래 생존전

락-사업자를 위한 화장품 정보 각론. 비피기술거래 (검색일: 2021.06.25)

식품의약품안전처 보도자료(2021.06.21):

코로나19에도 화장품 무역수지 흑자 첫 7개월 돌파, 바이오생약국 화장품정책
과 (검색일: 2021.06.04)

장업신문:

한국화장품산업 변화주도 할 지속성장 100대 기업 (검색일: 2021.06.08)

약업신문:

<https://www.yakup.com/news/index.html?mode=view&nid=255021>

(검색일: 2021.04.04)

후생신보:

<http://www.whosaeng.com/7475> (검색일: 2021.09.03)

머니투데이 :

<https://news.mt.co.kr/mtview.php?no=2020091814542824249>

(검색일: 03.08)

Logan Instrument, PermeGear Inc.: (검색일: 2021.04.02)

아모레퍼시픽 홈페이지:

<https://www.apgroup.com/int/ko/about-us/research-innovation/rnd/beauty-research-innovation/beauty-research-innovation-07.html> 2020.09.19.

(검색일: 2021.03.08)

중앙일보:

<https://www.joongang.co.kr/article/543009#home> 2002. 02. 23

(검색일: 2021.05.05)

장업신문:

<https://www.jangup.com/news/articleView.html?idxno=9954>

(검색일: 2021.04.05)

뷰티경제:

<http://www.thebk.co.kr/news/articleView.html?idxno=122767> 2007.09.01.

(검색일: 2021.06.04)

비즈니스리포트

<http://www.businessreport.kr/news/articleView.html?idxno=3661> 2017.10.12.

(검색일: 2021.05.03)

한국화학연구원 화학분석센터:

(검색일: 2021.05.21)

ABSTRACT

Structural Analysis and Skin Penetration Study of Various Liquid Crystal Emulsions for Transdermal Delivery of Retinal

Jin-Mi Kang

Department of Clothing

Graduate School of

Sungshin University

Liquid Crystal is an intermediate form between liquid and solid among the three types of substances, and has a structure of Trans Dermal Delivery System that is superior to general emulsification. Liquid crystal emulsification is used for similar purposes in the pharmaceutical and food industries as well as the cosmetic industry, such as lotions and creams, in order to ensure that the efficacy-affecting substances can reach the effect post while maintaining stability.

In this study, liquid crystal emulsion was prepared by prescribing various items and mixing ratios of major components that form liquid crystal in the production of liquid crystal in cosmetics, and liquid crystal formation was verified through device analysis, and then the liquid crystal structure with the highest efficiency. The purpose of this study is to

explore the application value and potential potential in cosmetics by stabilizing Retinal, an anti-aging active ingredient, inside.

Liquid crystal emulsions were prepared by mixing the raw materials of the components forming the liquid crystal. Liquid crystal emulsion 1-7 is surfactant was prepared by prescribing different mixing ratios and manufacturing methods for each item, and liquid crystal emulsion 8-20 was prepared with the mixing ratio of stearic acid, a fatty acid, 0.1% - 3.0%, and surfactant. Liquid crystal emulsions 21-32 were prepared by differently prescribing the mixing ratio of the fatty alcohol group Cetearyl Alcohol to 0.1% - 3.0% and surfactant.

As a result of polarization microscope analysis to observe the optical properties of liquid crystal, No. 4, 12, 13, 15, 17, 21 in the quantity and clarity of the Maltese cross pattern, which is confirmed to be the optical characteristic of the liquid crystal structure, were the most prominent. The results for rheology characteristic analysis of 32 liquid crystal emulsions, showed high modulus of elasticity. All of them were basically solid-like systems with strong viscoelasticity.

Based on the measurement results of 32 liquid crystal emulsions prepared through device analysis such as polarization microscope, rheometer, and Terbiscan, the liquid crystal emulsion No. 21 was derived.

The results of analysis using Cryo-SEM (Cryogenic Scanning Electron Microscope) showed several image of the multi-layered structure made up of layers could be clearly confirmed. As a result of analyzing the DSC (Differential Scanning Calorimetry) device, observed that a phase transition occurred at 56.46°C, and the liquid crystal phase was confirmed that it was

kept stable. The peak of small-angle X-ray scattering through SAXS (Small and Wide Angle X-ray Scattering) device analysis, which is an X-ray scattering analysis, targeting liquid crystal emulsion No. 21, indicating a lamellar structure.

The Moisture retention function was analyzed with the skin surface clinical test targeting the human body for the No. 21 liquid crystal emulsion. In order to maintain a stable state of Retinal and verify skin absorption and delivery, the results of analysis using a transdermal absorption promotion experiment(Franz Diffusion Cell) and high-performance liquid chromatography(HPLC) showed that it was stable at room temperature. It was found penetrated deeply into the skin better than the general emulsion.

In view of these experimental methods and results, the most ideal and optimal liquid crystal emulsion was derived by preparing a liquid crystal emulsion according to the mixing ratio of the raw materials that affect the formation of liquid crystal. was able to confirm the skin moisturizing improvement function was superior to that of the general emulsion through a human skin clinical test, and the stability of the liquid crystal emulsion containing the anti-aging active ingredient Retinal was verified at room temperature, and it was confirmed that the effect of promoting percutaneous absorption was higher than that of the general emulsion.

Therefore, it is expected that this study will be helpful in the development and technology improvement of the cosmetic industry in terms of skin-friendly, more efficient and effective skin hydration and stable skin penetration of high-functional active substances including Retinal.

<부록>

세명대학교부속제천한방병원 기관생명윤리위원회

우 27136 충청북도 제천시 세명로 66 / Tel.043-645-1010 / Fax.043-645-1382

심의결과 통보서

| | | | | | | | |
|--------------|--|--|---|--|--|---|--|
| 수신 | 연구책임자 | 김이화 | 소 속 | 세명대학교 | 직 위 | 교 수 | |
| | 의뢰기관 | 에이치앤에이파마캠 | | | | | |
| IRB File No. | GCC-053-21-001 | | 관련 근거 | | 심사 회의록 | | |
| 연구과제명 | 보습개선 인체적용시험 - 레티날 경피전달을 위한 다양한 액정에멀전의 제조와 액정 구조 분석 및 피부투과 연구 | | | | | | |
| 연구 분류 | 분류1 | <input type="checkbox"/> 약물(○의약품 ○의약외품) | | <input type="checkbox"/> 의료기기(○1등급 ○2등급 ○3등급 ○4등급) | | | |
| | | <input type="checkbox"/> 의료기술 | | <input type="checkbox"/> 건강기능식품 | | <input checked="" type="checkbox"/> 화장품 | |
| | 분류2 | <input checked="" type="checkbox"/> 인간대상연구 | | <input type="checkbox"/> 인체유래물연구 | | <input type="checkbox"/> 의무기록연구 | |
| | 분류3 | <input checked="" type="checkbox"/> 전향적 연구 | | <input type="checkbox"/> 후향적 연구 | | <input type="checkbox"/> 전향적 & 후향적 병행연구 | |
| 분류4 | <input type="checkbox"/> 중재연구 | | <input type="checkbox"/> 설문조사 | | <input type="checkbox"/> 자료분석 및 분석연구 | | |
| | <input type="checkbox"/> 관찰연구(○단면연구 ○환자대조군연구 ○코호트 연구) | | <input checked="" type="checkbox"/> 기타() | | | | |
| 심의대상 | <input checked="" type="checkbox"/> 연구계획서 | | <input type="checkbox"/> 시정계획서 | | <input type="checkbox"/> 보완계획서 | | |
| | <input type="checkbox"/> 이상반응 보고서 | | <input type="checkbox"/> 위반/이탈사례 보고서 | | <input type="checkbox"/> 지속심의/중간보고 | | |
| | <input type="checkbox"/> [조기]종료보고서 | | <input type="checkbox"/> 결과보고서 | | <input type="checkbox"/> 기타() | | |
| 심의종류 | <input type="checkbox"/> 정규심사 | | <input checked="" type="checkbox"/> 신속심사 | | <input type="checkbox"/> 지속심사 | | |
| 심의일자 | 2021년 07월 28일 | | 심의 장소 | | 한방병원 세미나실 | | |
| 심의결과 | <input checked="" type="checkbox"/> 승인 | | <input type="checkbox"/> 시정승인 | | <input type="checkbox"/> 보완 | | |
| 승인일자 | 2021년 07월 30일 | | 연구 승인기간 | | 2021년 07월 30일 ~ 2022년 07월 29일 | | |
| 정기보고주기 | <input type="checkbox"/> 3개월 | | <input type="checkbox"/> 6개월 | | <input checked="" type="checkbox"/> 1년 | | |
| 제출서류 목 록 | 1. 연구심의 신청서 2. 이해상충서약서 3. 임상시험자 CV 4. 시험계획서 | | | | | | |
| 심의의견 | 1. 본 위원회에서는 연구자가 제출한 연구계획서를 심의한 결과 승인하기로 결정하였습니다. 2. 승인된 연구계획의 변경, 예상하지 못한 문제의 발생, 동의서 등 연구대상자에게 제공되는 정보의 변경 등이 있을 경우 본 위원회에 보고하여 주시기 바랍니다. 3. 연구를 1년 이상 지속하고자 하는 경우에는 지속심의 신청서를 제출하여 주시고, 승인 유효기간내에 연구가 종료된 경우에는 종료보고서를 제출해 주시기 바랍니다. | | | | | | |

* 본 기관생명윤리위원회는 ICH-GCP, 생명윤리 및 안전에 관한 법률, 의약품임상시험, 의료기기임상시험 관리 기준 등 관련 법규를 준수합니다.
* 본 통보서에 기재된 사항은 세명대학교부속제천한방병원 기관생명윤리위원회에 기록된 내용과 일치함을 증명합니다.
* 본 연구와 이해상충(Conflict of Interest)이 있는 위원은 심사결정 과정에 참여하지 않았습니다.

세명대학교부속제천한방병원
기관생명윤리위원회



