콜라겐 수용액을 함유하는 역미셀의 제조 및 립 제품에 응용

김영호[†] ·정은지 ·이동원 ·이상길 ·표형배

한불화장품(주) 기술연구소

(2013년 6월 7일 접수, 2013년 6월 28일 수정, 2013년 7월 10일 채택)

The Preparation of Reversed Micelle Containing Water Soluble Collagen Solution and Their Application on Lip Make up Products

Young-Ho Kim[†], Eun-Ji Jung, Dong-Won Lee, Sang-Gil Lee, and Hyeong-Bae Pyo

Hanbul Cosmetics Co. Ltd., R&D center, #72-7, Samsung-myun, Umsung-gun, Chungbuk, Korea

(Received June 7, 2013; Revised June 28, 2013; Accepted July 10, 2013)

요약: 립스틱의 보습력을 개선하기 위해 수용성 콜라겐(30 wt%)을 역미셀 방법으로 립스틱의 유상 내에 포접하였다. 콜라겐을 포함하는 역미셀은 외부상으로서 caprylic/capric triglyceride와 계면활성제인 polyoxy-ethylene (10) octylphenyl ether (Triton X-100)와 보조계면활성제로 aliphatic alcohol인 1-dodecanol을 이용하여 제조되었다. 콜라겐을 포접하는 역미셀의 형성 조건은 전기전도도와 methylene blue (MB)를 이용한 UV-vis spectrum을 통해 확인하였고, 콜라겐 포접체를 함유하는 역미셀의 립스틱에서 안정성 및 보습력은 레올로지 측정, 수분량 측정 및 아미노산 정량을 통해 확인하였다. 물과 계면활성제의 농도비인 W (water-pool), $[H_2O]/[Triton\ X-100]$ 는 10이하에서 안정한 역미셀이 형성되었다. 20 wt%의 콜라겐 포접 역미셀을 함유한 립스틱은 역미셀을 함유하지 않은 립스틱과 경도에서 큰 차이없이 안정하였으며, 수분량은 59%까지 개선되었고, 아미노산 함량은 92.7%였다.

Abstract: Water-soluble collagen (30 wt%) was entrapped within oil phase of lipstick using reversed micelle method to improve the moisture capacity of the lipstick. Reversed micelles containing collagen were prepared using caprylic/capric triglyceride as external phase and polyoxyethylene (10) octylphenyl ether (Triton X-100) and 1-dodecanol as surfactant and co-surfactant, respectively. The formation of reversed micelle encapsulating collagen was confirmed by measuring electric conductivity and UV-vis spectrum using methylene blue (MB). The stability and moisture capacity of the lipstick containing 20 wt% collagen encapsulated reversed micelles were observed by measuring rheology property, moisture content and amino acid content. The molecular ratio (W, water-pool) of water to surfactant (Triton X-100) in the most stable reversed micelle was ≤ 10 . The hardness of the lipstick had no difference with that of the lipstick without reversed micelle, and the moisture content was increased to 59% and the amino acid content was 92.7%.

Keywords: water-soluble collagen, reversed micelle method, lipstick, encapsulation

1. 서 론

현대 여성들의 자기표현의 한 방법으로 바쁜 시간에 간단한 화장으로 자신을 돋보이게 할 수 있는 것은 립

메이크업일 것이다. 립스틱은 일반적으로 입술에 유연 효과, 광택, 사용감을 부여해주는 유성성분인 오일과 왁스가 혼합된 계에 다양한 색상 표현을 위해 색소 성분 그리고 향 등의 각종 첨가물로 구성되어 있다. 최근에는 다양한 기술과 소재 개발의 진보에 따라 립스틱의 기능과 품질 또한 향상되고 다양화되고 있다[1].

[†] 주 저자 (e-mail: kyh3818@hanbul.co.kr)

입술피부는 일반피부에 비하여 각질층이 극히 얇게 형성되어 있고, 천연보습인자와 수분함유량이 매우 적기 때문에 피부에 비하여 입술표면에서의 수분 손실이 수배 이상 빠르다고 알려져 있다. 따라서, 종래의 립스틱에 대한 개발방향은 다양한 색상을 표현하는 기능 외에, 입술의 보습효과를 향상시키는 효과를 증진시키는데 초점이 맞추어져 왔다. 그러나, 일반적인 립스틱은 입술표면에 직접적으로 수용성 보습성분을 전달시키기는 어렵다. 따라서 입술에 직접적인 보습효과를 주기 위한 여러 가지 제형의 립스틱 개발이 계속되고 있지만 수용성 보습 성분을 립스틱에 첨가하여 사용하는 경우, 수용성 보습 성분의 특성상 오일과 왁스의 유상성분을 주된 구성성분으로 하는 립스틱에 안정하게 혼합시키기는 어렵다는 문제점이 있다[2,3].

수용성 성분을 함유하는 방법 중 가용화 또는 역가용화 현상이라고 하는 것은 용매에 불용성 또는 난용성 물질이 계면활성제의 수용액 또는 유용액 중에서 투명하게 용해하는 현상으로 가용화 작용을 나타내는 계면활성제를 가용화제라고 부르며, 가용화된 액체나 고체를 피가용화물이라고 부른다. 흔히 가용화는 유성성분이 계면활성제 수용액에 용해되는 현상을 말하며, 수성성분이 계면활성제 유용액에 용해되는 현상을 역가용화라고 한다.

이러한 가용화 기술은 의약품, 화장품, 식품 등 많은 산업부분에서 널리 응용되어지고 있다. 가용화 현상은 계면활성제의 미셀이 중요한 역할을 하고 있으며, 미셀의 가용화되는 위치에 따라 크게 다음과 같이 4가지로 나누어진다. 첫째는 탄화수소와 같은 비극성 물질이 미셀의 내부에 용해되는 형태이며, 둘째는 고급 알코올이나 지방산과 같이 분자 내에 극성기와 비극성기를 공유하는 물질이 미셀의 내부 및 소수성 사슬부분에 가용화되는 형태이며, 셋째는 친수성물질이 역미셀의 친수기에 가용화되는 형태이며, 넷째는 다가 알코올이나 수용성염료와 같은 친수성분자들이 미셀의 표면에 흡착되는 경우이다.

미세 나노입자 제조방법으로는 초분자적 미세구조의 계면활성제 분자자기회합 시스템을 이용한 나노입자 제조 방법이 있다[4].

가장 대표적인 양친매성 물질인 계면활성제는 수용액 또는 용매 상에서 분자 내의 친수성-소수성 그룹사이의 상호 작용에 의하여 일정한 질서를 갖게 되어 열

역학적으로 안정된 콜로이드 상태의 초분자결집체를 형성할 수 있다. 예를 들면 계면활성제의 종류와 제조 기술에 따라서 단분자층, 이중층, 미셀, 역미셀, 마이크로에멀전, 액정, 리포솜 등과 같은 다양한 종류의 초분자적 미세구조를 얻을 수 있다. 특히 마이크로에멀전을 이용한 나노소재 제조법은 비교적 균일한 분포를 갖는 미세 입자를 용이하게 제조할 수 있는 방법으로 알려져 있다[5].

그중 역미셀 내의 극성중심에서 물의 특성을 알아내는 것은 매우 중요한 과제 중의 하나이며 물의 특성을 분석하는 데는 여러 방법들이 있다. 특히 비이온성 계면활성제인 Triton X-100을 이용한 역미셀의 구조 연구에 ESR spin probe, 형광 probe, NMR relaxation 등의 여러 방법들이 이용되어왔다[6].

조사제로 사용하는 MB는 역미셀 내의 물의 상태를 연구하는 하나의 방법으로 흡수스펙트럼 거동이 전형적인 용매화 변색 효과를 나타내며 2개의 진동 모드가 주위 미세 환경에 따라 흡광 및 형광 밴드를 다르게 나타내므로 이를 이용하여 밴드의 변화를 관측함으로써 단량체와 이합체의 몰 비율을 계산할 수 있기 때문에 역미셀에서 물의 상태 변화에 대한 정보를 연구하는데 적합하다[7].

최근의 여러 연구들을 통하여 단백질 가수분해물로부터 얻어진 펩타이드가 주름 개선, 보습 증진, 탄력 증가와 특정 피부 효능을 나타낼 수 있는 잠재적인 소재로 활용되고 있으며, 대표적인 것이 콜라겐 가수분해물이다[8,9].

가용성 콜라겐 펩타이드 발견에 의하여 콜라겐의 연구가 급진전을 보게 되었고, 의약품 건강기능식품 및 화장품 등의 개발에 있어 콜라겐은 중요한 소재가 되고 있다[10].

콜라겐은 척추 및 무척추동물을 구성하는 지지체로서 인체 단백질 총량의 30%를 차지하는 중요한 단백질로 피부, 건, 뼈 및 치아 유기물질의 대부분을 형성하는데, 특히 뼈와 피부의 진피에 그 함유량이 높으며, 생체 재료로서 의약품, 화장품, 식품산업 등에 광범위하게 활용되고 있다. 해양 척추동물 및 무척추동물 중 불가사리, 오징어, 해파리, 해삼, 홍어 등의 결합 조직과 피부에서 추출한 콜라겐의 연구가 많이 보고되고 있다[11].

콜라겐의 경구 섭취가 머리카락 및 손톱, 발톱을 강

Table 1. The Formulas for Reversed Micelle with Various Contents (wt%) of Ionized Water

Ingredients	Contents (wt%)						
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7
Polyoxyethylene octylphenylether	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
1-Dodecanol	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Caprylic/capric triglyceride	qs to 100						
Pure water	0.00	0.30	0.70	2.00	2.60	3.80	5.70

Table 2. The Formulas for Reversed Micelle with Various Contents (wt%) of Surfactant and Cosurfactant

Ingredients	Contents (wt%)						
	No. 8	No. 9	No. 10	No. 11	No. 12	No. 13	No. 14
Polyoxyethylene octylphenylether	15.00	25.00	30.00	20.00	20.00	20.00	20.00
1-Dodecanol	5.00	5.00	5.00	0.00	7.00	9.00	12.00
Caprylic/capric triglyceride	qs to 100						
Pure water	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00

화하고 윤택하게 만들어준다고도 알려져 있으며, 최근에는 관절이나 뼈에 미치는 작용에 대해 검증하는 연구들이 수행되고 있다. 콜라겐 펩타이드가 *in vivo*에서 진피 콜라겐 섬유의 직경을 굵게 하고 밀도를 높이는데 효능이 있다는 것이 최근 연구를 통하여 밝혀졌고, 최근 *in vivo* 광노화 모델에서 경구 섭취에 따른 피부 개선 효능 및 그 기전과 시너지 효과를 갖는 소재에 대해 밝혀지면서 콜라겐 펩타이드의 피부 효능에 관심을 갖게 되었다[10].

본 연구는 역가용화를 통한 수용액의 역미셀 형성 유무를 MB의 용매화 변색효과에 의한 흡광도 분석을 통해 확인하고 수용성 콜라겐을 포접하여 유용성으로 변화시킨 후 립스틱 및 립글로스 등의 제품에 사용함으로써 수용성 성분을 안정화시키면서 입술로부터 휘산되는 수분을 흡수하여 입술의 보습감을 증가시켜 입술의 기능을 향상시키고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 기기 및 시약

역미셀을 제조하기 위해 사용한 유화제로는 비이온 계면활성제인 polyoxyethylene (10) octylphenylether (Triton X-100, Sigma-aldrich, USA), 보조 계면활성제

로 1-dodecanol (Sigma-aldrich, USA)을 사용하였으며, 오일로서 caprylic/capric triglyceride (MCT, Greenwell, Korea)를 사용하였으며 조색제로서 methylene blue (Methylene Blue trihydrate, 95%, Acros, USA)를 사용하였다. 콜라겐은 hydrolyzed collagen (FGH fish hydrolyzed collagen, Rousselot, S.A.S. France)을 사용하였다.

립스틱을 제조하기 위해 오일로는 polyglyceryl-2 triisostearate (Cosmol 43V, Nissin Oillio, Japan), hydrogenated polyisobutene (Polysynlane, Croda, USA)을 사용하였다. 왁스로는 ceresin (Ceresin wax 075, Croda, Japan), microcrystalline wax (Microcrystalline wax 1329/1, Frank B Ross, USA), synthetic wax/euphorbia cerifera (candelilla) wax/copernicia ceripera (carnauba) (Smart wax 7743S, Japan Natural Products, Japan), dipentaerythrityl hexahydroxystearate (Cosmol 168M, Nissin oillio, USA), sorbitan olivate (Olivem 900, B&T SRL, Italy)를 사용하였다.

역미셀은 homogenizer (T.K. Robomics, Tokushu. Kika Kogyo Co., Ltd., Tokyo, Japan)를 이용하여 제조하였고, 립스틱은 Heidon Mixer (Heidon BLh1200, Shinto Scientific Co., Ltd., Tokyo, Japan)를 사용하여 제조하였다.

Table 3. The Formulas for Reversed Micelle with Various Contents (wt%) of Collagen Solution (30 wt% sol'n)

Ingredients	Contents (wt%)		
	No. 15	No. 16	No. 17
Polyoxyethylene octylphenylether	20.00	20.00	20.00
1-Dodecanol	5.00	5.00	5.00
Caprylic/capric triglyceride		qs to 100	
Collagen sol'n (30 wt%)	5.00	10.00	15.00

2.2. 실험 방법

2.2.1. 역미셀의 제조

Triton X-100/dodecanol/water/caprylic/capric triglyceride를 이용한 역미셀을 제조하기 위해서 Triton X-100과 dodecanol의 농도비를 조절하여 Table 1, 2의 처방에 따라 잘 교반시켰다. 이렇게 교반된 용액은 caprylic/capric triglyceride에 적당량을 취해 섞어주었다. 이때 Triton X-100의 농도는 0.309 M이 되었으며 이 조건에서 Triton X-100 역미셀이 형성되고 물을 첨가하여 수용성 성분을 포접하였다. 이때 첨가된 물의 몰농도를 계산하여 계면활성제의 농도로 나눠주면 W ([H₂O]/[Triton X-100])값을 구할 수 있다[6].

2.2.2. 콜라겐 수용액을 함유하는 역미셀의 제조

100 mL 비이커에 적당량의 증류수를 넣은 후 콜라겐 파우더를 함량별로 가해 상온에서 강하게 교반하여 콜라겐 수용액을 제조하였다. 이때 콜라겐 파우더와 물의 함량은 10 : 90 wt%, 20 : 80 wt%, 30 : 70 wt% 및 40 : 60 wt%로 제조하여 최적의 용해조건을 검토하였다. 앞서 제조된 콜라겐 수용액(30 wt%)의 함량을 변화시켜 Table 3의 처방을 이용하여 역미셀을 제조하였다. 먼저 오일과 계면활성제 및 보조 계면활성제를 homogenizer를 이용하여 1,000 ~ 2,000 rpm으로 교반하였다. 여기에 수용성 성분인 콜라겐 수용액(30 wt%)을 서서히 투입하여 역가용화하였다.

2.2.3. 콜라겐 포접체를 함유하는 립스틱의 제조

콜라겐을 함유하는 립스틱 처방을 Table 4에 나타내었다. 립스틱은 가온하여 왁스를 녹이고 헤이돈 믹서를 이용하여 균일 혼합한 후 앞서 제조된 콜라겐 함유 물질을 첨가하여 균일 혼합한 후 성형 냉각하고,

숙성하여 물리적 특성을 비교한다.

2.3. 특성 분석

2.3.1. 전기전도도 측정

콜라겐 수용액의 전기전도도 측정은 pH meterA (Orion 4-star pH/conductivity meter, Thermo Fisher Scientific Inc., USA)를 사용하였다.

2.3.2. 역미셀에서 MB의 흡광도

조사제로 사용되는 MB의 표준용액은 용매로서 methyl alcohol을 이용하여 1×10^{-5} M로 만들었으며 이 실험에 필요한 양을 얻기 위해 용기에 필요한 양을 취한 후 50 °C 이상에서 methanol을 건조, 증발한 후 사용했다. 역미셀에서 염료가 서서히 용해되기 때문에 실험 3일 전에 만들어둔 용액을 사용했으며 이때 물이 존재하지 않는 역미셀에서 용액의 색깔은 진한 핑크색 계열이었다. UV-Visible 흡수스펙트럼은 UV-VIS spectrometer (Cary 1E, Varian, Austallia)를 이용하였고 석영셀은 10 mm를 사용했으며 25 °C에서 측정하였다.

2.3.3. 콜라겐 수용액을 함유하는 포접체의 특성 및 입자 분석

제조된 립스틱의 입자 분석을 위해 광학현미경 (Model 339554, Nikon, Japan) 및 영상분석기(Image analyzer, Model CP15U, Mitsubishi, Japan)를 이용하여 입자를 관찰하였다.

2.3.4. 립스틱의 물리적 특성 분석

콜라겐 수용액을 함유하는 립스틱의 물리적 특성을 분석하고자 레오메터(Sun Rheo meter CR-200D, Japan)를 이용하여 weight와 레올로지를 측정하여 그 측정값을 그래프로 나타내었다. Weight는 립스틱의 물성

Table 4. The Formulas for the Preparation of Lipstick

Ingredients	Contents (wt%)			
	No. 18	No. 19	No. 20	S/T
Ceresin	6.00	6.00	6.00	6.00
Microcrystalline wax	5.00	5.00	5.00	5.00
Synthetic wax/Candelilla wax/ Carnauba wax	7.00	7.00	7.00	7.00
Dipentaerythritylhexahydroxystearate	10.00	10.00	10.00	10.00
Sorbitan olivate	2.00	2.00	2.00	2.00
Hydrogenated polyisobutene	25.00	25.00	25.00	25.00
Polyglyceryl-2 triisostearate	5.00	5.00	5.00	25.00
Diisostearyl malate	10.00	10.00	10.00	10.00
Colorants	10.00	10.00	10.00	10.00
No. 15	20.00	-	-	-
No. 16	-	20.00	-	-
No. 17	-	-	20.00	-
Total	100.00			

을 나타내는 하나의 값으로 2 kg의 힘을 가해 립스틱을 절단할 때 걸리는 최대의 힘을 나타낸다. 레올로지 측정은 립스틱에서 많은 정보를 제공하는데 사용되고 있다.

2.3.5. 제조된 립스틱의 보습효과 측정

피부수분량(AU) 측정을 위하여 팔 전박 안쪽 부분에 일반 립스틱과 콜라겐 수용액을 함유하는 립스틱을 각각 도포하여 측정하였다. 측정조건은 온도 22 ± 2 °C, 상대습도 40 ~ 60%의 항온항습조건이며, 왼쪽 팔 전박 안쪽 부분에 공시험 및 실험 제품을 문질러 도포하고, 도포 즉시 피부수분량을 측정하고, 이후 30 min 간격으로 2 h 동안 각각 수분량을 측정하여 무도포 부위의 수분량과 비교하였다. 수분량 측정은 피부수분 측정기(Corneometer CM 825, C+K Germany, Germany)를 이용하였다.

2.3.6. 열중량 분석

립스틱의 보습성분의 온도에 따른 무게변화 및 함량을 확인하기 위하여 열중량 분석기(SDT 2960, TA Instrument Co., USA)를 이용하여 5 °C/min의 승온 속도로 공기 분위기 하에서 600 °C까지 관찰하였다.

2.3.7. 제조된 립스틱의 콜라겐 정량

제조된 립스틱의 콜라겐 함량을 정량하기 위해 BIO HPLC AAA 측정기를 이용하였다. 검체 0.2 g을 정밀하게 달아 6 M HCl 10 mL를 넣어 마이크로웨이브를 이용하여 가수분해한다. 이 액 0.2 mL를 110 °C에서 건조한 후 정제수 1.0 mL를 넣고 수용액으로 만든 후 0.45 μ m 필터로 여과한 액을 가지고 검액으로 한다. 검액 25 μ L를 정확히 취해 다음 조건으로 액체 크로마토그래피법에 따라 시험한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 역미셀의 전기전도도 특성

TX-100/dodecanol/water/caprylic/capric triglyceride를 이용한 역미셀을 제조하여 $W = [H_2O]/[TX-100]$ 에 의한 전기전도도를 측정하여 Figure 1에 나타내었다.

W값이 증가함에 따라 전기전도도가 증가하는 경향을 보이며 실험 No. 6인 물의 함량이 3.8 wt%이며 W값이 10.25인 부분에서 전기전도도는 0.8 μ S를 나타내었으며 실험 No. 7인 W값이 13.3에서 전기전도도는 2.0 μ S를 나타내어 급격한 전기전도도의 상승으로 보아 불안정한 W/O 에멀전 형태로 변이된 것으로 판단

Figure 1. The electric conductivities of reverse micelle in various W (water-pool) = [H₂O]/[TX-100].

Figure 2. Absorption spectra (A) and color change (B) of methylene blue in TX-100 reverse micelles as a function of water content.

[TX-100] = 0.309 M. [MB] = 1.5×10^{-5} M, W: (1) 0, (2) 0.54, (3) 1.26, (4) 3.60, (5) 4.67, (6) 6.83, (7) 10.25

된다[12].

전기전도도 곡선의 급격한 변환점은 상분리의 발생을 나타낸다. 따라서 수상으로서 물을 포함하는 오일 안의 TX-100의 가용화 한계는 W의 값이 약 10 정도이다.

3.2. TX-100 역미셀 안에서 MB의 흡광도

TX-100/dodecanol/water/caprylic/capric triglyceride으로 구성된 역미셀에서 물이 어떤 상태로 존재하는지를 조사하기 위해 조사제 MB를 이용하여 역미셀에서

Figure 3. Appearance of reversed micelle by various contents (wt%) of surfactant and cosurfactant. (a) No. 8, (b) No. 9, (c) No. 10, (d) No. 11, (e) No. 12, (f) No. 13, (g) No. 14

첨가된 물의 양에 따른 MB의 흡광도 변화를 측정하여 Figure 2에 나타내었다.

TX-100 역미셀 내에서 MB의 흡광도에 미치는 물의 연속적인 첨가의 효과를 나타내며 그것은 물이 함유되지 않은 역미셀에서 λ_m 가 504 nm인 것을 나타내며 물을 함유하지 않은 TX-100 역미셀에서 MB와 TX-100 사이의 착물형성에 기인한다.

물 함량이 W = 4.67까지 증가될 때 낮은 영역 쪽의 파장이 약해지고 약 660 nm에서 Figure 2A(5)처럼 새로운 흡수띠가 나타났다. W = 6.83일 때 Figure 2A(6)의 최대의 피크를 나타내었다. 이것은 더 많아진 물이 TX-100과 MB층을 뚫고 들어가 TX-100의 에틸렌옥사이드기를 수화시킨다. 그 후 더 증가된 물은 물풀(water pool)을 형성하게 되고 수소결합 등의 상호작용을 통해 MB분자를 단량체로 해리시켜 Figure 2B(6) MB 특유의 청색을 나타낸다. 이때의 피크가 660 nm에서 나타난다. 하지만 W = 10.25인 경우 과량의 물에 의해 현탁되어 MB에 의한 흡광도는 관찰할 수 없었다. 결국에 물은 자유 상태가 되며 더 많은 물이 첨가되면 상대적인 친수성이 커져서 분리되게 된다[7,13].

3.3. 계면활성제 및 보조 계면활성제의 함량에 따른 역미셀의 특성

계면활성제 및 보조 계면활성제의 함량의 변화에 따른 역미셀에 미치는 영향은 Figure 3에 나타난 것처럼 계면활성제인 Triton X-100에 의한 영향은 거의 없었으나 보조 계면활성제인 dodecanol을 첨가하지 않은 Figure 3(d)에서 오일과 수상의 분리를 확인할 수 있다.

3.4. 콜라겐 수용액(30 wt%) 함량별 역미셀의 특성

콜라겐 수용액(30 wt%)을 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%로

Figure 4. Appearance of reverse micelle with (a) 5 wt%, (b) 10 wt%, (c) 15 wt% collagen solution (30 wt% sol'n).

Figure 5. Optical microprobe of reverse micelle (a) without collagen solution and with (b) 5 wt%, (c) 10 wt%, (d) 15 wt% collagen solutions (x1000).

각각 달리하여 역미셀을 제조하여 그 외관 특성을 Figure 4에 나타내었다.

콜라겐 수용액(30 wt%) 5 wt%를 함유하는 역미셀은 외관이 Figure 4(a), (b)처럼 투명하나 콜라겐 수용액(30 wt%) 15 wt%를 함유하는 역미셀은 Figure 4(c)처럼 약간 현탁된 것을 확인할 수 있다. 또한 이들에 대한 광학현미경 결과를 Figure 5에 나타내었다.

이 결과로서 알 수 있는 것은 물을 함유하는 역미셀은 입자의 크기가 미세하여 현미경에서 관찰이 되지 않았지만 콜라겐 수용액(30 wt%)을 역미셀에 포접하는 경우 콜라겐 특유의 입자가 관찰됨을 Figure 5(b), (c), (d)에서 확인하였으며 함량의 증가에 따라 입자는 더 많이 관찰되었다.

3.5. 콜라겐 수용액 포접체를 함유하는 립스틱의 물리적 특성

콜라겐 수용액을 함유하는 립스틱의 물리적 특성을 분석하고자 콜라겐 수용액(30 wt%)을 함량별로 함유한 포접체를 립스틱에 20 wt%를 함유하여 처방한 결과에 대한 레올로지를 측정하여 Figure 6에 나타내었다.

Figure 6. The hardness of lipsticks containing 20 wt% reverse micelle of 5 wt%, 10 wt%, 15 wt% collagen solutions (30 wt%) with the passage of time.

Figure 7. Amounts of moisture in the human skin for lipsticks containing various collagen solution (30 wt%).

립스틱 내 역미셀의 함량은 20 wt%로 고정되어 있으며 역미셀 내 콜라겐 수용액의 함량을 달리할 경우 립스틱의 레올로지 특성인 경도는 경시에 따라 표준품과 역미셀 함유 립스틱에서 약간의 감소를 보이고 있다. 또한 콜라겐의 함량이 증가할수록 약간의 경도 상승을 보여주었다. 이러한 특성은 콜라겐 수용액을 포접한 역미셀이 오일의 형태로 작용하며 콜라겐 함량이 증가할수록 역미셀의 점성이 증가하여 립스틱의 경도가 약간 증가하는 것으로 판단된다.

3.6. 수분량 측정 결과

제조된 립스틱의 보습성을 측정하기 위하여 수분량 측정기인 Corneometer CM825 (C+K Germany)를 이용하여 시간이 경과함에 따라 수분량을 측정하였고 그 결과를 Figure 7에 나타내었다.

도포 후 60 min까지 NO. 18에 비해 NO. 19와 NO. 20이 더 높은 수분량을 나타내었으며 이것은 립스틱 내에 역미셀의 함량은 같더라도 콜라겐 수용액을 많이 함유할수록 높은 수분량을 보여주며 전반적으로

Figure 8. TGA-DTA plot of lipstick containing 20 wt% reverse micelle of 15 wt% collagen solution (30 wt%).

도포 후 시간이 지날수록 일반 립스틱보다 콜라겐을 함유하는 립스틱에서 더 높은 수분량을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

3.7. 열중량 분석

제조된 립스틱 중 콜라겐 수용액(30 wt%) 15 wt%를 함유한 역미셀을 립스틱에 20 wt% 처방하여 TGA-DTA를 측정한 결과를 Figure 8에 나타내었다.

95 °C 부근에서 약간의 흡열반응과 질량 변화를 보이면서 수분의 증발을 나타내었다. 또한 250 °C 부근에서 흡열 반응과 함께 질량이 변함으로 콜라겐인 것으로 판단되며 380 °C 부근에서 나머지 유기물질이 연소되는 것으로 확인되었다.

3.8. 립스틱 내의 콜라겐 분석

콜라겐 포접체 함유 립스틱 내의 콜라겐 함량을 정량한 결과를 Figure 9에 나타내었다. 콜라겐의 이론적인 계산값과 실제 측정값에서는 크게 차이가 나타나지 않았으며 이것으로 립스틱 내에 콜라겐이 포접이 잘 되어 있다는 것과 콜라겐의 정량이 용이하다는 것을 보여주고 있다. 특히 콜라겐 함량은 표준품에 비해 92.7%의 검출이 확인되었다.

4. 결 론

립스틱 내에 수용성 콜라겐을 첨가하여 립스틱의 보습력을 향상시키기 위한 연구로서 역미셀을 이용하여 수용성 성분을 립스틱 내에 안정화 시키고자 하는 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

Figure 9. The detection results of amino acids within lipstick containing 20 wt% reverse micelle of 15 wt% collagen solution (30 wt%).

전기전도도를 측정함으로써 곡선의 급격한 변환점은 상 분리의 발생을 의미하며 수상으로서 물을 포함하는 오일 안의 Triton X-100의 가용화 한계는 W의 값이 약 10 정도에서 나타났다.

또한 MB를 이용한 흡광도 분석에서 물을 함유하지 않은 경우 TX-100 사이의 1:1 착물의 형성하였다가 물이 첨가되면서 MB흡수띠는 청색 영역인 장파장 쪽으로 이동하면서 역미셀이 형성되었다.

30 wt% 콜라겐 수용액을 5, 10 및 15 wt% 함유하는 역미셀의 외관 및 현미경 관찰결과로서 함량이 증가할수록 현탁되어지며 동 함량을 립스틱에 20 wt% 함유하는 경우에 15 wt% 시에 표준품에 비해 59% 수분량이 개선되었다.

마지막으로 30 wt% 콜라겐 수용액을 15 wt% 포접한 역미셀을 립스틱에 20 wt% 함유하는 경우에 포접된 콜라겐의 함량은 이론값 대비 92.7%에 이르러 안정하였다.

Reference

1. A. S. Schmidt, B. A. Andrews, and J. A. Asenjo, Correlations for the partition behavior of proteins in aqueous two phase system: Effect of over all protein concentration, *Biotechnology and Bioengineering*, **50**, 617 (1996).
2. M. Pei, C. Yu, and M. Qu, Expression of collagen type I, II, and III in loose body of osteoarthritis, *J. Orthop. Sci.*, **5**, 288 (2000).
3. K. I. Nagase, Y. Ando, O. Hirose, T. Okada, I.

- Tamaoki, K. Hanada, and H. A. Konishi, Characters and age-associated changes on lip surface, *Journal of Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, **25**, 21 (1991).
4. S. I. Shin and S. G. Oh, Preparation of nanoparticles using surfactants, *Prospectives of Industrial Chemistry*, **2**, 40 (2001).
 5. L. K. Shrestha, R. G. Shrestha, K. Aramaki, J. P. Hill, and K. Ariga, Nonionic reverse micelle formulation and their microstructure transformations in an aromatic solvent ethylbenzene, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **414**, 140 (2012).
 6. L. Qi and J. Ma, Investigation of the microenvironment in nonionic reverse micelles using methyl orange and methylene blue as absorption probes, *J. Colloid Interface Sci.*, **197**, 36 (1998).
 7. C. Kumar and D. Balasubramanian, Spectroscopic studies on the microemulsions and lamellar phases of the system Triton X-100/hexanol/water in cyclohexane, *J. Colloid interface Sci.*, **74**(1), 64 (1980).
 8. C. S. Park, Skin barrier and beauty foods, *Food Sci. Indus.*, **40**, 19 (2008).
 9. B. D. Kelley, D. I. C. Wang, and T. A. Hatton, Affinity-based reversed micellar protein extraction: I. principles and protein-ligand systems, *Biotechnol. Bioeng.*, **42**, 1199 (1993).
 10. V. Zague, A new view concerning the effects of collagen hydrolysate intake on skin properties, *Arch. Dermatol. Res.*, **300**(9), 479 (2008).
 11. B. S. Jang, M. J. Lee, N. H. Jeong, and T. Y. Kim, Physicochemical characteristics of collagen peptide from flatfish skin, *Appl. Chem. Eng.*, **24**(1), 18 (2013).
 12. S. G. Rho and C. H. Kang, The study for property of reverse micelles using measurement of conductivity and viscosity, *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **11**(2), 1967 (2005).
 13. L. Yao, G. Xu, W. Dou, and Y. Bai, The control of size and morphology of nanosized silica in Triton X-100 based reverse micelle, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **316**, 8 (2008).