

고분자 물질의 화장품 응용

조완구[†]

[†]전주대학교 의과대학 기초의과학과
(2013년 8월 9일 접수; 2013년 9월 25일 수정; 2013년 9월 25일 채택)

Application of Polymers in Cosmetics

Wan-Goo Cho[†]

[†]College of Medical Sciences, Jeonju University,
Cheonjam-ro 303, Wansan-gu, Jeonju 560-759, Korea
(Received August 9, 2013 ; Revised September 25, 2013 ; Accepted September 25, 2013)

Abstract : Polymers in cosmetics are used to deliver desired attributes to skin and hair. Precisely constructed block and graft copolymers widen the range of available mechanical properties and compatibilities. Stimuli responsive hydrophobic polymers can be triggered to become hydrophilic by changes in their environment and this can confer waterproof properties at low temperature and easy water removal at higher temperatures. Transfer-resistant cosmetics can be possible due to silicone resins. The control of rheology properties in cosmetics gradually continue to be easy with copolymers. Durability of colors and fragrances for rinse-off products can be enhanced by delivery systems from complex coacervates. Polymeric anti-microbials promise product preservation while minimizing the concern of skin permeation. This article reviews recent trends in the use of polymers in cosmetics.

Keywords : copolymer, delivery, cosmetics, polymer, rheology

1. 서론

카르복시비닐폴리머가 개발되어 에멀전의 안정성 개선에 크게 기여한 이후로 화장품에는 다양한 형태와 성질을 지닌 고분자들이 사용되고 있다. 화장품에 사용되는 고분자는 크게 수용성 고분자와 유용성 고분자로 구분할 수 있으며 수용성 고분자는 주로 물을 함유하는 에멀전 제품에

사용되고 있으며 유용성 고분자는 왁스 또는 오일을 겔화시키기 위해 사용되고 있다. 수용성 고분자는 다시 합성 고분자와 천연고분자로 구분할 수 있으며 각각의 고분자는 고유한 특성 지니고 있어 화장품 개발자들은 안정성 및 사용감 등을 고려하여 이들 고분자를 적절히 처방해야한다.

유용성 고분자는 최근 오일과 왁스를 겔화시키는 것 이외에도 DDS의 유력한 제형으로 많은 연구가 진행되고 있다[1]. 수용성 고분자는 천연의 검류 및 PEG(polyethyleneglycol)을 중합시킨 합성고분자가 주류를 이루고 있으나 최근 공중합체의 등장으로 화장품 처방 개발자에게 새로운 신

[†]Corresponding author
(E-mail : wgcho@jj.ac.kr)

제형 개발의 기회를 제공하고 있다.

본 논문에서는 최근 관심의 대상이 되고 있는 양친매성 공중합체를 중심으로 고분자의 화장품 제형의 응용 사례를 살펴보고자한다.

2. 양친매성 블록공중합체

수용성 고분자 중에서 특히 양친매성 고분자는 매우 독특한 성질을 지니는 고분자로서 최근 관심이 높아지고 있다. 양친매성 고분자란 소수성 성질을 나타내는 블록과 친수성 성질을 나타내는 블록으로 구성된 고분자를 말한다. 양친매성 고분자는 수용액 내에서 소수성 고분자 블록이 자기 집합체를 이루고 친수성 블록이 물에 용해되는 성질을 가지고 있기 때문에 수용액에서 균일하게 용해되는 수용성 고분자에 비해 중간적인 상태를 유지하고 있다. 양친매성 고분자는 수용액에 대하여 높은 용해도를 보이는 점에서는 수용성 고분자와 성질이 같지만 독특한 점-탄성을 가지는 등, 수용액 내에서의 거동이 일반적인 수용성 고분자와는 다르다[1]. 이러한 독특한 성질은 소수성 블록이 분자 간 또는 분자 내 소수성 결합을 이루면서 수용액내에서 미세영역을 형성하고, 이 미세영역을 친수성 블록이 외부로 감싸면서 수용액과 직접 접촉하여 용해도를 높이는 현상을 나타내기 때문이다. 이러한 현상은 일반적인 계면활성제가 수용액 내에서 마이셀을 이루는 원리와 같아서 고분자 마이셀이라고 불리고 있으나, 형성된 미세영역 및 수용성 블록의 거동이, 계면활성제가 이룬 마이셀과는 다르게 CMC(critical micelle concentration), 미세점도(microviscosity) 및 평형상수 등 많은 부분에서 큰 차이점을 보인다. 고분자 자기 집합체의 주된 응용분야는 열역학적 안정성과 모노머 크기의 균일한 구조로의 제조 가능성 때문에 선택적 약물전달체계에 관하여 연구가 이루어지고 있다[2].

양친매성 고분자는 유화제, 상용화제, 분산 안정화제로 사용되고 있으며 대부분이 친수성 부분을 폴리에틸렌옥사이드를 기본 구조로, 소수성 부분을 지방족 폴리에스터, 폴리스타일렌 및 폴리프로필렌옥사이드 등으로 제조된다.

일반적으로 양친매성 고분자는 리빙 중합을 통해서 중합되어지는데 리빙 중합이란 개시반응과 성장 반응만 있고 연쇄이동이나 정지반응이 일어나지 않아서 중합반응 후에도 성장 활성이 오랫동안

유지되는 중합반응계를 말한다. 가장 대표적인 방법은 음이온중합에 의한 방법을 그 예로 들 수 있다. 그러나 이온중합의 경우는 리빙성이 우수한 반면 중합조건이 까다로워 제한된 범위에서만 실용성이 있고 반응계 내의 수분을 철저히 배제하여야하며 이용할 수 있는 단량체의 종류가 매우 제한된다. 라디칼에 의한 리빙 중합방법은 불소 고분자 중합에 이용되는 요오드 이동 중합과 TEMPO(2,2,6,6-tetramethyl-piperidinyl-1-oxyl) 등이 있으며 원자이동 라디칼 중합(ATRP) 등이 있다[2].

원자이동 라디칼 중합에 의해서 분자량과 분자량 분포가 제어된 단독중합체의 합성, 빗살모양 및 별 모양의 그래프트 고분자, 블록공중합체, 경 조성 공중합체 및 덴드리머 또는 하이퍼브랜치 고분자 등 다양한 구조의 고분자 설계가 가능하며, 결사슬이나 고분자 사슬 말단에 작용기를 갖는 고분자 제조가 가능하며 여러 기능성 고분자의 합성이 가능하다. 원자이동 라디칼 중합으로부터 합성되어진 중합체의 말단기는 거대분자 개시제로 사용될 수 있는 할로젠 말단기를 가지고 있으므로 여러 유용한 물리적 특성을 지닌 블록공중합체의 합성에 활용될 수 있다. 이 방법은 하이브리드 선형덴드리틱 블록 공중합체, 하이퍼브랜치드 고분자, 덴드리틱 그래프트 등 특수한 구조의 고분자를 제조하는데도 효과적이다.

한편 하이퍼브랜치드 고분자는 페닐렌, 방향족 에스테르, 지방족 에스테르, 실록산, 아민과 액정으로 이루어진 고분자가 주로 합성되었는데 최근에는 self-condensing vinyl polymerization (SCVP) 방법에 의한 기능성기를 가진 단량체로 확장되었다[3].

3. 유변학적 조절제

점증제는 화장품의 물리적 안정성을 개선하기 위해서 또는 제품을 인체에 적용할 때 적용성을 개선하기 위해서 사용된다. 예를 들면 점증제는 제품에 단단함, 매끄러움, 또는 부드러운 감촉 등을 부여하여 제품의 심미적 가치를 배가시킬 수 있다. 점증제는 카제인, 알긴산, 구아검, 잔탄검 등의 천연물질과 반합성의 카복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 하이드록시에틸셀룰로오스 및 하이드록시프로필 셀룰로오스 등이 있다. 합성 고분자는 카르복시비닐폴리머 또는 폴리아크릴 폴리

며 등이 대표적이다.

회합성(associative) 고분자는 계면활성제와 같이 고분자내에 친유성 그룹을 가지고 있어 친유 그룹이 회합을 하며 물에 용해성이 있는 고분자를 말한다. 대부분의 친유성 그룹은 탄소 수가 4에서 30개 정도의 알킬 그룹이 대부분이다. 상업적인 회합성 점증제는 세 가지 형태로 나눌 수 있으며 친유성을 갖도록 구성된 비이온성의 하이드록시에틸 셀룰로오스(hydrophobically-modified hydroxyethyl cellulose, HMHEC), 친유성을 갖도록 구성된 비이온성의 에톡시레이티드 우레탄(hydrophobically-modified ethoxylated urethane, HEUR)과 아미노프러스트 공중합체(hydrophobically-modified aminoplast technology, HEAT) 그리고 친유성을 갖도록 변형된 알카리 팽윤성의 음이온성 에멀전 고분자(hydrophobically-modified alkali-swellaible emulsion polymer, HASE)의 세 가지 형태가 있다.

3.1. 친유성을 갖도록 변형된 하이드록시에틸 셀룰로오스(HMHEC)

물에 용해성인 셀룰로오스 유도체의 하이드록실기에 친유기를 치환하여 제조하는데, 대표적인 물질로 세틸 하이드록시에틸셀룰로오스가 있으며 화장품 안정화제 및 점증제로서 널리 사용되고 있다. HMHEC는 두 단계 반응으로 제조된다. 우선은 표준 반응으로 알카리-셀룰로오스와 에틸렌 옥사이드의 반응으로 HEC를 생산한다. 두 번째 단계로는 세틸기를 치환하는 반응이다, 이렇게 제조된 HMHEC는 Natrosol™ Plus 330 CS 또는 PolySurf™ 67 CS로 판매된다. HMHEC는 사슬의 엉킴과 수소결합에 뿐만 아니라 친유성 결합으로 수용액의 점도를 상승시키는 회합성 증점제이다. 수용액에서 친유성기는 오일, 안료 등의 친유성 물질과 작용하여 효과적인 3차원 구조를 형성한다. 친유성 부분은 pseudoplastic shear thinning 거동과 내염성 및 넓은 pH 영역에서 장기간 안정성을 보인다. 또한 HMHEC는 고분자 보조 유화제로 사용되어 O/W 에멀전을 안정화시킬 수 있으며 피부 자극성을 저감할 수도 있다.

3.2. 친유성을 갖도록 변형된 에톡시레이티드 우레탄(HEUR)과 아미노프러스트 공중합체(HEAT)

일반적으로 이들 물질은 비스-하이드록실폴리

에틸과 이소시아네이트 또는 아미노프라스트를 연결하여 제조한다[4]. 여기서 하이드록시폴리에틸로는 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 또는 폴리부틸렌글리콜 등의 폴리알킬렌글리콜을 사용하며 분자량은 200~20,000 정도이다. 알킬 이소시아네이트나 아미노프라스트는 친수성 체인에 첨가하는 친유성 부분으로 사용된다. 이들 고분자는 블록, 빗살, 또는 스타 모양의 구조를 갖는다.

HEUR은 Aculyn™ 44 또는 46으로 판매되고 있으며 AHA(a-hydroxy acid)나 벤조일 퍼옥사이드를 포함한 에멀전 제품 등에 사용이 유력하다. HEAT는 OPTIFLO™ L100으로 판매되며 높은 뉴턴 거동을 보인다.

3.3. 친유성을 갖도록 구성된 알카리 용해성의 에멀전 고분자(HASE)

HASE 고분자는 유화 공중합체로서 제조된다 [5]. 아크릴릭 카복시레이트 에멀전 고분자는 물에 불용성인 콜로이드 분산체이지만 pH가 5.5 이상, 최대 12 정도까지 되면 물에 용해성이 생기고 점성 작용을 할 수 있게 된다. 대표적인 HASE 고분자는 말레익산, 에틸아크릴레이트와 같은 아크릴레이트 그리고 C₈-C₃₀ 정도의 알콕시레이트된 긴 체인의 아크릴 에스테르의 삼량체 고분자이다. 이들은 분자량이 50,000에서 500,000 달톤의 고분자로서 INCI 이름으로는 아크릴레이트 공중합체로 표기된다. 이들은 아크릴레이트/스테아레스-20-메타크릴레이트 공중합체, 아크릴레이트/베네스-25-메타크릴레이트 공중합체, 폴리아크릴레이트-X, 또는 아크릴레이트 크로스폴리머-X 등이 있다. 여기서 X는 상수 이다 [6]. HASE 고분자는 낮은 pH에서는 에멀전 고분자 형태로 공급되지만 pH가 최소 5.5 이상이 되면 이들 라텍스 입자는 팽윤되고 폴리아크릴레이트 체인은 중화되어 고분자 전해질이 되어 물에 녹게 된다. 이때 고분자 전해질 사이에 친유성 회합을 통해 분자 간 네트워크가 형성되게 되고 점성을 나타낸다.

HASE 점증제는 인체 용품에서 다양한 유변학적 물성을 조절하는데 유용하다. 우선 20 % 미만에서는 실온에서 용해되어 사용이 가능하다. 최종제품에서 멍치거나 분산 불량으로 형성되는 Figure 1의 피시아이 현상을 피하기 위하여 특별한 분산 장치를 요구하는 파우더 제품과 비교하여 쉽게 실온에서 작업이 가능하다. 둘째, 회합성

점증제는 전해질에 대한 안정성이 우수하다. 셋째, 회합성 점증제는 친수성 입자 및 계면활성제와 혼용하면 서로 작용하여 최종 제품의 점도를 향상시키는 상승작용을 할 수 있다. 넷째, 일정한 항복값을 가지기 때문에 처방 내에서 입자를 안정하게 유지할 수 있으며 제품에 적용하면 쉽게 흐르는 shear-thinning 효과를 나타낸다. 다섯째, 이들 점증제는 pH 5.5~12.0 정도의 넓은 범위에서 효과적이며 회합성 점증제의 pH는 2.5~3.5이다. 여섯째 아크릴레이트/베네네스-25-메틸아크릴레이트 공중합체는 과산화물을 처방하는데 있어 적절한 점증 효과를 발휘한다. 마지막으로 천연 점증제와는 달리 이들 회합성고분자는 효소나 미생물 등에 의한 분해 가능성에 대한 저항성이 크다.



Fish-eye effect (dewetting)

Fig. 1. Fish-eye effect.

계면활성제와 회합성고분자의 적절한 혼합은 제품의 점도를 조절하는데 효과적이다[7-9]. 비이온계면활성제의 경우 점증효과는 보통 계면활성제계의 HLB가 12이하에서 효과적이다. 그러나 코-마이셀화를 위해 여러 계면활성제를 사용할 때에는 마이셀이 고분자들 사이의 친유성 회합을 파괴하여 점도의 급격한 저하를 초래할 수 있어 유의해야한다.

대표적인 화장품의 제형의 경우 혼합계면활성제와 회합성고분자를 사용하는데 유효성분과 작용을 고려하여 점도를 유지하고 각종 유효성분의 침전 또는 염색을 방지하기 위해서는 Table 1과 같이 적절한 농도의 점증제의 사용이 요구된다.

HASE 점증제의 경우, 친수성을 나타내는 고분자의 주요한 골격은 점증 효과에 영향을 주기보다는 수상 용해성에 기여하고 점증효과는 고분자의 친유부에 기인된다고 할 수 있다[10]. 이들 친유부의 회합은 수용액상에서 고분자의 동적 상호작용이다. 이들 친유성 부분의 회합 지속 시간은 회합상태에서의 친유부의 화학적 포텐셜 에너지와 입체 요소(steric factor)에 기인한다. 친유부의 화학적 퍼텐셜은 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다 [11]:

$$D_m = 2RT - [(V_s + V_p)/2](d_s - d_p)^2 x^2 \quad (1)$$

Table 1. Concentration of Thickeners for Formulations

Product	Active ingredient	Concentration of thicker(wt.%)
Dandruff shampoo	Zinc pyrithione	2
Astringent	Zinc phenol	2
Suncream	Zinc oxide	2
Depilatory	Salts of thioglycolic acid	2
Shampoo	Sodium salts/surfactants (such as cocamidopropyl betaine, sodium lauryl sulfate and polyquaterium-10)	5~10
Facial make-up	Pigments (such as clay, silica, calcium carbonate, titanium dioxide and zinc oxide)	1
Hand cream	Various oils	2
Acidic cream	Cationic surfactants, mild organic acids (such as lactic acid, citric acid, glycolic acid and fruit acids)	1~2

여기서 R은 기체상수, T는 절대온도, V_s 와 V_p 는 각각 용매와 친유부의 몰 부피이며 d_s 와 d_p 는 각각 용매와 친유부의 용해도 계수, x 는 친유부의 부피 분율이다. Dm 값이 음의 값을 가질수록 회합 형성의 경향이 강해지고 따라서 강한 친유성 회합체를 유지하게 된다. 몰 부피는 알킬 사슬에 대해 직선적인 관계를 가지며 따라서 강한 회합체는 용매(물)와 친유부의 몰 부피의 차이와 용해도 계수의 차이가 클 경우에 해당된다. 화학 퍼텐셜이 양의 값을 가지면 친유부의 회합은 기대할 수 없게 된다. 따라서 적절한 점도를 유지하는데 필요한 친유부의 몰 부피가 증가하거나 용해도 계수가 감소하게 되면 점증의 효율은 커지게 된다[10]. 다양한 n-알킬 HASE 고분자에서 농도가 10 gL^{-1} 정도이면 친유부의 크기가 커짐에 따라 점진적인 점도의 증가를 구현할 수 있다[10]. 이때 n-알킬기를 제외하고 친유부의 크기 차이는 큰 질적인 차이는 보이지 않고 저장 탄성율(G')의 크기는 손실 탄성율(G'')의 크기를 초과하기 시작한다. 모든 고분자의 G' 값과 c^n (친유부의 크기)의 관계는 거듭제곱 법칙(power law)에 따른다[11].

광산란 연구에 의하면 친유부의 친유성은 네트워킹이 형성된 집합체의 확산계수에 크게 영향을 주며 친유부의 탄소 수가 증가하면 집합체의 확산 계수는 감소한다[12]. 따라서 크고, 별기한 친유부를 갖는 고분자가 점도 상승에 효과적이다. 이때 친수부는 보통 적절한 친수성 간격을 가진 폴리옥시에틸렌으로 구성되게 된다[13].

친유부의 서로 다른 회합 형태는 고분자의 세 가지 농도 영역에서 논의하게 되는데 농도가 낮은 경우는 고분자는 격리되어 존재하여 친유부는 친유부 내에서 분자 간 결합을 하게 된다[14]. 중간 정도의 농도에서는 고분자의 농도가 증가함에 따라 점도의 급격한 상승과 탄성계수의 증가를 가져온다. 농도의 증가에 의해 고분자 사슬의 중첩이 일어나고 분자내의 결합은 분자 간 결합으로 전환되게 된다. 고분자의 농도가 더욱 증가하면 친유부의 분자 간 결합이 더욱 강해져 고분자 농도에 따른 점도 증가 효과는 떨어지게 된다. 효과적인 점도를 구현하게 위한 적절한 고분자의 농도가 필수적이다.

HASE 고분자는 수용액상에서 점도 조절제로서는 사용이 제한적인데 이는 낮은 농도(1 % 미만)에서는 점도 효과가 낮고 고농도는 비경제적인 측면이 있으며 높은 농도의 HASE 고분자는

제조할 때 높은 점도로 인하여 제조하기가 어렵기 때문이다. 결과적으로 HASE 고분자를 사용할 때는 보조 점증제의 사용이 요구되는데 예를 들면 계면활성제의 농도를 증가시키거나, 마크로 모노머 유래의 회합체 점증제를 보조 점증제로 사용하거나, 멀티와 모노 친유부를 가진 물질의 첨가 또는 싸이크로텍스트린으로 친유부의 고분자와 복합화 작용으로 HASE 고분자의 점도를 낮추는 방법 등이 사용된다. 그러나 신규 고분자인 반 친유성 그룹으로 하이드록시아크릴레이트를 가진 아크릴레이트 공중합체는 계면활성제계에는 반대의 현상을 보이기도 한다. 알칼리로 중화시킬 때 초기에는 즉 pH가 6에서 6.5 정도까지는 점도가 상승한다. 가교결합이 있는 HASE 고분자인 아크릴레이트 크로스 고분자는 중화제의 pH가 감소하면 소위 'back-acid'라고 하는 점도 상승효과를 보이며 pH가 5로 조정된 샴푸에서 pH가 5 가 될 때까지 점도가 상승한다[15].

카복시레이트 타입의 점증제에서 중성 pH에서의 점증효과는 잘 이해되며 점도를 구현할 수 있으나 산성에서의 점증 효과에 대해서는 좀 더 연구가 필요하다. 예를 들면 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산(N-아크로일타우레이트) 또는 그의 염이나 디알킬아크릴아미드와 가교결합으로 형성된 공중합체는 산성에서 끈적임도 없이 점도 상승을 보인다. 또한 N-아크로일타우레이트와 아크릭산과의 공중합체는 일반적인 아크릴산의 고분자와는 달리 낮은 pH에서도 점도의 감소가 없으며 이온에 대해서도 저항성이 크다. 예를 들면 자외선 A 차단제인 1,4-벤젠[디(3-메틸리딘-10-캄파셀폰산)]을 함유하는 제품의 점도를 유지할 수 있다. 암모늄 아크로일타우레이트/비닐피롤리돈 공중합체는 AHA(a-히드록시산)를 함유한 에멀전 제품에서 점증제와 안정화제로 유효하다[16]. 요구수준의 전단 박화(shear thinning) 특성을 갖으며 적절한 항복값을 갖기 위해서는 6백만 이상의 분자량과 20 % 이상의 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰네이트를 갖는 고분자면 가능하다.

N-아크릴로일 타우레이트 빗살 고분자(comb polymer)는 상업적으로 사용되고 있으며 양호한 점증효과, 안정성 향상 효과 및 제형의 투명성을 확보할 수 있다[17].

마이크로겔과 같이 물에서 팽윤되는 고분자는 온도와 계면활성제의 선택으로 w/o 마이크로에멀전이나 입경을 나노미터 수준으로 조절할 수

있는 미세 에멀전을 제조하는 방법으로 역상 에멀전 중합에 의해 제조할 수 있다. 디메틸아크릴아마이드와 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산으로 제조한 공중합체가 전형적인 예이다.

회합성 고분자의 발전은 양이온 또는 양쪽성 접중체에 친유부를 도입한 경우다[18]. 이들 공중합체는 디알릴디메틸-암모늄 클로라이드와 메타아크릴아미도프로필트리메틸암모늄 클로라이드로부터 선택된 양이온성 모노머를 가지고 있다. 양이온성 공중합체는 아크릴아마이드/디아릴디메틸암모늄 클로라이드 코폴리 또는 아크릴아마이드/디아릴디메틸암모늄 클로라이드/아크릴산 삼량체 등이다. 이들 공중합체는 양이온성을 띠는 낮은 pH의 제형에서 좋은 상용성을 보인다.

4. 묻어나지 않는 립스틱

많은 소비자들은 사용이 용이하면서 고르게 입술에 도포되면서도 도포 후에는 잘 묻어나지 않는 립스틱을 요구한다. 이 대립되는 품질 속성을 해결하고자 레브론에서는 1990년에 최초의 묻어나지 않는 립스틱을 도입하였다[19]. 그 이후로 실리콘 레진은 이러한 문제를 해결하기 위해 사용되어오고 있다. 이들 실리콘 레진은 MQ 또는 MT 레진으로 여기서 M, T, 및 Q는 각각 M은 단 기능, T는 세 가지 기능 Q는 네 가지 기능의 실란 관능기를 갖는 고분자를 의미한다. 특히 높은 분자량을 갖는 MQ를 함유한 조성이 유력하다. 립스틱의 최종 처방에서 고분자는 요구 품질에 따라 특히 개선된 품질의 제품에서는 M 단위가 Q 단위의 세배 정도 일 때 가장 좋은 품질을 나타냈다. 그러나 MQ와 MT 레진의 단점은 이들이 극성 용매와는 상용성이 떨어져 수성을 포함하는 처방에서는 사용상의 제약이 있다. 상용성의 개선이나 부드러운 감촉이 요구되면 작은 분자량의 싸이크로실록산을 도입하여 해결할 수 있다. M:Q 또는 M:T의 비율을 조정하여 MQ 또는 MT 레진의 물성을 조절할 수 있다.

최근 메이크업 화장품에서는 필름 형성 고분자를 포함시켜 묻어나지 않음을 달성코자 다양한 시도가 있었다[20]. 이 시도에서 고분자의 물리적 요구 수준은 예를 들면 적용한 고분자 필름이 옷을 때는 500% 정도의 신장되고 주름진 곳에서는 200 % 정도의 수축이 고려되었다. 더욱이 고분자는 오일, 팜 또는 피지에 견뎌야 되고 이는 케

라틴 표면에 립스틱 층을 만들고 그 위에 실리콘 레진과 폴리아마이드-실리콘 공중합체 필름을 적용함으로써 달성되었다. 이 필름은 심지어 여러 세척주기에도 견딜 수 있다고 주장하고 있다.

5. 모발 고정제와 컨디셔닝제

합성 필름 형성 고분자는 1950년대부터 사용되어 왔다. 이들 고분자는 목적에 맞는 견고성을 지녀야 되는데 높은 습도 조건에서도 모발의 형태를 유지해야 되지만 샴푸 사용에 의해 쉽게 제거될 수도 있어야 한다. 일반적으로 랜덤 공중합체는 이와 같은 이율배반적인 성질을 달성해야 하지만 많은 고분자는 습기, 땀, 또는 비 등으로 쉽게 모발 형태가 저해될 수도 있다. 산성의 비닐폴리머, 친유성의 비이온성 비닐 모노머, 두 개의 회합 모노머, 그리고 반 친유성 고분자 등을 포함하는 고정성 고분자를 포함시켜 습기에 강한 고정 상태의 모발을 달성할 수 있다[21]. 예를 들면 폴리아크릴레이트-14와 아크릴레이트/하이드록시 에스터 아크릴레이트 공중합체를 포함하면 요구하는 성질의 제형을 얻을 수 있다. 폴리아크릴레이트-14는 친수성, 반친유성 및 친유성 부분을 모두 포함하고 있으며 이 고분자는 헤어젤과 모발 고정제에 모두 사용할 수 있는 장점을 가지고 있다.

가교 결합의 유도체인 폴리아크릴레이트-2 크로스폴리머는 C1-C4 알킬메타크릴레이트와 메타아크릴산의 가지가 달린 아크릴레이트 공중합체이며 실리콘의 가지 사슬을 가지고 있으며 이것이 친유성 코어로 작용한다[22]. 부드러운 친유성 코어는 불규칙적이지만 골격을 이루는 친수성 부분과 강하게 결합되어 있다. 이 결과로 습도에 강하며 견고한 형상을 유지할 수 있으며 따라서 모발에 적용할 경우 바람에 모발이 날리지 않으며 모발의 광택을 유지할 수 있는 장점이 있다. 수용액상에서 모발의 스타일링 레진의 점도 조절제로 사용될 수 있는 다른 폴리머로는 폴리비닐아마이드와 카복실릭산의 공중합체를 들 수 있으며 여기서 폴리아마이드는 비닐피로리돈, 비닐카프로락탐, N-비닐포름아마이드, N-비닐아세트아마이드 중에서 선택할 수 있으며 카복실산은 메타아크릭산을 사용한다.

스타일링 모발 고정제나 마스크라라 탄성이 있는 특별한 마이크로구조체를 사용할 수 있다. 이

마이크로구조체는 입자 크기가 10~250 nm 정도이며 가교 결합된 실리콘 탄성체를 가지고 있다. 실리콘 탄성체는 디메티콘/비닐 디메티콘 크로스폴리머 또는 폴리(2-에틸헥실 아크릴레이트)나 폴리부틸아크릴레이트리여 이렇게 형성된 고분자는 낮은 전이 온도를 갖는다. 상대적으로 큰 입자 크기를 가지면 접촉성을 제한하지만 모발에서 쉽게 제거되거나 다시 부착될 수도 있다.

5.1. 지속적이면서도 용이하게 스타일 변화가 가능한 고분자

일시적인 모발 스타일링은 모발을 고정시킬 수 있는 고분자와 열에 의해서 가능하다. 그러나 이러한 스타일은 일반적으로 하루 정도 유효하고 한번 세팅되면 변화가 불가능하다. 이런 관점에서 원하면 바꿀 수 있고 오래 지속되는 스타일에 대한 소비자 요구가 증가하고 있다. 이는 폴리실록산/우레아 공중합체를 사용하고 모발에 열을 가함으로써 가능하다. 블록 공중합체는 모발에 잔존하며 적용 후의 내구성이 뛰어나다. 더욱이 이들 고분자는 열가소성으로 다시 열을 가하면 원하는 형태로 모발의 스타일을 변형시킬 수 있다. 이들 고분자는 폴리에스테르와 폴리에스테르 폴리올의 사슬을 확장하거나 폴리에스테르 폴리올 또는 비스-하이드록시알킬실란 또는 알파, 오메가 아미노실리콘과 적절한 디-이소시아네이트를 결합제로 하여 합성할 수 있다. 이들 고분자 조성물을 모발에 도포하고 200 °C 정도의 열을 가하면 모발에 컬링 또는 스트레이트 형태로의 변형이 가능하다.

5.2. 펴낸 모발의 스트레이트화가 가능한 고분자

펴낸 디-설파이드 결합을 절단하고 원하는 형태로 모발을 변형시켜 재결합이 형성되도록 함에 의해서 가능하다. 이 과정은 필수적으로 모발에 손상을 초래하지 않게 된다. 모발 고정 폴리머가 있는 상태에서 모발의 환원은, 폴리머가 환원제에 의해서 침전되기 때문에 모발에 다시 힘을 줄 수 있다. 침전된 폴리머는 환원과 고정되는 동안에 모발의 모양을 유지할 수 있고 따라서 기계적으로 텐셔닝을 할 필요가 적어진다. 더욱이 세팅력은 두 배 이상 향상된다. 이를 위해서는 크로톤산/비닐아세테이트/비닐-t-부틸벤조에이트의 3중 폴리머가 선호된다.

5.3. 모발 컨디셔닝 고분자

청결한 모발 표면은 친유성을 띠지만 계면활성제의 흡착 또는 산화 등에 의해서 친수성으로 변한다. 결과적으로 모발은 본래의 컨디셔닝 성질을 잃어버리게 된다. 일반적으로 손상된 모발의 표면은 양이온성 고분자, 실리콘 또는 지방알코올 등을 함유한 처방으로 처리한다. 이들은 친수성 부분을 모발 표면에 흡착시키고 친유성 부분을 밖으로 하여 전체적으로 모발은 친유성을 띠게 된다. 특히 양이온성 폴리머는 모발을 스트레칭하는 과정에 수반되는 영향을 완화한다. 그러나 원래 점도가 높은 처방에 폴리머를 첨가하게 되면 더욱더 점도가 높아져 모발을 타고 퍼지는 성질이 떨어짐으로 폴리올 또는 양이온성 폴리비닐락탐을 포함한 아미노실리콘을 혼합하게 된다[23]. 이때 선호되는 폴리머는 폴리쿼터늄-55인데 이는 비닐피로리돈, 디메틸아미노프로필 메타크릴레이트 및 메타아크로일-아미노프로필-라우릴디모늄 클로라이드로 만들어진 4급 암모늄의 클로라이드이다.

이들 폴리머는 상업적으로 생산되고 있으며 이중 대표적인 폴리쿼터늄-39는 디아릴디메틸암모늄 클로라이드, 아크릴아마이드 및 아크릴산으로 만들어진 공중합체이다. 3중 공중합체의 경우 각각의 모노머의 비율이 일정하지 않은 단점이 있어 분자량과 조성을 조절하는 모노머 주입 방법에 대한 연구가 진행되었다[24].

디아릴디메틸암모늄 클로라이드와 같은 디아릴아민과 폴리비닐피로리돈과 같은 비닐락탐 모노머의 공중합체는 젖은 상태에서나 마른 상태에서 모두 좋은 컨디셔닝 효과를 주는 필름 형성제로 사용된다.

6. 캡슐레이션과 복합상분리법 기술

복합상분리법(Complex coacervation)을 근간으로 한 two-in-shampoo는 1970년대에 도입되었다. 첫 번째 two-in-shampoo는 음이온 계면활성제와 양이온 하이드록시에틸셀룰로오스인 폴리쿼터늄-10 사이의 복합 상분리에 기초한다. 이들 복합체는 과잉의 계면활성제에 가용화되어 있다가 물로 행구는 동안 희석되어 액상으로 상분리된다. 결국 이와 같은 상분리의 시작은 징크피리치온과 같은 유효성분이나 실리콘과 같은 컨디셔닝제가 모발에 흡착되도록 한다.

양이온성 하이드록시에틸셀룰로오스를 친유성으로 조절하면 좀 더 효과적인 물질이 될 수 있다. 즉 폴리쿼터늄-67은 양이온성 하이드록시에틸셀룰로오스를 친유성을 갖도록 조절한 것이다. 이들 고분자는 고분자화 정도가 4,000에서 60,000 정도의 무수글루코스(anhydroglucose) 단위와 무수글루코스 한 개 고리 당 0.0008에서 0.08 몰 정도 친유성을 부가하였을 때 바디 워시의 오일 흡착이 현저히 개선됨이 보고되고 있다[24].

또한 폴리쿼터늄-67은 양호한 점도로 아연의 침전을 방지할 수 있는 점도를 보인다. 아연은 인체에서 두 번째로 많은 미량 원소로서 금속효소로서 작용하며 인체에서 다양한 생화학적 과정의 촉매로서 작용한다. 아연은 과거 300년 동안 피부의 문제점을 개선하는데 사용되어 왔다. 아연을 함유하는 계면활성제 베이스 제품에서는 적절한 점증제로 점도를 유지해야 하는데 음이온 계면활성제는 금속과 결합하기 때문에 양이온 또는 비이온성 점증제의 사용이 유력하며 폴리쿼터늄-67은 이러한 목적을 달성하는데 적합하다.

구아 하이드록시프로필트리모늄 클로라이드는 양이온성 폴리갈락토만난으로서 30년 이상 헤어 컨디셔닝제로 사용되어 왔는데 음이온 계면활성제 구성체에서 희석-흡착 복합 상분리 기작으로 컨디셔닝 효과를 구현한다. 최근 다른 종류의 양이온성 계피 검(cassia gum)이 특허 출원되었다[25]. 폴리갈락토만난류는 갈락토오스를 측쇄 그룹으로 가진 폴리만난 골격으로 구성되어 있다 [Figure 2]. 구아 검은 펜던트 타입의 갈락토오스 그룹이 두 개의 만난 골격에 하나 건너서 결합된 구조이다. 이들 갈락토오스 그룹은 치환성이 있는 C-6 하이드록시 그룹을 입체적으로 방해하기 때문에 구아 검의 경우 양이온성 물질의 결합이 어렵다. 그러나 계피 검의 경우는 구아 검에 비해서는 방해가 덜 받아 양이온성 물질의 결합이 용이하다. 양이온성 물질이 결합된 계피 검은 샴푸의 컨디셔닝 물질로 사용이 가능하다. 최대 상분리에 의한 흡착은 양이온성 폴리머와 음이온성 계면활성제의 비율이 중요하며 그러나 이 비율이 세정성과 기포성에 가장 적합한 비율은 아니다.

최근 아크릴아마이드와 3급 암모늄 측쇄 사슬을 갖는 모노머와의 결합 물질이 젖은 머리에서의 빗질 효과에서 우수한 컨디셔닝 효과를 가증수 있다는 특허가 등록됐다[26].

컨디셔닝 샴푸는 보통 분산된 실리콘 입자를 가지고 있고 샴푸 중에 이들이 모발에 흡착되어

컨디셔닝 효과를 준다. 만일 흡착된 실리콘이 적절한 샴푸로 제거되지 않으면 모발의 힘이 없어진다. 더욱이 많은 실리콘 입자는 빛을 산란시키기 때문에 보통 샴푸에 펄화제인 불투명화제를 첨가하거나 불투명한 용기에 포장된다. 만약 하이드록시프로필 디스타치포스페이트와 같은 젤라틴화 전분과 폴리쿼터늄-10이 혼합되어 있으면 펄화제의 분산 안정성을 유지할 수 있다[27].

모발에 컨디셔닝 효과를 주는 또 하나의 방법은 계면활성제 혼합물에 양이온 고분자와 그 고분자의 가용성을 함유하는 water-in-water 에멀전으로 모발을 처리하는 것이다[27]. Water-in-water 에멀전은 하나의 상의 고분자의 염과 다른 하나의 상으로부터 고분자를 분리시키는 것이다. 이들 water-in-water 에멀전은 모발에 컨디셔닝 효과를 줄 수 있는 좋은 방법이다.

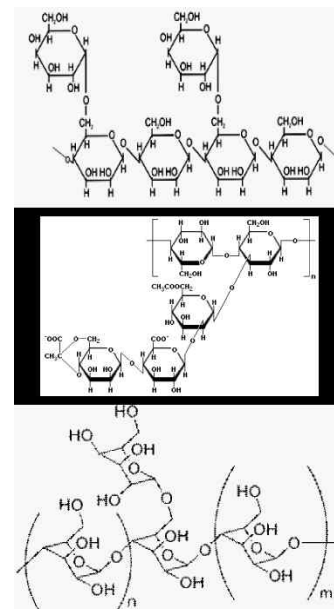


Fig. 2. Galactomannans of guar gum, xanthan, and cassia angustifolia[28].

예를 들면 Water-in-water 에멀전은 단백질과 다당류 바이오폴리머를 낮은 농도에서 수용액으로 제조하면 균일한 용액이 된다. 이때 단백질과 다당류는 서로 무작위로 존재하게 된다. 그러나 두 고분자가 높은 농도로 섞이게 되면 고분자 감소(depletion) 인력이 존재하게 되고 두 개의 상은 서로 분리 되게 된다. 이때 하나의 상에는 단백질의 농도가 높으며 다른 상은 다당류의 농도

가 높게 된다. 두 상은 점도를 포함한 각자의 성질을 보유하게 된다. 이러한 고분자 수용액은 서로 섞이는 영역과 그렇지 않은 영역을 보유하게 된다. 이 수용액을 적절히 혼합하게 되면 water-in-water 에멀전을 형성하게 된다. Figure 3에서와 같이 두 종류의 고분자가 존재할 때 각각 고분자의 농도에 따라 서로 다른 상이 존재하게 된다.

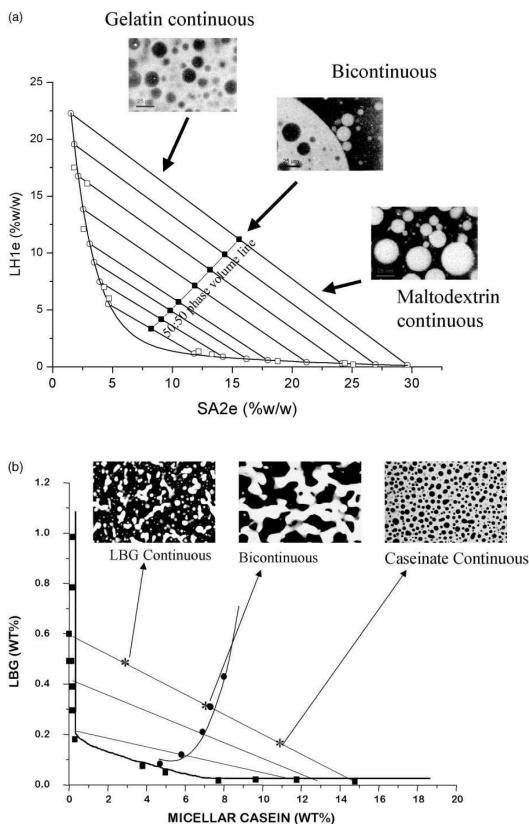


Fig. 3. Typical diagrams: (a) mixtures of gelatin/maltodextrin and (b) locust bean gum/caseinate. Examples of the structures observed are shown in the insets. Squares are experimentally determined phase boundaries and circles are fitted binodal (in insets, light phase is protein rich, taken from ref. 29).

6.1. 피부 전달 개선을 위한 사이크로덱스트린

사이크로덱스트린은 α-(1,4) 결합으로 D-(+)-글루코피라노스의 단위로 만들어진 환상의 다당

류이다. 보통의 사이크로덱스트린 링은 여섯 개의 단위(α-사이크로덱스트린), 일곱 개 단위(β-사이크로덱스트린), 여덟 개 단위(γ-사이크로덱스트린)로 구성되어 있다. 이들 링 구조는 친유성의 기공을 가지며 다른 분자들을 포접할 수 있다. 예를 들면 향 또는 약물 성분 등이다. 첫 번째 하이드록시 그룹은 안쪽에 위치하고 있고 두 번째는 바깥쪽에 있다. 사이크로덱스트린은 약리적으로 문제가 있는 약물의 전달에 유용하다. 예를 들면 용해성이 낮은 약물 또는 활성과 비활성의 약물이 평형에 있을 때, 과량 복용하면 독성이 있을 때 유용하게 사용할 수 있다. 이들 유효성분이 사이크로덱스트린에 포접되면 유효성분의 물리적, 화학적 또는 생리적 작용의 변화를 일으킬 수 있어 타겟 지향 유효성분 전달이 가능하다. 예를 들면 Cho 등의 화장품용 미백제인 LG 106W의 포접하여 용해도를 향상시켜 경피 흡수 문제를 해결한 사례를 들 수 있다[30].

유효성분과 고분자의 접합(conjugate)에 의한 활용은 전달 문제를 해결하는 하나의 수단으로 사용할 수 있다. 폴리하이드록시프로필메타아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜, 폴리(L-글루타민산) 등이 사용되고 있다. 이들 접근 방법은 사이크로덱스트린을 폴리비닐알코올 또는 셀룰로오스에 공유 결합적으로 결합 시키거나 비닐아세테이트 또는 메틸메타아크릴레이트와 공중합하여 상보적으로 활용할 수 있다.

6.2. 캡슐레이션

캡슐레이션은 보관 중에 다른 성분들과의 반응 등에 의해서 안정성을 잃기 쉬운 물질의 안정성 향상을 위한 방법이다. 캡슐레이션은 또한 pH, 열, 산화 및 빛 등에 의한 구성 성분을 보호하는데 유용한 방법이다. 자외선차단제, 미백제, 보습제, 유연제, 향료 또는 오일 등을 보호하는데 이용될 수 있으며 미세 캡슐레이션은 피부를 통한 유효물질의 전달 수단으로도 사용될 수 있다.

pH에 따른 용해도 차이를 이용하여 오일을 캡슐레이션할 수 있다. 예를 들면 에틸렌/말레익 무수물 공중합체로 제조된 알카리 금속염은 높은 pH에서는 용액에 가용성이지만 낮은 pH 영역에서는 불용성이 된다. 높은 pH의 에틸렌/말레익 무수물 수용액에 오일을 분산시키고 pH를 5-8 정도로 낮추면 폴리머가 침전되면서 분산된 오일을 코팅하게 되어 오일을 내포한 미세 캡슐레이션이 가능하다[31].

양이온성과 음이온성 전해질의 상호작용으로 복합 상 분리에 의해서 캡슐레이션이 가능하다. 간단한 상 분리는 냄새를 마스킹하기 위한 목적으로 사용될 수 있는데 사이크로헥산에서 에틸셀룰로오스 용액에 폴리에틸렌과 같은 폴리머를 첨가하면 된다[32].

폴리카프로락탐 올리고머는 물과 섞어버터에 용해성이 없다. 그러나 가열을 하게 되면 10 wt%까지는 시어버터에 용해성이 생기는데 이를 이용하여 나노캡슐을 제조할 수 있다. 즉 시어버터, 물 및 폴리카프로락탐 올리고머를 80°C까지 가열한 후 유화하여 분산상을 제조한 후 20°C로 냉각하면 오일-물 계면에서 상분리가 일어나 나노 캡슐레이션 입자가 생성 된다[33].

6.3. 향료 전달시스템

인체용품에서 향은 구성성분 중에서 단가가 높은 원료이며 서서히 방출되어 지속성이 유지되어야 한다. 또한 향의 구성 성분에 따라 시차를 두고 방출된다면 처방하는 사람 입장에서는 매우 유리한 수단을 확보하게 된다. 예를 들면 신선한 향취는 top-note나 middle-note에서 발산되고 따라서 세정과정에서 쉽게 세정되어 원래의 목적을 달성하기 어려운 경우에 입자에 선택적으로 top-note를 흡착시켜 지속성을 유지할 수 있는 방법이 제안되었다[34]. 이는 선택적으로 흡착 및 탈착이 가능한 입자에 향의 top-note나 middle-note를 흡착시켜 세정 후에도 잔존량을 증가시켜 목적을 달성할 수 있다. 이들 양이온성 고분자로 제조된 입자는 분자량 200 미만의 향을 포집할 수 있다. Kovats Index system을 이용하여 흡착 또는 탈착된 물질을 정확히 평가할 수 있으며 예를 들면 헤드 스페이스 방법을 이용하여 섬유 등에 흡착된 향기 성분을 평가하는 방법 등이다. 양이온성 고분자로는 디메틸아미노알킬아크릴레이트, 비닐피롤리돈, 비닐이마다졸, 디에틸아미노 그룹을 보유한 비닐에텔, 비닐피리딘, 알킬아마이드 그리고 디알킬아미노알킬아마이드 등이다. 공중합체의 예로는 에틸렌글리콜 디메틸아크릴레이트와 교차 결합된 디메틸아미노에틸메타크릴레이트와 메타크릴레이트 등이다.

7. 이온토포레시스를 위한 덴드리머 젤

이온토포레시스는 전위차를 이용하여 피부를

통하여 약물을 전달하는 수단이다. 이때 약물은 주로 겔 형태의 매체에 첨가하여 적용하게 된다. 덴드리머 겔은 여기서 추천할 만한 매체이며 덴드리머는 그 어원에서와 같이 나무 형태를 가지며 좀 더 정확히는 많은 가지를 갖는 고분자이다. 합성은 여러 단계를 순차적으로 진행시켜 제조된다. 이 수지상 고분자는 Figure 4와 같은 형상을 보이며 Kim 등에 의해 처음 발표 되었다 [35].

양친매성 수지상 고분자는 자기 집합체를 형성하여 마이셀이 형성된다[76]. 물에서 한쪽 방향의 수지상 고분자의 용해도는 친유성의 알킬기의 길이가 증가하면 현격하게 감소하는데 예를 들면 $n = 6$ 이면 13.0mmolL^{-1} , $n = 8$ 이면 1.4mmolL^{-1} 이고 $n = 9$ 이면 0.17mmolL^{-1} 이 된다. Cmc 이상에서 이 양친매성 수지상 고분자는 친유기들의 회합으로 겔을 형성하게 되는데 일반적인 고분자 겔보다 일정한 기공 크기를 갖는 것으로 알려져 있다. 따라서 이온토포레시스를 통한 약물 전달의 기제로 사용이 기대된다고 할 수 있겠다.

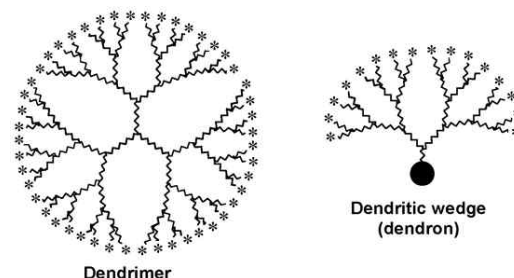


Fig. 4. Schematic drawing of a dendrimer and a dendron.



Fig. 5. Estee Lauder's Hydra Complete Multi-Level moisture eye gel cream[36].

화장품에 직접적인 응용으로는 Figure 5와 같이 에스티로더에서 출시된 아이젤을 들 수 있는데 수지상 고분자를 이용하여 지속적으로 눈가에 수분을 공급할 수 있다는 마케팅 소구점을 가지고 있다.

8. 고분자 항균제

작은 분자량의 방부제는 특히 유럽에서는 부정적인 관심의 대상이 되고 있다. 반면에 고분자성 항균제 등은 피부에 적용할 때 피부 침투 등의 가능성이 적어 제품 내에서 방부제로서의 사용 가능성이 활발히 연구되고 있다.

항균제로서 하나의 응용 사례는 은을 가교결합성의 하이드로겔과 결합하여 수용성의 고분자 항균 시스템을 제조하여 다양한 화장품 및 인체용품에 응용한 것이다[37]. 또 다른 예로는 키토산은 쉽게 3-트리메틸암모늄-2-하이드록시프로필-N-키토산(CHI-Q188)으로 전환된다. N-카르복시-메틸 키토산은 N',N'-디메틸암모니오포로필 카바모일 유도체로 전환할 수 있고 양이온화 과정을 거쳐 키토산 아미노아마이드 4급 물질을 제조할 수 있다. 이렇게 제조된 물질은 키토산 항균제보다 대장균, 포도상 구균, 녹농균 등에 10배 정도의 높은 효과를 보였다[38].

폴리에틸렌이민 고분자도 항균제로 사용되며 그람 양성균의 병원균, 그람 음성 박테리아, 효모 및 곰팡이, 그리고 피부 플로라 세균 등에 광범위하게 효과가 있음을 보고하고 있다[39]. 공중합체와 광범위한 항균 효과를 가지고 있는 폴리에틸렌이민 유도체는 접촉 시 항균 효과를 발휘하는데 이는 아마도 거대 분자인 점을 고려하면 미생물의 피부 침투를 저해하는 것으로 생각된다[40].

고분자 항균제는 효모균에도 효과를 보이는데 폴리메틸메타크릴레이트-co-비닐벤조일클로라이드나 폴리클로로에틸비닐에틸-co-비닐벤조일클로라이드는 *Candida albicans*나 *Candida tropicalis*에 효력을 나타낸다.

비듬과 관련한 기술은 항균제인 쇼둠 또는 징크 피리티온과 함께 친유성을 가지도록 개조된 4급암모늄 셀룰로오스에틸 등과 같은 양이온성 고분자를 혼용하는 기술이다[41]. 이 양이온성 고분자는 일반적인 시스템에서 보다 적은 농도에서도 효과적인 항균 효과를 보인다.

9. 결론

오늘날 수많은 고분자가 인체용품에 사용되고 있다. 많은 경우 이들 고분자는 요구되는 속성을 피부나 모발에 부여하고 있으며 이들 고분자 기술이 유효성분의 전달 시스템 개발의 초석이 되었다. 본 논문에서는 화장품에서의 고분자의 최근 이용 사례를 다루었다. 리빙 자유 라디칼 고분자 중합의 출현은 수많은 블록 또는 크라프트 공중합체의 합성을 가능하게 하였고 화장품 처방자들에게 상반되는 품질 속성의 실현을 달성하게 하였고 제품의 혼화성을 개선할 수 있게 하였다. 자극 감응성 고분자의 출현은 모발 화장품의 품질을 획기적으로 개선하였다. 지속성과 내수성이 강화된 자외선 차단 제품, BB 크림, 묻어나지 않는 립스틱을 출현시켜 화장품 시장을 지속 성장이 가능한 산업으로 변화시키는데 일조하였다. 고분자의 분자 구조, 분자량 및 다분산성의 정교한 조절은 제품에서의 점도 조절을 좀 더 세밀하게 할 수 있도록 하였다. 부분적으로 친유성인 모노머를 고분자 중심축에 도입하여 제조한 회합성 고분자의 구조와 물성의 관계가 밝혀지고 있으며 필름 형성 기능을 보유한 고분자의 사용으로 모발 고정제의 내구성을 향상시켰다. 이들 고분자는 열가소성의 엘라스토머를 도입으로 개발이 가능해졌다. 향, 색상 또는 비듬 방지제를 효과적으로 모발과 두피에 적용하는 two-in-one 샴푸는 복잡한 코아세르베이트를 도입하여 목적을 달성할 수 있으며 고분자 방부제의 출현은 피부 자극을 최소화한 다양한 제품 개발에 기여할 것으로 생각된다.

REFERENCES

1. L. S. K. Dassanayake, D. R. Kodali, and S. Ueno, Formation of oleogels based on edible lipid materials, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **16**, 432 (2011).
2. S. Angot, D. Taton, and Y. Gnanou, Amphiphilic stars and dendrimer-like architectures based on poly(ethylene oxide) and polystyrene, *Macromolecules*, **23**, 5418 (2000).
3. I. Ere, I. Cianga, E. Serhatli, and Y. Yagci, Synthesis of block copolymers by

- combination of photo-induced and atom transfer radical polymerization routes, *Eur. Polym. J.*, **38**, 1409 (2002).
4. U. S. Patent 4,079,028 (1978).
 5. U. S. Patent 4,384,096 (1983).
 6. U. S. Patent 0155637 A1 (2007).
 7. M. Hulden, *Colloids Surf., A*, **82**, 263 (1996).
 8. C. E. Jones, A Study of the Interaction of Hydrophobically-Modified polyols with surfactants, *Proceedings of the 4th World Surfactants Congress, CESIO*, Barcelona, 439 (1996).
 9. P. Reeve, Tailoring the properties of polymeric rheology modifiers, *Proceedings of International Federation of Society of Cosmetic Chemists, IFSCC Conference*, Budapest, (1997).
 10. U. S. Patent 5,292,843 (1994).
 11. U. S. Patent 4,426,485 (1984)
 12. S. Dai, K. C. Tam, and R. D. Jenkins, Dynamic light scattering of semi-dilute hydrophobically modified alkali-soluble emulsion solutions with varying length of hydrophobic alkyl chains, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 2312 (2002).
 13. S. Dai, K. C. Tam, and R. D. Jenkins, Dynamic light scattering of semidilute hydrophobically modified alkali-soluble emulsion solutions with different lengths of poly(ethylene oxide) spacer chain, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **43**, 3288 (2005).
 14. A. A. Abdala, W. Wu, K. R. Olesen, R. D. Jenkins, A. E. Tonelli, and S. A. Khan, Solution rheology of hydrophobically modified associative polymers: effects of backbone composition and hydrophobe concentration *J. Rheol.*, **48**, 979 (2004).
 15. U. S. Patent 7,217,752 (2007).
 16. U. S. Patent 6,986,895 (2006).
 17. U. S. Patent Application 0231354 (2007).
 18. U. S. Patent 7,288,476 (2007).
 19. U. S. Patent 5,505,937 (1996).
 20. U. S. Patent Application 0081261 (2009).
 21. U. S. Patent Application 0197704 (2007).
 22. U. S. Patent 7,279,153 (2007).
 23. U. S. Patent Application 0190015 (2007).
 24. U. S. Patent Application 0031362 A1 (2007).
 25. U. S. Patent 7,262,157 (2007).
 26. U. S. Patent Application 0207109 (2007).
 27. U. S. Patent 7,279,449 (2007).
 28. O. P. Nautiyal, Hydrocolloids, Modified Hydrocolloids as Food Recipes and Formulating Agents. *J Food Process Technol.*, **2**, 111(2011).
 29. I. T. Norton and W. J. Frith, Microstructure design in mixed biopolymer composites, *Food Hydrocolloids*, **15**, 543 (2001).
 30. S. H. Jeong, C. G. Lee, W. G. Cho, and S. H. Kang, Improvement in availability and stability of LG 106W by inclusion with β -cyclodextrin and its derivatives, *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea*, **25**(1), 120 (1999).
 31. U. S. Patent 4,124,526 (1978).
 32. U.S. Patent 6,451,345 (2002).
 33. U. S. Patent Application 0047226 (2009).
 34. U. S. Patent Application 0057021 (2008).
 35. Y. H. Kim and O. W. Webster, Hyperbranched polyphenylenes, *Polym. Prepr.*, **29**, 310 (1988).
 36. V. Kanga, Current trends for delivering actives to skin, *HAPPI*, **1**, 10 (2005).
 37. U. S. Patent Application 0062854 (2006).
 38. U. S. Patent 6,306,835 (1998).
 39. World Patent Application 085552 (2007).
 40. U. S. Patent Application 0231291 (2007).
 41. World Patent Application 050700 (2007).