

신규 자외선차단제로서 메톡시신나미도프로필폴리실세스퀴옥산의 *in vitro* SPF 평가 및 화장품에의 적용성에 대한 연구

정택규·김영백*·윤태진**·윤경섭†

(주)사임당화장품 기술연구소, *배재대학교 고분자재료공학과, **경상대학교 의학전문대학원 피부과학교실
(2010년 3월 16일 접수, 2010년 3월 22일 수정, 2010년 3월 23일 채택)

Studies on the *in vitro* SPF Assay and Application of Cosmetic Formulation of Methoxycinnamidopropyl Polysilsesquioxane with a New UV-screening Agent

Taek Kyu Jung, Young Back Kim*, Tae-Jin Yoon**, and Kyung-Sup Yoon†

R&D Center, Saimdang Cosmetics Co., Ltd., Daeheung-dong, Jung-gu, Daejeon 370-802, Korea

*Department of Nano-Polymer Materials, PaiChai University

**Department of Dermatology and Institute of Health Sciences, School of Medicine, Gyeongsang National University

(Received March 16, 2010; Revised March 22, 2010; Accepted March 23, 2010)

요약: 기존의 유기계 자외선차단제는 피부에 대한 자극과 투과 문제, 무기계 자외선차단제는 백탁현상 등 몇 가지 문제점이 알려져 있다. 최근에 보다 효과적인 자외선차단제를 개발하기 위한 연구가 진행되고 있으며, 그 중의 하나가 유기/무기 복합구조의 자외선차단제에 대한 연구이다. 본 연구진은 새로운 자외선차단제인 메톡시신나미도프로필폴리실세스퀴옥산의 제조와 그 효과에 대해 보고한 바 있다. 특별히, 본 연구는 신규 자외선차단제의 화학적 구조에 대한 정성적인 분석과 향상된 자외선차단 효과 및 화장품 제형에 대한 적용성을 평가하였다. 자외선차단제의 구조분석은 TGA, solid state NMR, 원소분석을 이용하여 평가하였으며, 자외선차단지수는 5 wt%를 포함하는 제형을 평가하였을 때, 6.0 정도의 수치를 보였다. 또한, 기존의 유기 및 무기 자외선차단제와 혼합적용 시, 자외선차단효과에 대한 우수한 시너지 효과를 나타내었으며, W/S 유형의 화장품 제형에서 우수한 적용성을 보였다.

Abstract: UV-screening agents have some adverse effects that raise consumers' concern. The organic agents often cause irritation and may penetrate into human body while the inorganic agents raise aesthetic issues because they often turn opaque. Organic agents with high molecular weights and nano-sized inorganic agents have been developed respectively to minimize transdermal intrusion into human body and suppress turning opaque. Recently, we reported preparation of powdery UV-screening agents made of polysilsesquioxane, an organic-inorganic hybrid material. Powders would not penetrate into epidermis and organic-inorganic hybrid nature would suppress the opacity problem. In this study, we continued our research on this powdery polysilsesquioxane UV-screening agent, SESQUV, regarding its chemical composition, its synergic UV-screening effects when mixed with other organic agents, and its applicability in practical formulation. Results showed SESQUV was promising UV-screening agents useful in sunscreen formulation.

Keywords: polysilsesquioxane, SESQUV, methoxycinnamidopropyl polysilsesquioxane, UV screening agent, sun protection factor

† 주 저자 (e-mail: ksyoonjh@hanmail.net)

1. 서 론

자외선은 태양광의 스펙트럼 영역에서 200 ~ 400 nm 파장영역을 갖는 것으로서 피부의 광노화, 세포손상, DNA 손상 등을 유발하는 원인으로 알려져 있다[1]. 이러한 자외선으로부터 피부를 보호하기 위한 자외선차단용 화장품은 화장품 분야에서 큰 비중을 차지하고 있다. 자외선차단용 화장품에서 실질적으로 자외선을 차단하는 기능을 하는 주성분인 자외선차단제는 일반적으로 ethylhexyl methoxycinnamate (EHMC), butyl methoxydibenzoylmethane (BMDM)과 같은 유기계 자외선차단제와 titanium dioxide (TiO₂), zinc oxide (ZnO)와 같은 무기계 자외선차단제로 구분된다.

현재 자외선차단용 화장품에 가장 많이 사용되고 있는 유기계 자외선차단제인 EHMC와 BMDM은 우수한 자외선차단효과를 갖지만 저분자량 물질로서 피부를 통한 흡수를 통해 부작용의 발생 우려가 있는 것으로 알려져 있으며[2,3], 광안정성이 낮은 단점을 갖는 것으로 알려져 있다[4]. 반면에, TiO₂와 ZnO와 같은 무기계 자외선차단제는 우수한 피부안전성을 갖지만 화장품의 사용감을 떨어뜨리고 백탁현상을 일으킬 수 있으며, 광독성을 가지고 있는 것으로 우려되고 있다[5]. 이러한 단점을 보완하기 위하여 유기계 자외선차단제는 bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine (BEMT), 4-methylbenzylidene camphor (MBC)와 같이 500 dalton 이상의 높은 분자량을 가져 피부를 통하여 투과하기 어렵게 고안되었으며, 무기계 자외선차단제의 경우는 입자의 크기를 나노미터 수준으로 낮추어 백탁현상을 일으키는 경향이 현저히 낮아지도록 하고, 다른 물질로 코팅하여 낮은 광독성을 가지도록 제조되고 있다[6,7]. 하지만, 유기계 자외선차단제는 여전히 자극이나 부작용의 우려로 인하여 사용량에 제한을 받고 있으며, 무기계 자외선차단제의 경우에는 나노화에 따른 광독성 증가 및 인체로의 침투 가능성이 새로운 문제점으로 부상하고 있다. 유기계 자외선차단제를 무기입자에 encapsulation하거나, 흡착시키는 방법도 연구되고 있으나, 신규 물질로서의 자외선차단제로서의 의미는 크지 않다고 할 수 있다.

최근 들어 기존의 유기계 및 무기계 자외선차단제의 효과를 유지하면서 단점을 보완할 수 있는 자외선차단제로서 유기-무기 혼성 구조를 갖는 물질에 관심이 높아지고 있다. 실세스퀴옥산은 이러한 유기-무기 혼성구조를 갖는 물질로서 -(SiO_{1.5}R)-의 기본구조를 갖는 물질이며 1950년대에 처음으로 개발되었으나[8], 반응의 조건이나

원하는 형태로의 제조에 어려움으로 인하여 큰 관심을 끌지 못하였다. 하지만, 실세스퀴옥산은 전구체 제조 시에 유기그룹 R기로 다양한 물질을 도입할 수 있다는 점과 sol-gel법에 의한 안정된 가교구조를 갖는 물질로 변환시킬 수 있는 특징을 갖고 있다[9,10]. 본 연구진은 이러한 실세스퀴옥산의 특성을 이용하여 유기그룹 R기로 자외선흡수기능을 갖는 methoxycinnamoyl 그룹을 도입하여 트리알콕시실란 화합물인 trimethoxysilyl-*p*-methoxycinnamide (TMSPMCA) 전구체를 제조하고, 이를 sol-gel법을 이용하여 가교구조를 갖는 폴리실세스퀴옥산 구형 입자, 즉 메톡시신나미도프로필폴리실세스퀴옥산(methoxycinnamidopropyl polysilsesquioxane, SESQUV) 구형 입자를 개발한 바 있다. 본 연구진에서 개발한 SESQUV 입자는 자외선흡수 기능기인 methoxycinnamoyl 그룹의 자외선흡수 영역인 UV-B 영역에서 주된 차단효과를 보이며 물이나 유기용매에 불용성인 안정한 가교 고분자로서 안전성이 우수하고, 실리카 계열의 입자로서 백화현상이 없는 장점을 갖는 것으로 소개된 바 있다[11].

현재 시장에서 판매되고 있는 자외선화장품은 다양한 유기계 자외선차단제 및 무기계 자외선차단제를 자외선차단 주성분으로서 사용되고 있으며, 높은 자외선차단지수(SPF 40 이상)를 갖는 제품들이 주를 이루고 있다. 이러한 높은 자외선차단지수를 갖기 위해서는 단일 물질의 자외선차단제를 사용하여 효과를 나타내기 어렵기 때문에 일반적으로 2 ~ 3가지 이상의 유기계 자외선차단제와 무기계 자외선차단제를 혼용하고 있다. 따라서 자외선차단제에 있어서 타 자외선차단제와의 혼용 시에 적용성이나 시너지 효과 등에 대한 중요성이 부각되고 있다.

본 연구에서는 유기-무기 혼성구조의 자외선차단제, SESQUV 구형 입자의 구조에 대한 정성적 분석과 자외선차단효과의 개선, 다른 유기계 및 무기계 자외선차단제와의 적용성 평가 및 실제 화장품 제형에서의 적용성 평가를 수행하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료 및 기기

유기계 자외선차단제는 EHMC (BSAF, Germany), diethylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoate (DHH) (BSAF, Germany), BEMT (CIBA, Switzerland), MBC (BSAF, Germany)의 화장품 원료 등급을 사용하였으며, 무기계 자외선차단제는 TiO₂ (TiO₂ 3328, Whittaker,

Table 1. Experimental Samples

Samples	Lot. No.	Drying method
SESQUV	SQV-H1210-1	Normal
	SQV-H1210-2	Freeze-drying

Clark & Daniels, Inc., USA)를 사용하였다.

In vitro SPF 평가에 사용된 제제로서 Petrolatum (Vaseline) (Kanto Chemical Co., Inc., Japan)을 사용하였다. 자외선차단제 제조에 사용된 유기 용매는 일반적인 시약 등급을 구입하여 그대로 사용하였으며, 화장품 제형 제조에 사용된 화장품 원료는 일반적인 화장품 원료 등급을 구입하여 그대로 사용하였다.

2.2. 전구체 및 SESQUV의 합성

전구체 TMSPMCA와 자외선차단제 구형 입자, SESQUV는 본 연구진의 다른 보고에서 기술된 바에 따라 제조하였다[12]. 전구체 제조는 기존의 5 L 이하 규모의 반응기에서 대용량화된 20 L 반응기에서 제조하였으며, SESQUV의 합성은 250 L 규모의 대용량 제조 장치에서 제조하였다. 합성된 SESQUV는 24 h 동안 상온에서 숙성시킨 후, 원심분리를 통하여 구형 입자를 회수하고 에탄올로 3회 세척하였다. SESQUV는 건조방법에 따른 자외선차단효과를 비교하기 위하여 첫 번째로, 원심분리를 통하여 페이스트 상태로 얻은 SESQUV를 상온에서 일정한 무게에 도달할 때까지 3일 간 건조시키고 60 °C의 진공 하에서 1일간 건조하는 방법과 두 번째로, 원심분리를 통하여 페이스트 상태로 얻은 SESQUV를 동결한 후, 동결-건조 장치를 이용하여 동결-건조하는 방법을 사용하였다. 제조된 SESQUV를 건조방법에 따라 구분하여 Table 1에 나타내었다.

2.3. SESQUV의 물성분석

제조된 SESQUV의 크기 및 형태는 입도분석기(Microtrac S3000, Microtrac Inc., USA)와 scanning electronic microphotometer, SEM (6700F Cold/Fe-SEM, Jeol,

Co., Japan)을 이용하여 분석하였다. 입도분석은 제조된 입자를 에탄올에 0.01 wt%의 농도로 혼합한 후, 초음파 분쇄기로 20 min간 분산시킨 후, 입도분석기를 이용하여 평가하였다. SESQUV의 휘발분은 적외선 수분 측정기 (Infrared moisture determination balance, FD-240-2, Japan)를 사용하여 105 °C에서 1 g을 3 h 동안 휘발시켜 측정하였으며, 강열잔분 측정은 회화로(JSMF-45T, JS Research, Korea)를 사용하여 화장품원료기준의 강열잔분 측정법으로 측정하였으며, pH 측정은 pH meter (Orion 320, USA)를 사용하여 SESQUV를 2 wt%의 농도로 50% 메탄올 수용액에 분산시킨 용액을 측정하였다. SESQUV의 열적 특성은 thermogravimetric analyzer, TGA (SDT 2960, TA Instruments, USA)를 이용하여 측정하였다.

2.4. SESQUV의 구조분석

제조된 신규 자외선차단제, SESQUV의 구조는 solid state NMR (DSX-300, Bruker, Germany)과 원소분석기(Flash EA 1112 series, Thermo Fisher Scientific Inc., USA)를 이용하여 분석하였다.

2.5. *In vitro* SPF 평가

SESQUV와 다른 유기계 및 무기계 자외선차단제가 단독 및 혼합된 제형에 대한 SPF 평가는 자외선차단화장품의 품질관리를 위한 *in vitro* 시험법(식품의약품안전청고시 제2001-44호)에 준하여 평가하였다. *In vitro* SPF 값은 각각의 제조된 petrolatum base 제형을 2 mg/cm²의 양으로 측정용 테이프(Transpore™, 3M) 표면에 고르게 도포한 후 15 min간 방치하여 건조시킨 후 SPF analyzer (SPF 290S analyzer, The Optometric Group, USA)를 이용하여 측정하였다.

자외선차단 효과의 상대 비교는 제조된 구형 입자와 유기계 자외선차단제인 EHMC 및 무기계 자외선차단제인 TiO₂를 petrolatum base에 각각 1, 5, 10, 20 wt%의 비율로 혼합한 후 밀링과정을 통하여 제조한 시료를

Table 2. Formulation of Test Samples for *in vitro* SPF assay of New UV-screening Agent, SESQUV

Contents	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	#11	#12
SESQUV	1.0	5.0	10.0	20.0	-	-	-	-	-	-	-	-
EHMC	-	-	-	-	1.0	5.0	10.0	20.0	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	5.0	10.0	20.0
Cetiol CC	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Petrolatum	89.1	85.0	80.0	70.0	89.1	85.0	80.0	70.0	89.1	85.0	80.0	70.0

Table 3. Formulation of Test Samples for *in vitro* SPF assay of New UV-screening Agent, SESQUV

Contents	#13	#14	#15	#16	#17	#18	#19	#20	#21
SESQUV	5.0	-	-	-	-	5.0	5.0	5.0	5.0
DHH	-	2.5	-	-	-	2.5	-	-	-
MBC	-	-	2.5	-	-	-	2.5	-	-
BEMT	-	-	-	2.5	-	-	-	2.5	-
TiO ₂	-	-	-	-	5.0	-	-	-	5.0
Cetiol CC	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Petrolatum	85.0	87.5	87.5	87.5	85.0	82.5	82.5	82.5	80.0

Table 4. Formulation of Creams Containing New UV-screening Agent, SESQUV

Contents	#22	#23
SESQUV	5.0	5.0
EHMC	2.5	2.5
BEMT	2.5	2.5
W/O type base	90.0	-
O/W type base	-	90.0

사용하였으며 평가에 사용된 시료는 Table 2에 나타내었다.

제조된 자외선차단제의 적용성 평가는 다른 유기계 자외선차단제인 DHH, MBC, BEMT와 무기계 자외선차단제인 TiO₂를 단독 또는 혼합하여 제조한 petrolatum base 제형을 사용하였으며 평가에 사용된 시료는 Table 3에 나타내었다.

2.6. 화장품 제형에 대한 적용성 평가

자외선차단제, SESQUV의 화장품 제형에 대한 적용성 평가는 수중 유형(O/W) 및 유중 수형(W/S)의 크림 제형 형태에 유기 자외선차단제 EHMC와 BEMT를 각 2.5 wt% 함량과 자외선차단제를 5 wt% 함량으로 혼합시켜 제조된 화장품 제형에 대한 평가를 진행하였다. 평가에 사용된 시료는 Table 4에 나타내었다. 화장품 제형에 대한 적용성 평가는 제조된 화장품 제형에 대한 관능 평가를 통해 상대적인 적용성을 평가하였으며, *in vitro* SPF 평가를 통해 제조된 화장품 제형의 자외선차단효과를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SESQUV의 물성분석

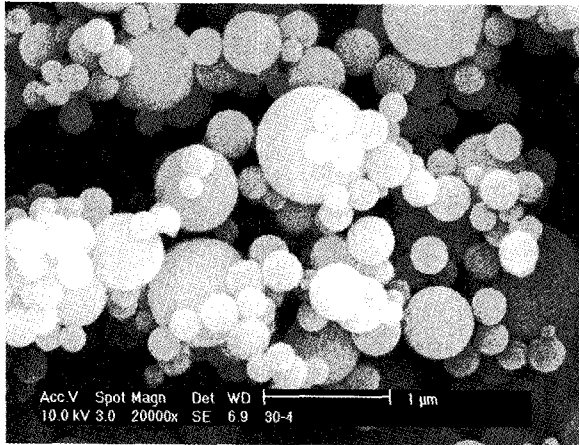
제조된 자외선차단제, SESQUV의 물리적 성질은 입

Table 5. Physical Properties of the SESQUV

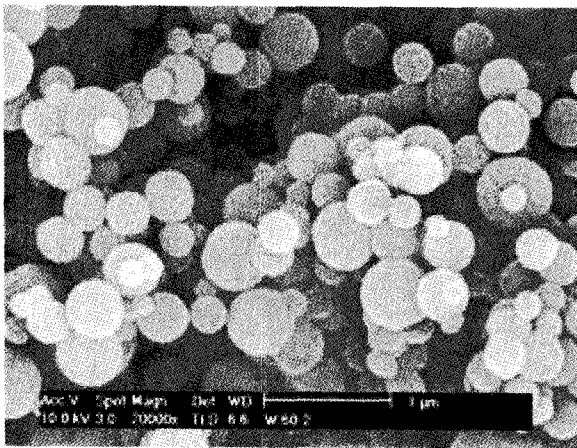
Contents	SQV-H1210-1	SQV-H1210-2	
Mean diameters (μm)	mv	4.121	1.843
	mn	0.703	0.771
Moisture Contents (%)	6.3 \pm 1.4	4.0 \pm 0.8	
pH	6.8 \pm 0.2	6.5 \pm 0.1	
Ignition residue (%)	22.28 \pm 3.4	23.0 \pm 2.3	
Thermal properties (Weight loss, %)	23.5 \pm 1.2	25.4 \pm 2.1	

자의 크기 및 분포, 입자의 형태, 휘발분, pH, 강열잔분, 열안정성 등을 평가하였으며 그 결과를 Table 5에 나타내었다.

Figure 1에 나타낸 바와 같이 SEM image 촬영 결과, 제조된 SESQUV의 형태는 구형의 입자이며 수백 nm ~ 수 μm 정도의 크기를 나타내었다. 또한, 입도분석 결과는 일반건조 시료(SQV-H1210-1)의 부피평균 입도가 4.12 μm , 수평균 입도가 0.70 μm 로 측정되었으며, 동결건조 시료(SQV-H1210-2)의 부피평균 입도가 1.84 μm , 수평균 입도가 0.77 μm 로 측정되었다. 두 가지 건조방법에 따른 입자의 평균 입도를 비교하면 수평균 입도는 유사하지만 부피평균 입도에서 동결건조 시료의 입도가 상대적으로 더 작게 나타남을 알 수 있었다. 또한, Figure 2에 나타낸 바와 같이 입도의 분포는 일반 건조한 원료가 수 μm ~ 수십 μm 사이에 30% 이상 분포되는 반면에, 동결건조 원료는 1 μm 정도에서 상대적으로 고른 입도 분포를 나타내었다. 이러한 결과는 일반 건조 방법을 적용한 SESQUV는 원심분리를 통해 농축된 입자의 분산액이 상온에서 서서히 건조되는 과정에서 입자의 농도가 지속적으로 높아짐으로써 입자 간의 상호작용에 의한 뭉침 현상이 증가하여 입자의 크기가 상대적으로 더 크게 증가되는 반면에, 동결 건조 방법을 적용한 SESQUV는 원심분리를 통해 농축된 입자의 분산액을 그대로 동



(a)



(b)

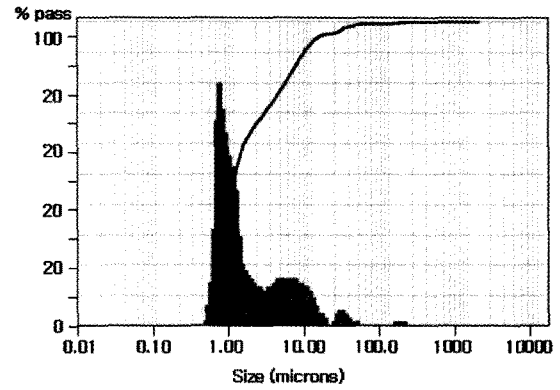
Figure 1. SEM images of the SESQUV. (a) SQV-H1210-1 (b) SQV-H1210-2.

결하여 승화-건조시킴으로써 추가적인 농도 증가로 인한 뭉침 현상이 상대적으로 적게 발생하는 것에 기인한 것으로 사료된다.

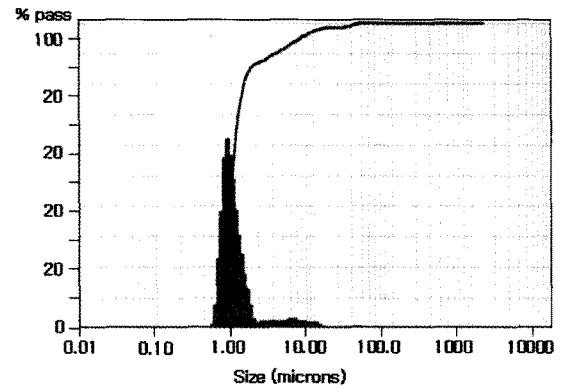
제조된 자외선차단제의 강열잔분 및 TGA 결과는 SESQUV에 포함된 유기물과 무기물의 대략적인 함량비를 알 수 있는 결과이며 유기물의 함량이 70 ~ 75 wt% 정도로 분석되었다.

3.2. SESQUV의 구조분석

전구체인 TMSPMCA의 구조로부터 유추할 수 있는 SESQUV의 구조는 Scheme 1에 나타난 바와 같다. 트리알킬알콕시실란 구조의 전구체에서 알킬 그룹에 자외선 차단 흡수기능을 갖는 methoxycinnamoyl 그룹을 포함하는 가교된 구조의 폴리실세스퀴옥산이다. 일반적인 유

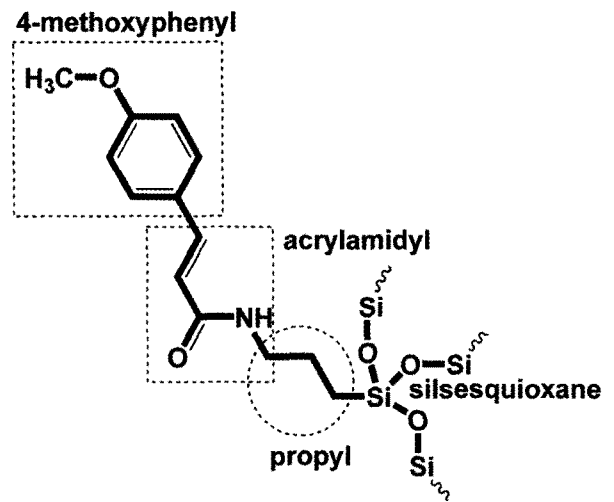


(a)



(b)

Figure 2. Comparison of mean diameters (Mv) of the SESQUV with a variation of drying methods. (a) SQV-H1210-1 (b) SQV-H1210-2.



Scheme 1. Structure of Methoxycinnamoyl Group Containing SESQUV.

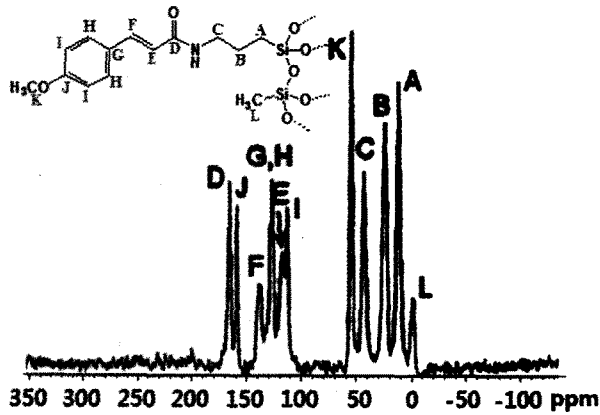


Figure 3. Solid state NMR spectrum of the SESQUV.

기 용매에 녹지 않는 가교구조의 폴리실세스퀴옥산의 구조를 분석하기 위하여 고체상으로 구조분석이 가능한 solid state NMR과 원소분석을 이용하였다.

Solid state NMR를 이용하여 탄소 구조를 분석한 결과, SESQUV에 포함된 R 그룹으로서 methoxycinnamoyl 그룹에 포함된 탄소 구조를 확인할 수 있었으며 SESQUV의 Si에 치환되어 있는 또 다른 R 그룹인 methyl 그룹을 확인할 수 있었다. Solid state NMR의 결과를 Figure 3에 나타내었다. 또한, methoxycinnamoyl 그룹을 구성하는 유기 원소인 C, H, N, O의 원소분석 결과, 분석된 원소의 함량을 각각 몰 비로 환산하면, 각각 13 : 16 : 2 : 1의 비율로 분석되었다. 이러한 결과는 methoxycinnamoyl 그룹의 실험식인 $-(C_{13}H_{16}O_2N)-$ 에서 각각의 구성 원자의 몰 비와 일치하는 결과로써, SESQUV에 포함된 유기 R 그룹이 methoxycinnamoyl 그룹으로 치환되어 있는 것을 정성적으로 확인할 수 있었으며 그 결과를 Table 6에 나타내었다.

3.3. *In vitro* SPF 평가

3.3.1. 농도에 따른 자외선차단제의 *in vitro* SPF 평가

SESQUV의 자외선차단 효과는 유기계 자외선차단제의 대표적 원료인 EHMC와 무기계 자외선차단제의 대표적 원료인 TiO₂를 사용하여 상대 비교하였다. 측정시료는 각각의 자외선차단제에 대하여 1, 5, 10, 20 wt%에서의 SPF를 *in vitro* 평가방법에 의하여 측정하고 상대 비교하였으며 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 유기계 자외선차단제인 EHMC는 SESQUV에 포함된 자외선 흡수 그룹인 methoxycinnamoyl 그룹과 유사한 기능기를 포함하는 물질이며, 무기계 자외선차단제인 TiO₂는

Table 6. Results of Atomic Analysis for the SESQUV

Contents	N %	C %	H %	O %
Sample 1	4.9479	56.5969	5.8272	10.8811
Sample 2	4.8627	56.2260	5.8110	10.0766
Sample 3	4.8830	56.2663	5.6335	10.1980
Average	4.8979	56.3631	5.7572	10.3852
SD ^{a)}	0.0445	0.2035	0.1075	0.4437
% Rel. SD	0.9090	0.3611	1.8668	1.0763
moles ratio (%)	1	13	16	2

^{a)}SD: Standard Derivation

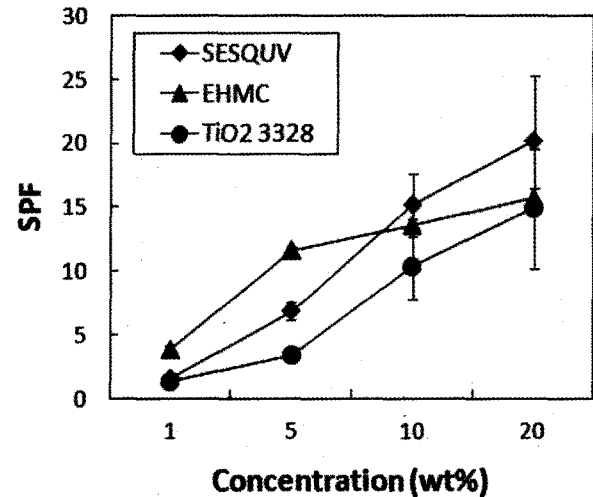


Figure 4. Results of *in vitro* SPF assay for the SESQUV with a variation of concentration (wt%).

입도 분포를 기준으로 SESQUV와 유사한 크기를 가지는 TiO₂를 비교 원료로서 적용하였다. SESQUV의 SPF 값은 저 농도인 1, 5 wt%에서 각각 1.52 ± 0.07과 6.86 ± 0.70의 SPF 값으로 측정되어 유기계 자외선차단제인 EHMC의 1, 5 wt% 농도에서의 값인 3.84 ± 0.31과 11.64 ± 0.27보다 낮은 값을 보였다. 반면에, 고 농도인 10, 20 wt% 이상의 농도에서의 SESQUV의 SPF 값은 각각 15.17 ± 2.44와 20.15 ± 5.12의 SPF 값으로서 EHMC의 13.58 ± 0.53과 15.69 ± 0.81보다 더 높은 값을 보였다. 또한, 유사한 등급의 TiO₂에 비해 상대적으로 높은 SPF 값을 갖는 것을 알 수 있었다(Figure 4). 특히, 5 wt% 농도에서 측정된 6.84의 SPF 값은 기존에 제조된 SESQUV 구형 입자의 SPF 값(5 wt%에서 3)에 비해 두 배 정도 자외선차단 효과가 개선된 결과이다. 자외선차단 효과의 개선 원인은 대용량 제조 시, 전구체 제조 반응에서 수분 제거를 통한 전구체의 순도 향상과 건조 방법의 개선에

Table 7. UV-A/UV-B Ratio and Critical Wavelength of the UV-screening Agents

Samples	UV-A/UV-B ratio	Critical Wavelength (nm)
#1	0.287	345.2
#2	0.303	349.1
#3	0.323	350.2
#4	0.356	354.6
#5	0.083	323.7
#6	0.115	325.7
#7	0.170	329.0
#8	0.208	332.3
#9	1.080	386.7
#10	0.912	383.1
#11	0.821	379.9
#12	0.734	373.3

의한 평균 입도의 개선 등에 기인한 것으로 사료된다. 또한, Table 7에 나타난 바와 같이, 유사한 유기계 자외선차단제와 무기계 자외선차단제와 비교하여 상대적으로 우수한 자외선차단 효과를 갖는 또 다른 이유는 각각 농도별 자외선차단 효과에 대한 UV-A/UV-B ratio 및 critical wavelength (nm) 결과에서 보는 바와 같이 유기물과 동일한 UV-B 영역을 차단하는 흡수 그룹을 갖지만 입자 효과로 인하여 UV-A 영역에 대한 차단효과가 발생함으로써 SPF값이 상대적으로 상승하게 된 것으로 사료된다. 즉, EHMC (#5 ~ #8)와 유사한 자외선흡수 그룹을 갖는 SESQUV (#1 ~ #4)의 UV-A/UV-B ratio가 EHMC의 0.1 ~ 0.2보다 높은 0.3 이상의 값을 나타내는 것은 입자효과로 인한 물리적 차단효과에 기인한 것으로 사료된다. 또한, 자외선을 흡수할 수 있는 최대 파장인 임계 파장(critical wavelength)에 있어서 SESQUV의 임계 파장이 EHMC의 320 nm 대의 임계 파장보다 높은 350 nm 부근에 나타나, 상대적으로 UV-A 영역에 대한 차단효과가 더 크게 나타나는 물리적 차단효과를 다시 확인할 수 있었다.

3.3.2. 다른 자외선차단제와의 적용성 평가

SESQUV의 다른 자외선차단제와의 적용성 평가는 유기계 자외선차단제 중, UV-A 차단제인 DHH, UV-B 차단제인 MBC 및 UV-A 및 UV-B 복합차단제인 BEMT와의 적용성을 평가하였으며, 무기계 자외선차단제는 TiO₂ 3328을 사용하여 적용성을 평가하였다. 자외선차단제의 적용성 평가는 두 가지 자외선차단제를 혼합 사용

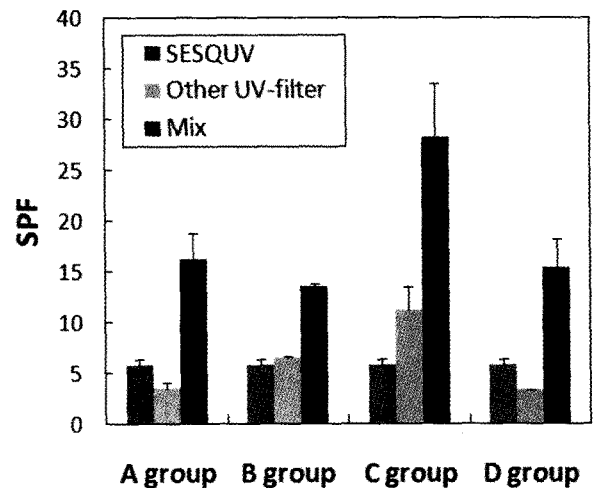


Figure 5. The SPF synergy effect of the SESQUV. (a) SESQUV+DHH (b) SESQUV+MBC (c) SESQUV+BEMT (d) SESQUV+TiO₂.

함으로써 발생하는 자외선차단의 시너지 효과를 상대적으로 비교 평가하였다(Figure 5). 일반적으로 자외선차단제의 시너지 효과는 각각의 하나의 자외선차단제가 나타내는 SPF 값을 합한 값과 그것을 혼합 적용했을 때의 SPF 값의 증가량에 대한 상대적인 증가율(%)로서 나타낸다.

UV-B 영역을 주로 차단하는 SESQUV는 유기계 자외선차단제 중 UV-A 영역을 주로 차단하는 DHH와 혼합한 경우, 가장 양호한 시너지 효과를 나타내었다. 즉, Figure 5에서 보는 바와 같이 5 wt%의 농도에서 SESQUV를 단일 제제로 측정된 SPF 값은 5.81 ± 0.56이고, 2.5 wt%의 농도에서 DHH를 단일 제제로 측정된 SPF 값은 3.55 ± 0.55로서 두 자외선차단제의 SPF 값의 산술적인 합계가 9.36이다. 반면에, SESQUV와 DHH를 혼합 적용한 제형의 SPF 값은 16.26 ± 2.53으로서, 두 자외선차단제를 혼합했을 때 73.7 % 시너지 효과를 보였다. 또한, SESQUV가 다른 유기계 및 무기계 자외선차단제와 혼합하여 적용되는 경우, 상대적으로 SPF가 30 ~ 40 % 정도 증가하는 시너지 효과를 나타내었다. 반면에, 유사한 UV-B 영역을 주로 차단하는 유기계 자외선차단제와 혼합하여 적용하는 경우인 SESQUV와 MBC를 혼합 적용한 경우는 SPF의 상승효과가 거의 나타나지 않았다.

3.4. 화장품 제형에 대한 적용성 평가

SESQUV는 오일, 폴리올, 물에 대한 분산성이 양호하기 때문에 화장품 제형에 다양한 적용이 가능하다.

SESQUV는 수백 nm ~ 수 μm 의 입자 크기를 갖기 때문에 스킨 타입의 제형에는 적용상 제약이 있지만, 로션이나 크림 타입의 화장품 제형에 다양하게 적용할 수 있다. 또한, SESQUV는 실리카 입자로서 실리카 입자 특유의 우수한 사용감을 갖는 장점을 갖고 있다. 이와 같은 SESQUV의 화장품 제형에 대한 적용성을 평가하기 위하여 O/W 타입의 크림 제형과 W/S 타입의 크림 제형에 각각 SESQUV를 5 wt%의 함량으로 혼합하여化粧료를 제조한 후 적용성을 평가하였다. 화장품에 대한 적용성 평가는 각각의 화장품에 대한 관능평가 및 제형의 SPF를 측정함으로써 평가하였다.

SESQUV를 포함하는 두 가지 타입의 화장품 제형의 적용성 평가 결과는 제형의 안정성, 사용감 등의 관능적 측면에서 W/S 타입의 크림 제형에서 상대적으로 양호하였으며, SPF 또한 W/S 타입의 크림 제형(37.28 ± 14.69)이 O/W 타입의 크림 제형(33.43 ± 12.22)에 비해 상대적으로 양호하였다. 이러한 결과는 실리카 입자인 SESQUV가 유중 수형, 특히 실리콘 오일을 주원료로 사용하는 W/S 타입의 제형에 더 적합한 원료임을 확인한 결과이다.

4. 결 론

신규 자외선차단제인 SESQUV를 제조하고 그 물리적 성질과 구조분석, 자외선차단 효과, 적용성 평가 등을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

신규 자외선차단제, SESQUV는 수백 nm ~ 수 μm 크기의 구형 입자로서 건조방법에 따라 입자 크기의 개선이 가능하였으며, $-(\text{SiO}_{1.5}\text{R})_n-$ 의 구조를 갖는 유기-무기 혼성 구조의 폴리실세스퀴옥산으로서 자외선차단 기능 그룹인 methoxycinnamoyl 그룹이 화학적으로 결합된 구조임을 정성적으로 분석하였다.

대용량의 규모로 제조된 SESQUV는 *in vitro* SPF 측정결과, 유사한 자외선차단 그룹을 갖는 유기계 자외선차단제에 비해 10 wt% 이상의 고 농도에서 상대적으로 우수한 자외선차단 효과를 나타내었으며, 입자 크기 등을 고려한 유사한 등급의 무기계 차단제 TiO_2 에 비해 상대적으로 우수한 자외선차단 효과를 나타내었다. 또한, 기존 자외선차단제와 혼합하여 적용했을 때, 자외선차단 효과에 우수한 시너지 효과를 보여, 높은 자외선차단지수를 갖는 화장품 제형에 주요한 자외선차단제로 사용될 수 있는 가능성을 확인하였다.

신규 자외선차단제인 SESQUV는 화장품 제형에서 특

히, 실리콘 오일을 주요 원료로 하는 유중 수형(W/S)의 제형에 대한 적용성이 더 우수함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2008년 보건복지가족부 보건의료기술연구개발사업의 연구비 일부에 의하여 이루어진 것으로 지원에 감사드립니다(과제고유번호 A080848).

참 고 문 헌

1. N. Serpone, D. Dondi, and A. Albini, Inorganic and organic UV filter: Their role and efficacy in sunscreens and suncare products, *Inorg. Chim. Acta*, **360**(3), 794 (2007).
2. K. M. Habson, E. Gratton, and C. J. Bardeen, Sunscreen enhancement of UV-induced reactive oxygen species in the skin, *Free Radical Biol. Med.*, **41**(8), 1205 (2006).
3. E. Damiani, W. Baschong, and L. Greci, UV-filter combinations under UV-A exposure: Concomitant quantification of over-all spectral stability and molecular integrity, *J. Photochem. Photobiol. B.*, **87**(2), 95 (2007).
4. N. Serpone and A. Salinaro, Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis, *Pure Appl. Chem.*, **71**, 303 (1999).
5. I. P. Parkin and R. G. Palgrave, Self-cleaning coating, *J. Mater. Chem.*, **15**, 1689, (2005).
6. J. D. Bos and M. M. Meinardi, The 500 dalton rule for the skin penetration of chemical compounds and drugs, *Exp. Dermatol.*, **9**, 165 (2000).
7. N. Shaath and I. Walele, Inorganic particulate ultraviolet filter, 281, Taylor & Francis, New York (2005).
8. R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakibara, and T. Suzuki, Silsesquioxane, *Chem. Rev.*, **95**, 1409 (1995).
9. E. Tegou, V. Bellas, E. Gogolides, P. Argitis, D. Eon, G. Cartry, and C. Cardinaud, Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSSP) based resists: materials design challenges and lithographic evaluation at 157 nm, *Chem. Mater.*, **16**, 2567 (2004).

10. J. Y. Choi, C. H. Kim, and D. K. Kim, Formulation and characterization of monodisperse, spherical organo-silica powders from organo-alkoxysilane-water system, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1184 (1998).
11. M. S. Lim, Y. B. Kim, T. K. Jung, and K.-S. Yoon, Development of UV-screening polysilsesquioxane spheres, *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea*, **31**(1), 65 (2005).
12. KP, 10-0596740 (2006).