

# 유무기 하이브리드화 자외선 차단제의 합성 및 특성

조석형<sup>1</sup>, 김영준<sup>2</sup>, 이병우<sup>2</sup>, 조재철<sup>3</sup>, 모상현<sup>4</sup>  
<sup>1</sup>해진대학교 소방안전관리과, <sup>2</sup>청운대학교 화장품과학과,  
<sup>3</sup>혜진대학교 호텔조리외식계열, <sup>4</sup>BIO-FD&C(주)

## Synthesis and Characteristics of Organic-Inorganic UV-Protective Agents

Suk-Hyung Cho<sup>1</sup>, Young-Jun Kim<sup>2</sup>, Byung-Woo Lee<sup>2</sup>, Jae-Chul Cho<sup>3</sup>, Sang Hyun Moh<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Dept. of Fire Safty and Management, Hyejeon College

<sup>2</sup>Dept. of Cosmetics Science, Chungwoon University

<sup>3</sup>Dept. of Hotel Culinary Arts & Food Service, Hyejeon College

<sup>4</sup>BIO-FD&C Co. Ltd., 451-7, Nonhyundong, Namdonggu, Incheon 405-849, Republic of Korea

### 요 약

높은 투명성과 우수한 자외선 차단성을 갖는 금속산화물 나노입자와 유기계 자외선 차단제 및 폴리머와의 하이브리드화를 통한 고기능 입자를 합성하기 위하여 산화티탄(TiO<sub>2</sub>)에 유기 자외선차단제를 도입 하였다. 그 결과 UVB영역과 UVA영역을 동시에 차단할 수 있는 유무기 하이브리드화 자외선차단제를 제조하였다.

### 1. 서 론

미국 FDA는 1993년에 OTC의약품 중 자외선 차단제에 대한 최종 모노그래프안을 제안하였는데 여기에는 사용이 가능한 자외선 흡수제 및 배합상한선이 게재되어 있다. 그리고 일본에서도 자외선 차단제에 배합이 가능한 자외선 흡수제는 중별허가기준에 기재되어 있는데 배합량이 10%를 초과하는 경우는 각각 안전성 데이터를 첨부하여 신청하도록 되어 있고 실제로 자외선 흡수제를 개발하기 위해서는 안전성 및 기능성뿐만 아니라 화장품 기재내의 용해성이나 안정성 등도 중요한 요소로 작용한다. 현재 자외선 차단제로 등록되어 있는 것은 대부분 자외선 흡수제인데 벤조 페논계, 계피산계, 살리실산계, PABA(Para-aminobenzoic acid)계 등과 같은 유기화합물 계통이다. 최근 들어 무기화합물계통의 산화티탄과 산화아연이 자외선 흡수·산란제로 등재되었는데 이들은 입경이나 형상의 변화에 따라 산란시키는 파장의 영역이 달라지고 화장품 기재 내에서 물이나 기름에도 잘 녹지 않기 때문에 안정되게 분산시키는 기술이 중요하다.

또한 산화아연(ZnO), 산화티탄(TiO<sub>2</sub>)등은 자외선 차단능이 우수한 이들의 금속산화물은 입자 크기가 100nm이하일 경우 특히 촉매능력이 우수한 물질인 금속산화물 나노입자는 인체에 들어와 악영향을 줄 수 있기 때문에 나노물질의 혁신적인 기능으로 화장품, 의약품, 식품 등에 점차 사용이 확대되는 시점에서 정책결정권자, 규제기관 및 업계단체에서는 과학적 증거를 기반으로 규제에 대한 지침 책정에 돌입하고 있으며 현재는 기준과 규제가 아직 정비되지 않았지만 근시일 내에 이에 대한 각국의 규제에 대한 시책은 적극적으로 이루어 질 것으로 예측된다. 이러한 배경에서 유럽위원회 소비자제품 과학위원회(SCCP, Scientific Committee on Consumer Products)는 화장품용 나노재료의 안전성 평가에 대한 견해를 요청받고, 2007년 12월 18일 이에 대한 대응책을 보고서“(Opinion on Safety of Nanomaterials in Cosmetic Products”(SCCP/1147/07))로 정리하여 발표하였다. SCCP는 보고서에서 현재 자외선 차단제에 사용되고 있는 나노재료(불용성 나노입자)에 대한 이전의 견해들이 수정될 필요가 있으며, 이들에 대한 안전성의 검토가 요구된다고 밝히고 있다. 뿐

만 아니라 100nm이하의 입자는 표면적이 증가하여 분산 상태를 유지하기가 곤란하며 산화아연은 양성 산화물이기 때문에 산성 또는 알칼리성 조건하에서는 수분으로 용출되어 피부 아레르기를 일으키고 산화티탄은 강력한 광촉매이기 때문에 다른 배합물질을 열화시킬 가능성이 크고 금속산화물은 유기화합물에 비해서 촉감이 좋지 않은 경향이 있다.

따라서 본 연구에서는 높은 투명성과 우수한 자외선 차단성을 갖는 금속산화물 나노입자와 유기계 자외선 차단제 및 폴리머와의 하이브리드화를 통한 고기능 입자(100nm이상)를 개발하고 기능성 화장품에 적용하고자 한다. 이는 나노입자에 대한 인체에 대한 안전성을 확보하면서 우수한 자외선 차단성능이 우수하면서 분산성, 저장 안정성이 우수하고 적은 양으로 자외선 흡수능을 대폭 향상시킬 뿐만 아니라, 피부에 대한 촉감도 우수한 자외선 차단제를 개발하였다.

## 2. 실험

### 2.1 재료 및 기구

사용된  $TiO_2$ 는 (주)더마랩에서 구입하였으며 parsol MCX, parsol HS, parsol 1789 등 유기 자외선 차단제는 제를 사용하였다. Z-6011, MTMS, OTEs 등 실란은 다우코닝제를 구입하였으며 기타 염산, 아세트, 에탄올, 초산 등의 시약은 1급 시약을 그대로 사용하였다.

### 2.2 유무기 복합 하이브리드화 자외선차단제의 제조

#### 2.2.1. 나노(15-40nm) $TiO_2$ , ZnO제조(1단계)

황산티타니아를 가수분해하여 수산화티탄을 제조하고 이를 염산중에서 가열 숙성함으로써 나노입자의 루타일형 결정구조를 갖는 산화티탄( $TiO_2$ )입자를 갖는 졸을 얻는다.

#### 2.2.2. $TiO_2$ , ZnO의 집합체 제조(2단계)

앞서 제조한 산화티탄졸을 일정한도에서 교반하면서 규산소다수용액을 첨가하여 숙성시키고 숙성 후 슬러리를 여과하여 수세하고 건조하여 산화티탄에 실리카가 피복된 산화티탄 입자를 얻는다.(실리카 코팅 ZnO도 동일방법), 실리카 피복하면서 에폭시기, 비닐기 또는 아민기를 도입하고 유기자외선 차단제 결합시켜 산화티탄표면에 유기자외선 차단제가 결합된  $TiO_2$ , ZnO의 집합체를 제조하였다.

#### 2.2.3. 실리카 피복 $TiO_2$ , ZnO의 집합체의 고기능화 및 고분자 피복(3단계)

실리카 피복 산화티탄 미립자를 물에 분산시키고 교반하면서 80°C까지 가열하고 여기에 MMA(Methyl methacrylate)등 모노머를 개시제와 함께 첨가하여 중합함으로써 실리카 피복 산화티탄에 고분자가 피복된 자외선 차단제를 얻었다.

### 2.3 유무기 복합 하이브리드화 자외선차단제의 특성 분석

#### 2.3.1. FT-IR 측정

실리카 피복, 유기 자외선차단제의 결합상태, 고분자피복상태를 알아보기 위하여 KBr 디스크법으로 FT-IR(일본분광, FT-3000)을 측정하여 화학구조를 확인한다.

#### 2.3.2. UV/Vis 분광 분석

합성한 유무기 하이브리드 자외선 차단제의 UV/Vis흡수 특성을 측정하기 위하여 에탄올에 50ppm의 농도로 자외선 차단제를 분산시키고 UV영역에서 흡광도를 측정한다.

#### 2.3.3. 자외선 차단성 조사(SPF지수 및 PA지수 측정)

합성한 유무기 하이브리드 자외선 차단제를 일정량 함유한 크림을 조성비율별로 제조한 크림형의 화장품을 제조하고 제조한 화장품 sample을 셀에 도포시키고 Optometrics SPF-290S Analyzer로 SPF 및 PA를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 유무기 복합 하이브리드화 자외선차단제의 제조

아래 그림과 같이 황산티타니아를 가수분해하여 수산화티탄을 제조하고 이를 염산중에서 가열 숙성함으로써 나노입자의 루타일형 결정구조를 갖는 산화티탄( $TiO_2$ )입자를 갖는 졸을 얻었으며 제조한 산화티탄졸을 일정한도에서 교반하면서 규산소다수용액을 첨가하여 숙성시키고 숙성 후 슬러리를 여과하여 수세하고 건조하여 산화티탄에 실리카가 피복된 산화티탄 입자를 얻었다. 산화티탄에 실리카 피복하면서 아민기를 도입하고 유기자외선 차단제 결합시켜 산화티탄표면에 유기자외선 차단제가 결합된  $TiO_2$ , ZnO의 집합체를 제조하였다.

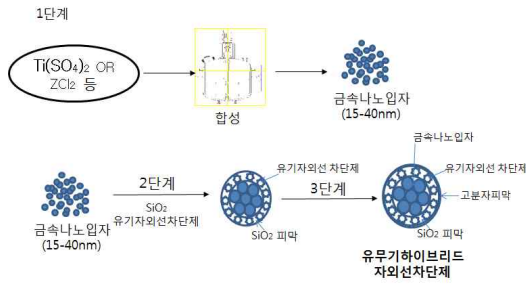
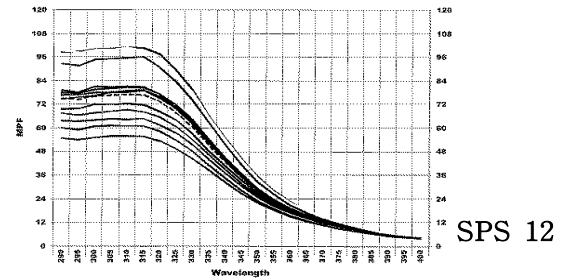
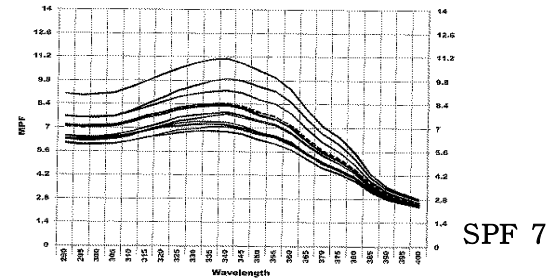
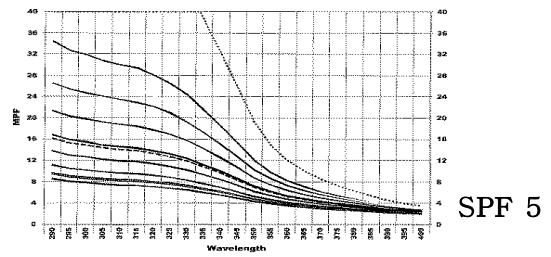


그림 1. 유무기 하이브리드화 자외선 차단제 제조과정

표 1. 유무기 하이브리드 자외선 차단제 합성

샘플명	TiO <sub>2</sub> (g)	MTMS/Z-6011/OTES(g)	MDI/TDI (g)	MCA (g)	HS (g)	1789 (g)
SPF-1	60	70/0/0	0/0	0	0	0
SPF-2	60	15.5/70/4.5	0/0	0	0	0
SPF-3	60	15.5/70/4.5	12/-	0	0	0
SPF-4	60	15.5/70/4.5	0/8	0	0	0
SPF-5	60	15.5/70/4.5	0/0	14	0	0
SPF-6	60	15.5/70/4.5	0/0	0	24.7	0
SPF-7	60	15.5/70/4.5	0/31.34	0	0	56



### 3.2 유무기 복합 하이브리드화 자외선차단제의 자외선 흡수

유무기 하이브리드화 자외선 차단제의 함유량을 10%로 제조한 바세린혼합물을 제조하였을 때 SPF 5는 TiO<sub>2</sub>에 UVB영역을 차단할 수 있는 유기자외선 차단제인 parsol MCX를 합성한 것으로 UVB영역에서 자외선을 차단하는 것을 알 수 있었고 SPF 7은 TiO<sub>2</sub>에 UVA영역을 차단할 수 있는 유기자외선 차단제인 parsol 1789를 합성한 것으로 UVA영역에서 자외선을 차단하는 것을 알 수 있었다. 그러나 순수한 TiO<sub>2</sub>의 자외선차단능 보다는 낮은 자외선 차단능을 나타내었다.

표 1. 유무기 하이브리드 자외선 차단제의 SPF 및 PA 지수

시료명	시험항목	시험결과 (SPF/PA)
SPF1	SPF/PA	3.43/2.67(+)
SPF 2	SPF/PA	25.53/13.83(++++)
SPF 3	SPF/PA	18.52/11.56(++++)
SPF 4	SPF/PA	14.99/8.57(++++)
SPF 5	SPF/PA	12.38/7.07(++)
SPF 6	SPF/PA	2.79/1.99( )
SPF 7	SPF/PA	7.20/6.32(++)
SPF 8	SPF/PA	11.15/7.29(++)
SPF 9	SPF/PA	4.09/3.39(+)
SPF 10	SPF/PA	11.08/7.69(++)
SPF 11	SPF/PA	15.84/9.9(++++)
SPF 12	SPF/PA	57.3/25.9(++++)

