

이산화규소가 코팅된 산화아연의 제조와 자외선 차단 특성

김원종[†] · 강국현* · 이기용 · 김태원 · 최종완 · 이동규*

(주)한국화장품제조 기술개발연구소, *충북대학교 공업화학과
(2013년 11월 29일 접수, 2013년 12월 9일 수정, 2014년 1월 7일 채택)

Preparation of Silica Coated Zinc Oxide and UV Protection Effect

Won Jong Kim[†], Kuk Hyoun Kang*, Gi Yong Lee, Tae Won Kim, Jong Wan Choi, and Dong Kyu Lee*

R&D Center, Hankook Cosmetics MAFG Co., Ltd., 74, 547Beun-Gil, Daeseong-ro, Samseong-myeon,
Eumseong-gun, Chungcheongbuk-do 369-834, Korea

*Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University

(Received November 29, 2013; Revised December 9, 2013; Accepted January 7, 2014)

요약: 산화아연은 뛰어난 자외선 산란효과로 인해 자외선 차단 화장품에 널리 이용되고 있다. 최근 화장품용으로 쓰이는 산화아연은 자외선 차단 특성, 사용감, 광촉매 활성 저하, 분산성 및 안정성 등을 보다 우수하게 하기 위해 이산화규소 등의 물질로 표면처리 하는 방법이 시행되어지고 있다.

본 연구에서는 광 노화의 원인인 자외선을 차단하는 이산화규소가 코팅된 산화아연 복합 분체를 개발하였다. 화장품 업계에서 일반적으로 쓰이는 마이크로 크기의 산화아연에 사용감, 자외선 차단 특성을 보다 우수하게 하기 위해 산업적인 용도로 많이 쓰이는 규산나트륨을 사용하여 코팅하였다. 이산화규소를 코팅하기 위해 규산나트륨과 산의 가수분해 반응에 의한 수열합성법을 적용하였다.

제조된 복합 분체의 자외선 차단 효과는 UV-Vis과 *in-vitro* 측정을 통하여 평가하였다. 또한 화장품에 실제 적용 하였을 때의 실질적인 장점을 확인하기 위해 사용자 관능 평가를 통해 비교분석 하였다.

Abstract: Due to the high UV light scattering effect of Zinc oxide (ZnO), it is frequently used in sunscreen skincare products. Recently ZnO coated with silica has been used in cosmetics to improve UV protection, texture, decreased photocatalytic activity, dispersibility and stability of the skin care product.

In this study, we developed a ZnO composite powder coated with silica for the future application to skincare products to block UV rays that could cause photoaging. To improve consumer's satisfaction rating, we used ZnO microparticles which are widely used in the cosmetics industry. The silica was coated using hydrothermal method with sodium silicate and acid hydrolysis.

UV protection of the composite powder was analyzed by UV-Vis and *in-vitro* test and the advantages for practical use of this powder as a skincare product were determined.

Keywords: zinc oxide, UV protection, sodium silicate, silica, hydrothermal method

[†] 주 저자 (e-mail: chopd666@ihkcos.com)

1. 서 론

산화아연(ZnO)은 자외선 차단, 반도체성, 광전도성, 압전성, 형광성 등 여러 가지 기능을 겸비하고 있어 여러 산업분야에서 널리 사용되고 있다. 예를 들면, 자외선 차단 특성을 이용한 것으로 자외선 차단 기능성 화장품이 있고, 반도체성을 이용한 것으로는 가스센서, 촉매, 배리스터가 있다. 광전도성을 이용한 것으로는 분체로 된 전자사진용 감광제가 있고, 압전성을 이용한 박막으로 된 표면탄성과 필터가 있으며, 형광성을 이용한 표시판이 있다. 특히 산화아연은 2.008의 높은 굴절률로 인해 자외선을 산란시키는 효과가 탁월해 화장품에서 자외선 차단제로 널리 사용되어지고 있다[1-3].

산화아연과 같은 무기미립자 분체는 자외선을 산란시키는 기전으로 자외선을 차단하는 작용을 하며, 유기자외선 차단제를 사용할 때 나타날 수 있는 피부 또는 눈 등에 대한 자극을 최소화하여 부작용을 개선할 수 있다는 장점이 있다. 또한 비교적 투명성이 높고 UV-A 차단기능이 높아 1996년 UV-A 차단지수(PA) 표시가 도입된 후 급속하게 사용량이 증대되고 있다 [4-6].

산화아연의 입자크기는 가시광선의 산란을 줄여 백탁 현상을 최소화하기 위해 10 ~ 50 nm의 나노 입자들이 주로 사용되고 있다. 하지만 최근 나노화장품의 유해성 논란과 EU 나노물질규제 및 국내 “나노물질 함유 화장품의 표시등에 관한 가이드라인” 등에 의해 나노 입자 자외선 차단제의 사용이 제한되고 있는 추세이다[7,8]. 이에 본 연구에서는 나노 크기가 아닌 마이크로 크기의 산화아연을 적용해 이산화규소를 코팅하였다.

최근 화장품용 산화아연은 자외선 차단 특성, 사용감, 광촉매 활성 저하, 분산성 및 안정성 등을 보다 우수하게 하기 위해 이산화규소 등의 물질로 산화물 입자를 표면처리 하는 방법이 시행되어지고 있다. 표면처리 하는 방법으로는 알콕사이드와 같은 전구체를 이용한 합성방법이 대표적이며, 그 외에 규산염, 질산염 및 산화물과 같은 보다 값싼 전구체를 이용한 다양한 표면처리 방법이 연구되어지고 있다[9-11]. 이에 대한 연구로 Zhi Cao 등의 연구진은 tetraethyl orthosilicate (TEOS)와 같은 알콕사이드를 이용해 산화아연의 표면에 이산화규소를 코팅하여 자외선 차단 특성이

향상된다고 보고 하였으며 알콕사이드의 종류와 함량에 따른 코팅 메커니즘을 기술하였다[12]. 또한 F. Grasset 등은 (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES)를 이용한 수열합성법으로 이산화규소를 코팅하여 자외선 차단 특성이 향상된다고 발표하였다[13].

본 연구에서는 광노화의 원인인 자외선을 차단하는 새로운 복합 분체를 개발하기 위하여, 나노 크기가 아닌 마이크로 크기의 산화아연에 사용감과 자외선 차단 효과를 보다 우수하게 하기 위해 산업적인 측면에서 효용성이 높은 규산나트륨(sodium silicate)을 사용하여 이산화규소를 코팅하였다. 산화아연에 이산화규소를 코팅하기 위한 방법으로는 규산나트륨과 산 촉매와의 가수분해 반응에 의한 수열합성법을 적용하였다. 이산화규소가 코팅된 산화아연 제조의 실험 변수로는 산 촉매의 종류, pH, 아연과 규소의 몰 비, 용매의 양 그리고 반응 온도 및 시간을 변화하여 조건을 확인하였고, 다양한 기기 분석을 통해 그 특성을 확인하였다.

2. 재료 및 실험

2.1. 실험 재료

산화아연의 표면을 이산화규소로 수열합성을 통해 코팅하여 입자의 표면 특성을 개선하기 위해 사용된 시약은 다음과 같다. 기제로 사용된 산화아연은 현재 화장품 산업에서 일반적으로 쓰이는 마이크로 크기의 산화아연(ZnO, 99.9%, Horsehead Co., Ltd., USA)을 사용하였다. 산화아연의 자외선 차단 특성을 조절하고, 입자의 피부 발림성 및 촉감을 개선하기 위한 개질제로서 일반적으로 물유리로 알려진 규산나트륨 용액($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, SiO_2 35 ~ 38%, Kaito Chemical Co., Inc., Japan)을 사용하였다. 이산화규소를 산화아연에 코팅시키기 위해 반응을 조절하는 촉매로는 황산(H_2SO_4 , 95.0%, Samchun Pure Chemical Co., Ltd., Korea), 염산(HCl, 35.0 ~ 37.0%, Samchun Pure Chemical Co., Ltd., Korea) 및 질산(HNO_3 , 60%, Matsunoen Chemical Co., Ltd., Korea)을 사용하였다.

2.2. 실험 방법

이산화규소가 코팅된 산화아연 입자의 제조는 다음과 같이 진행하였다. 기제인 산화아연 20 g과 증류수

Table 1. Formulation of Reaction Conditions for SiO₂ / ZnO Particles Synthesis

No.	Zn : Si Mole Ratio	H ₂ O (mL)	Sulfuric Acid (pH)	Nitric Acid (pH)	Hydrochloric Acid (pH)	Temp (°C)	Time (h)
1			8				
2	1 : 0.10	100	9			80	2
3			10				
4				8			
5	1 : 0.10	100		9		80	2
6				10			
7					8		
8	1 : 0.10	100			9	80	2
9					10		
10	1 : 0.10						
11	1 : 0.15	100	9			80	2
12	1 : 0.25						
13	1 : 0.10						
14	1 : 0.15	100		10		80	2
15	1 : 0.25						
16	1 : 0.10						
17	1 : 0.15	100			9	80	2
18	1 : 0.25						
19		100					
20	1 : 0.25	300		10		80	2
21		500					
22						60	
23	1 : 0.25	100		10		80	2
24						100	
25							2
26	1 : 0.25	100		10		80	12
27							24

100 ~ 500 mL를 사구 플라스크 반응기에 넣고 교반 속도를 250 rpm으로 하여 45 min 동안 교반하여 고르게 분산한다. 교반 후 초음파로 30 min 동안 처리하여 입자간 응집된 형태를 물리적으로 분산하였다. 표면 개질을 위해 증류수에 고르게 분산된 산화아연 용액을 60 ~ 100 °C로 가온하며 반응기에 Zn : Si 몰 비 1

: 0.10 ~ 1 : 0.25로 계산된 규산나트륨 용액을 투입한 후 250 rpm 교반속도로 30 min 교반하여 준다. 교반 후 산 촉매를 pH 8 ~ 10으로 유지하도록 첨가하고 2 ~ 24 h 동안 반응시킨다. 반응종료 후 불순물과 반응도중 생성된 염을 제거하기 위해 증류수를 이용하여 수회 수세하고, 100 °C에서 24 h 동안 건조하였다. 건

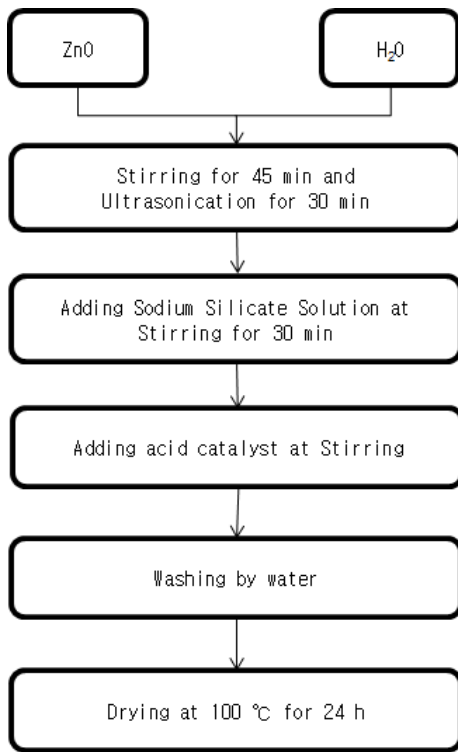


Figure 1. Synthetic process of SiO₂ / ZnO particles by hydrothermal method.

조가 끝나면 백색의 이산화규소가 코팅된 산화아연 입자를 얻을 수 있다. 위에 설명한 조건을 기본으로 하여 이산화규소의 코팅 유무와 최적 조건을 비교분석 하기 위해 산 촉매의 종류, pH, Zn : Si 몰 비, 용매의 양, 반응 온도 및 시간을 실험 변수로 하여 이산화규소가 코팅된 산화아연 입자를 제조하였다. 실험에 대한 간략한 공정도를 Figure 1에 나타내었고, 각 실험 변수는 Table 1에 나타내었다.

2.3. 분석

이산화규소가 코팅된 산화아연 입자의 특성 분석은 다음과 같은 방법으로 수행하였다. 제조된 입자의 결정성 및 합성물의 확인을 위해 X-선 회절 분석기(X-Ray diffractometer, XRD, RTP300RC, Rigaku Co., Japan)를 이용하여 분석하였고, 결과는 JCPDS (joint committee on powder diffraction) card와 참고 문헌을 통해 결정 패턴을 확인하였다. 분석 조건은 Cu-K α radiation을 사용하여 5 ~ 80 °의 회절각(2 θ) 범위에서 스캔속도는 5 °/min로 조절하여 회절스펙트럼의 결과를

얻었다. 합성물의 기능기 분석은 적외선 분광기(fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR, 480plus, Jasco, USA)를 이용하였고, 전반사 측정법(attenuated total reflectance, ATR) 방식을 적용하여 시료의 별도 전처리 없이 분석을 진행하였다. 또한 산화아연과 이산화규소의 조성비와 결합 확인을 위해 X-선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, ESCALAB 210, VG Scientific, UK)를 이용하였다. 입자의 형상 및 입자 크기는 전자 현미경(scanning electron microscope, SEM, LEO-1530FE, Hitachi Co., Japan)을 이용하여 확인하였고 생성된 입자의 구성 원소 함량 및 원소 비는 에너지 분산형 분석기(energy dispersive spectroscopy, EDS, S-2500C, Hitachi Co., Japan)를 통하여 확인하였다. 자외선 차단 효과를 측정하기 위해 *In-vitro* 시험(SPF Analyzer, SPF209S, Metrohm, Switzerland)과 자외선 가시광선 분광기(UV-Vis spectroscope, S-3100, Scinco Co., Ltd., Korea)를 이용하여 분석하였다. 자외선 가시광선 분광기의 분석 조건은 적외선 분광기와 마찬가지로 전반사 측정법 방식을 적용하였다. 최종적으로 사용자 시험을 통해 이산화규소가 코팅된 산화아연 입자의 산업적 효용성을 확인하였다.

2.4. 자외선 차단 효과 측정

이산화규소가 코팅된 산화아연 입자의 자외선 차단 효과 측정과 사용자시험 평가를 위한 실리콘 중 수형(water in silicone, W/Si) 제형의 선크림을 Table 2와 같이 제조하였다. 처방은 구성 원료 간의 변수를 최소화하기 위해 최소한의 피부 유연화제, 유화제, 유화 보조제, 점증제 등으로만 구성하였으며, 분석 값의 차이를 확인하기 용이하도록 안정적인 유기계 자외선 흡수제인 에틸헥실메톡시신나메이트(ethylhexyl methoxycinnamate)를 5%를 공통 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산 촉매에 따른 XRD, FT-IR 분석

규산나트륨을 이용해 기재인 산화아연의 표면을 이산화규소로 개질하기 위한 산 촉매로서 질산, 황산 및 염산에 대한 비교 실험을 진행하였다. 세 가지 산 촉매의 비교는 각각에 대해 pH 8 ~ 10과 Zn : Si 몰 비

Table 2. Formulations for W/Si Sun Cream with ZnO and SiO₂ / ZnO Particles

Material	Sample A	Sample B
Water	48.90	48.90
Ethylhexyl Methoxycinnamate	5.00	5.00
PEG-10 Dimethicone	3.00	3.00
Isodecyl Neopentanoate	4.00	4.00
Quaternium-18 Bentonite	4.00	4.00
Cyclopentasiloxane (and) Dimethicone/Vinyl Dimethicone Crosspolymer	3.00	3.00
Cyclopentasiloxane (and) Cyclohexasiloxane	22.00	22.00
ZnO	6.67	
Silica	3.33	
SiO ₂ /ZnO		10.00
Perfume	0.10	0.10

1 : 0.10 ~ 1 : 0.25 조건에 대해 이산화규소 코팅 정도에 대한 실험을 진행하였으며, XRD와 FT-IR을 이용하여 비교 분석하였다.

세 가지 산 촉매에 대한 pH와 Zn : Si 몰 비의 영향에 대한 XRD 비교분석 결과를 Figure 2(a)에 나타내었다. XRD의 JCPDS card 확인 결과 코팅 전 산화아연과 이산화규소가 코팅된 산화아연 모두 전형적인 우르자이트 구조의 산화아연임을 확인하였다[14]. 이산화규소가 코팅된 산화아연의 경우 산화아연 고유의 결정상 회절 강도가 코팅 전에 비해 확연히 감소한 것을 볼 수 있는데, 이는 산화아연 표면에 이산화규소가 코팅됨으로 인해 X선을 조사했을 때 회절에 방해를 받아 산화아연이 갖는 고유의 결정상 회절 강도가 감소하기 때문이다[15]. 분석 결과 a) 코팅 전 산화아연에 비해 b) 질산촉매는 pH 10, Zn : Si 몰 비 1 : 0.25 조건에서 회절 강도 감소율이 가장 크며, c) 황산과 d) 염산촉매는 pH 9, Zn : Si 몰 비 1 : 0.15 조건에서 감소율이 가장 큰 것을 확인하였다. 황산과 염산촉매를 적용한 경우 Zn : Si 몰 비 분석 결과 1 : 0.15와 1 : 0.25의 회절 강도 감소율이 동일하였고, 이는 과량의 규산 나트륨을 첨가하여도 코팅되는 이산화규소의 양이 동일하며 더 이상 코팅이 진행되지 않는 것을 의미하므로 Zn : Si 몰 비 조건은 1 : 0.15로 설정을 하였다. Figure 2(a)에서 세 가지 산 촉매의 pH와 Zn : Si 몰 비의 영향에 대한 실험을 비교한 결과, a) 코팅 전 산화

아연에 비해 코팅 후 산화아연의 회절 강도 감소율이 c) 황산과 d) 염산촉매보다 b) 질산촉매를 적용했을 때 약 10% 정도 더 높은 것을 확인하였다.

Figure 2(b)는 세 가지 산 촉매에 대한 pH와 Zn : Si 몰 비의 영향에 대한 FT-IR 비교 분석 결과이다. FT-IR 분석은 전반사 측정법 방식으로 흡광도를 측정하였다. 전반사 측정법은 고체 시료를 펠렛(pellet) 제조 후 빛을 투과시켜 분석하는 투과법과는 달리 고체 시료의 표면에 빛을 반사시켜 흡광도를 분석하는 방법이기 때문에 보다 정밀한 정성 분석과 비교 분석이 가능하다는 장점이 있다[16]. 분석 결과 이산화규소가 코팅된 산화아연의 808, 1092 cm⁻¹ 파장대에서 강한 피크가 생성된 것을 볼 수 있다. 이 피크는 이산화규소의 전형적인 위치이며, 이를 통해 이산화규소의 정성 분석과 FT-IR 분석 특성상 정량 분석은 불가능하지만 상대적인 비교 분석을 할 수 있다[17]. c) 황산과 d) 염산촉매는 이산화규소 작용기의 세기가 유사하였고, b) 질산촉매는 황산과 염산촉매 적용했을 때보다 상대적으로 세기가 더 증가한 것을 확인하였다.

정리하면 질산, 황산 및 염산촉매를 적용하여 pH와 Zn : Si 몰 비의 영향에 대해 XRD와 FT-IR 비교 분석 결과, 질산촉매를 적용했을 때 코팅 전 산화아연에 비해 산화아연 고유의 회절 강도 감소율이 가장 높고 이산화규소 작용기의 파장대에서 상대적으로 가장 큰 세기를 갖는 것을 확인하였다. 이에 세 가지 산 촉매

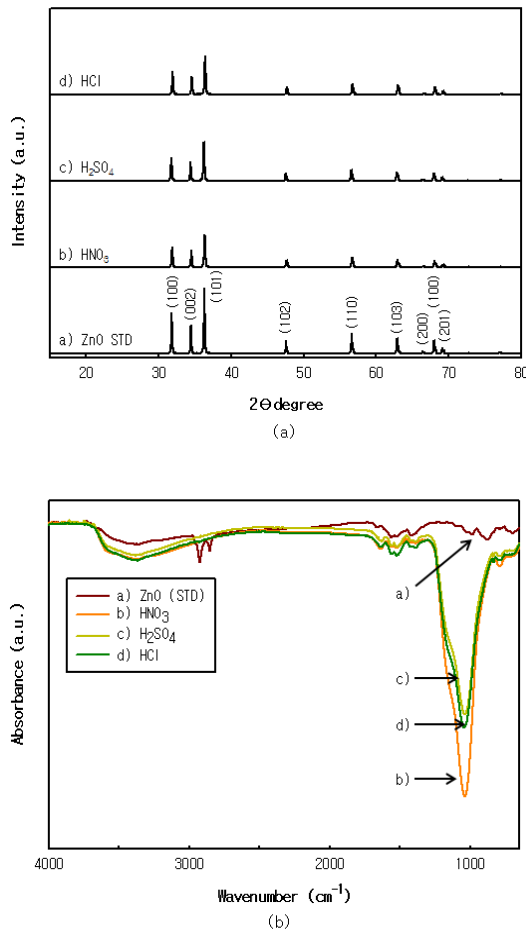


Figure 2. (a) XRD, (b) FT-IR results of SiO₂ / ZnO particles synthesized by different catalyst with nitric acid, sulfuric acid and hydrochloric acid.

중에서 질산촉매를 사용한 결과를 기본으로 다양한 공정 변수 실험을 진행하였다.

3.2. 공정 변수에 따른 XRD 분석

질산촉매 하에서 pH 10, Zn : Si 몰 비 1 : 0.25로 고정한 채 용매인 증류수의 양이 100, 300, 500 mL로 변화함에 따른 XRD 분석 결과를 Figure 3(a)에 나타내었다. a) 코팅 전 산화아연의 세기와 상대 비교 시 b) 100 mL일 때 이산화규소가 코팅되어 산화아연 고유의 회절 강도가 현저하게 감소되는 것을 확인할 수 있다. 하지만 c) 300 mL와 d) 500 mL일 때는 코팅전과 후의 산화아연 고유의 회절 강도가 변화가 없음을 볼 수 있다. 이는 반응기 내에 용매의 양이 너무 많아 산화아연과 침전된 이산화규소 입자간 충돌이 현저히 줄어

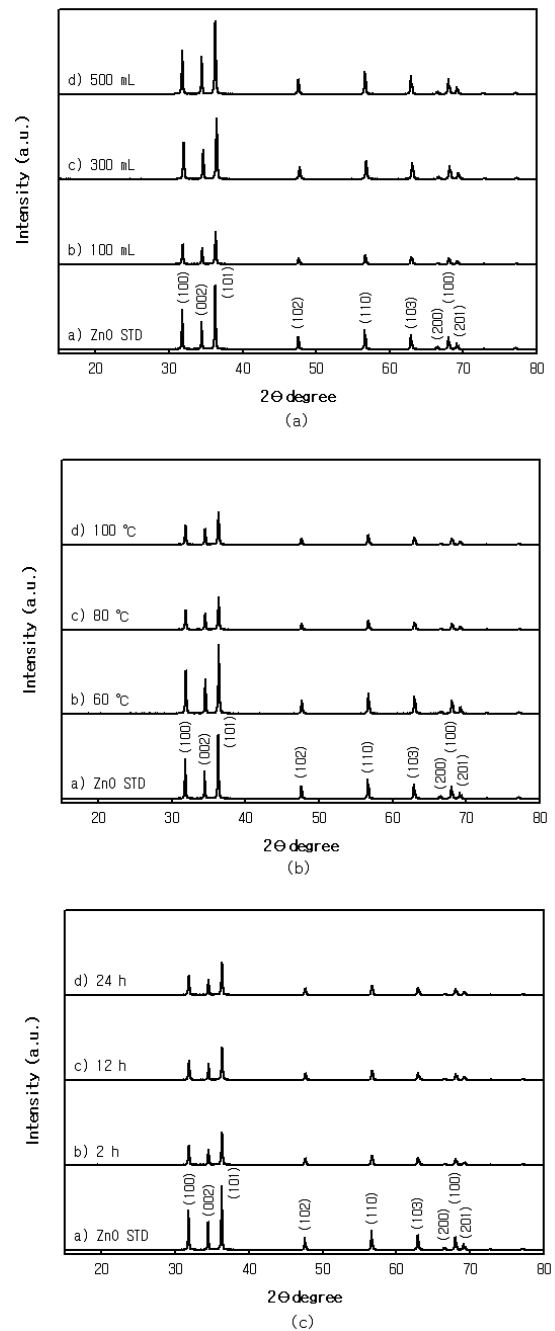


Figure 3. XRD patterns of SiO₂ / ZnO particles synthesized by different (a) solvent amount, (b) reaction temperature and (c) reaction time.

들어 반응이 일어나지 않은 것으로 판단된다. 결과적으로 용매인 증류수의 양에 따른 이산화규소가 코팅된 산화아연 입자의 제조는 산화아연과 증류수의 비

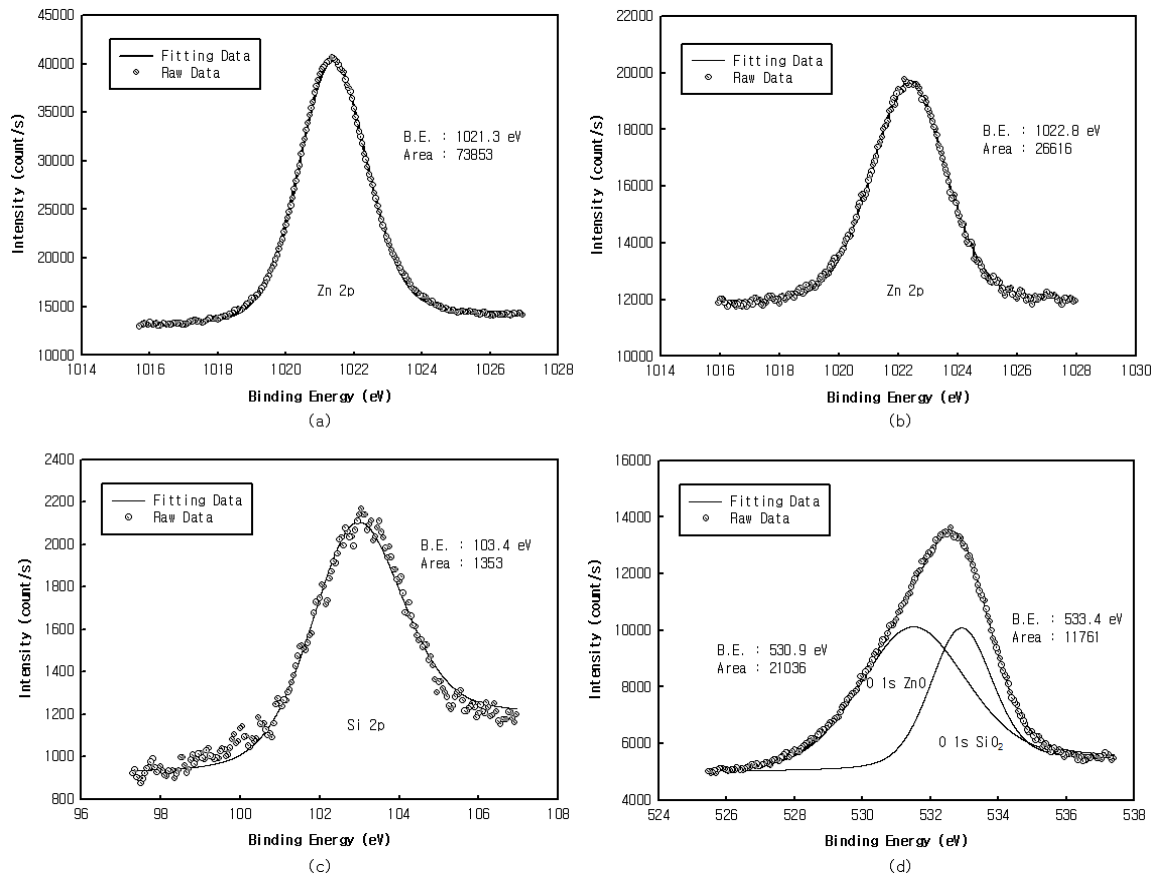


Figure 4. XPS results of ZnO and SiO₂ / ZnO particles; (a) ZnO Zn 2p, (b) SiO₂ / ZnO Zn 2p, (c) SiO₂ / ZnO Si 2p, (d) SiO₂ / ZnO O 1s.

울에 따라 반응여부가 결정되며, 산화아연을 20 g 투입하였을 때 반응이 진행되는 용매의 양은 100 mL이므로 반응 시 적정한 산화아연의 양은 용매의 약 20%인 것을 확인하였다.

Figure 3(b)는 질산축매 하에서 pH 10, Zn : Si 몰 비 1 : 0.25 및 용매 100 mL로 고정한 채 반응 온도가 60, 80, 100 °C로 변화함에 따른 XRD 분석 결과이다. a) 코팅 전 산화아연과 비교 시 c) 80 °C와 d) 100 °C의 경우 산화아연 고유의 회절 강도 감소율이 동일한 것을 확인하였으며, b) 60 °C에서는 감소현상이 없는 것으로 보아 반응이 진행되지 않은 것을 확인하였다. 이에 에너지 효율적인 측면에서 반응 온도 80 °C로 고정한 채 다음 변수 실험을 진행하였다.

Figure 3(c)는 질산축매 하에서 pH 10, Zn : Si 몰 비 1 : 0.25, 용매 100 mL 및 반응 온도 80 °C로 고정한

채 반응 시간이 2, 12, 24 h으로 변화함에 따른 XRD 분석 결과이다. a) 코팅 전 산화아연과 b) 2 h, c) 12 h 그리고 d) 24 h 모두 회절 강도 감소율이 동일한 것을 확인하였다. 이는 코팅 정도가 동일한 것을 의미하며 에너지 효율적인 측면에서 반응 시간은 2 h으로 설정하였다.

3.3. XPS 분석

Figure 4는 이산화규소 관능기의 도입 결과를 관찰하기 위한 XPS 분석 결과로서 이산화규소 작용기가 산화아연의 표면에 합성되어 있음을 확인할 수 있다. Figure 4(c)를 보면 SiO₂ / ZnO Si 2p의 103.4 eV에서 이산화규소의 결합 에너지 특성을 관찰할 수 있다. 이는 합성된 산화아연 입자 내에 이산화규소 결합이 존재함을 나타내는 것이다. 코팅 전 산화아연의 Zn 2p^(a)

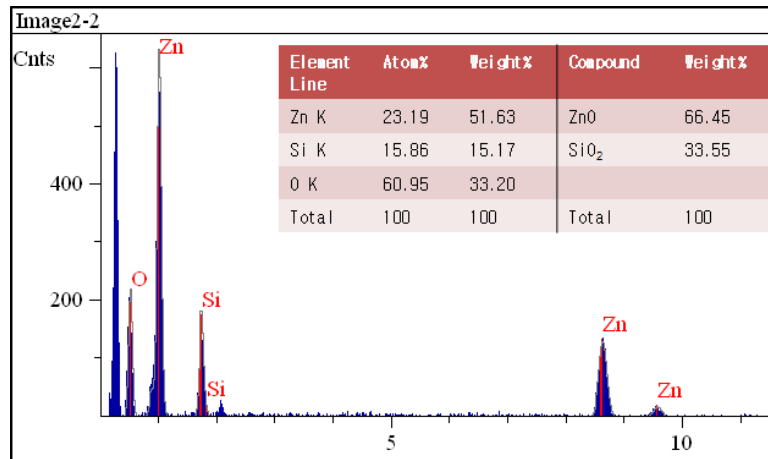


Figure 5. EDS results of SiO₂ / ZnO particles.

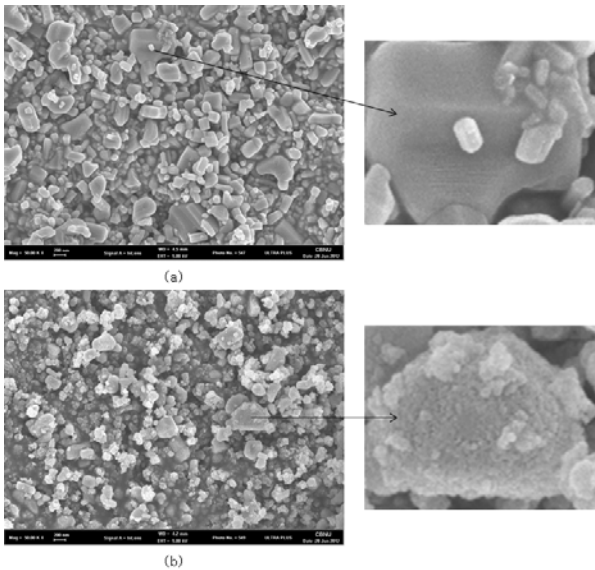


Figure 6. SEM image of (a) ZnO and (b) SiO₂ / ZnO particles.

면적과 이산화규소가 코팅된 산화아연인 SiO₂ / ZnO의 Zn 2p^(b) 면적 비교 시 73853에서 26616으로 현저하게 줄어든 것으로 보아 Zn-O-Si 결합 형성을 확인할 수 있다. 이는 Si의 전기음성도가 1.90으로 Zn의 전기음성도인 1.65보다 높아 결합이 더 잘되기에 Zn 2p의 결합 수가 줄어들어 면적이 감소하는 것으로 해석할 수 있다. 또한 Zn 2p의 결합 에너지가 1021.3에서 1022.8로 이동한 것으로 Zn-O-Si 결합 형성을 재확인하였다[18]. Figure 4(d)의 SiO₂ / ZnO O 1s 분석 결과를 통해 산화아연과 이산화규소의 조성비를 확인하였다. O 1s의 산

화아연 고유 결합 에너지인 530.9 eV의 면적 21036과 이산화규소의 고유 결합 에너지인 533.4 eV의 면적 11761을 비교하면 산화아연과 이산화규소의 조성비가 약 2 : 1로 구성되어 있음을 확인할 수 있다.

3.4. EDS 분석

Figure 5는 이산화규소가 코팅된 산화아연 입자의 구성 원소와 불순물 확인을 위한 EDS 분석 결과이다. 아연의 atom%는 23.19%, 규소는 15.86%로서 분자량 대비 산화아연과 이산화규소의 무게 비를 계산한 결과 산화아연의 무게 비는 66.45%, 이산화규소는 33.55%로 확인하였다. 이는 XPS 분석 결과인 산화아연과 이산화규소의 조성비 2 : 1과 거의 일치함을 확인할 수 있어 생성된 물질이 이산화규소가 코팅된 산화아연 입자이며, 기타 불순물이 존재하지 않음을 알 수 있다.

3.5. SEM 분석

코팅 전 산화아연과 이산화규소가 코팅된 산화아연 입자의 형상 및 표면 상태를 확인하기 위한 SEM 결과를 Figure 6에 나타내었다. (a)는 코팅 전 산화아연으로 산업용 등급이기에 입자의 크기가 균일하지 않고 다양하지만 표면이 깨끗한 것을 확인하였다. 반면에 이산화규소가 코팅된 산화아연인 (b)를 보면 산화아연의 표면에 이산화규소가 코팅된 것을 확인할 수 있다.

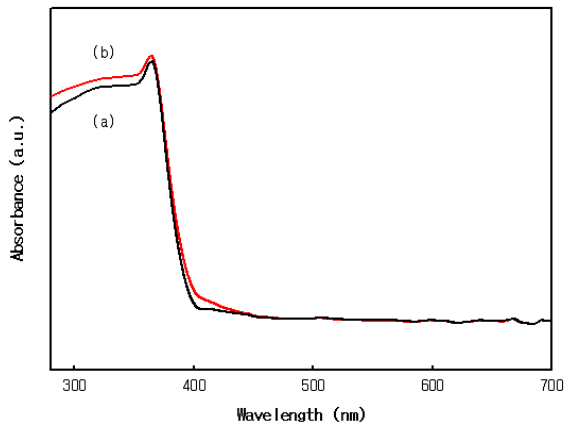


Figure 7. UV-Vis absorbance spectra of (a) ZnO and (b) SiO₂ / ZnO particles.

3.6. UV-Vis에 의한 자외선 차단 특성

Figure 7에 코팅 전 산화아연과 이산화규소가 코팅된 산화아연의 자외선, 가시광선 영역 흡광도를 나타내었다. UV-Vis 분석은 전반사 측정법으로 전혀 없이 고체 시료의 흡광도를 직접 측정하였다. UV-A, B 파장대인 280 ~ 400 nm에 대한 흡광도를 보면 코팅 전 산화아연에 비해 이산화규소가 코팅된 산화아연 입자의 흡광도가 다소 증가한 것을 볼 수 있다. 이는 이산화규소 코팅에 의해 산화아연의 자외선에 의한 광촉매 활성이 저하되어 코팅 전보다 코팅 후가 자외선 영역의 빛을 더 많이 흡수하는 것을 보여준다. 이는 화장품에서 자외선 차단제로서의 기능이 향상될 수 있는 가능성을 나타내는 것이다.

3.7. In-vitro 자외선 차단 특성과 사용자 시험 평가

Table 2에서 제조한 코팅 전 산화아연을 적용한 sample A와 이산화규소가 코팅된 산화아연을 적용한 sample B의 in-vitro 측정 결과 UV-B 차단지수(SPF)는 코팅 전보다 코팅 후가 22.2대비 27.5로 약 124% 증가하였고, UV-A 차단지수(PA)는 코팅 전보다 코팅 후가 7.2대비 9.0으로 약 125% 증가한 것을 확인하였다. 이는 다량의 산화아연이 이산화규소와 복합화 되어 광촉매 활성이 저하되고, 분산성 향상과 높은 굴절률 및 도포력을 갖기 때문인 것으로 판단된다. 참고적으로 측정 결과는 시료의 발리는 두께와 균일한 정도에 따라 측정값이 상이하기에 두 시료군들 간 비교에만 유용하며 절대적인 값이라고는 할 수 없다.

Table 3. Results of User Test Using ZnO and SiO₂ / ZnO Particles

	Sample A (ZnO)	Sample B (SiO ₂ / ZnO)
Sensory Feeling	3.40	4.30
Adhesion Feeling	3.90	4.20
Spreadability	2.80	3.90
Shining	2.60	2.90
Coverage	1.90	1.90
Total	2.92	3.44

(5 : Excellent, 4 : Good, 3 : Normal, 2 : Bad, 1 : Worst)

Table 3은 Table 2에서 제조한 코팅 전 산화아연을 적용한 sample A와 이산화규소가 코팅된 산화아연을 적용한 sample B의 사용자 관능 평가 결과이다. 객관적인 평가를 위해 비공개 사용자 시험으로 진행되었으며, 평가인원은 화장품 종사자인 여성으로 30대 3명, 40대 4명 및 50대 3명 총 10명으로 진행되었다. 평가 항목은 사용감, 밀착감, 전연성, 광택감 및 커버력 총 5가지로 진행하였으며, 평가결과는 1 ~ 5점으로 수치화하였다. 평가 결과를 보면 코팅 전 산화아연을 적용한 sample A에 비해 이산화규소가 코팅된 산화아연을 적용한 sample B가 전반적으로 우수하다는 평인 것을 확인할 수 있으며, 그중 사용감과 밀착감 그리고 전연성이 향상된 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

화장품용 이산화규소를 코팅한 산화아연을 제조하기 위해 규산염과 산(acid)의 가수분해에 의한 수열합성법을 이용하였다. 코팅할 때 사용되는 산 촉매의 종류, pH, Zn : Si 몰 비, 용매의 양 그리고 반응 온도 및 시간을 조절하여 산화아연 표면에 이산화규소를 코팅하였으며, 이때의 반응환경을 조절하여 얻은 결과는 다음과 같다.

이산화규소가 코팅된 산화아연 입자 제조의 조건은 질산촉매, pH 10, Zn : Si 몰 비 1 : 0.25, 물의 양 100 mL, 반응 온도 80 °C 및 반응 시간 2 h 이 최적임을 확인하였다.

XPS분석을 통해 Si-O-Si 결합 및 Zn-O-Si 결합 특성을 확인하였으며, 산화아연과 이산화규소의 조성비가 2 : 1임을 확인하였다. 산화아연과 이산화규소의 조성비가 2 : 1임은 EDS분석을 통해서도 확인하였다.

280 ~ 400 nm의 자외선 영역 흡수율 확인결과 이산화규소가 코팅된 산화아연이 코팅 전 산화아연 보다 자외선 차단 효과가 상승함을 확인하였다. 또한 *in-vitro* 자외선 차단 측정 결과 코팅 전 산화아연을 적용한 시료에 비해 이산화규소가 코팅된 산화아연을 적용한 시료의 UV-A, B 차단 효과가 약 1.2 배 상승하는 것을 확인하였다.

코팅 전 산화아연을 적용한 시료와 이산화규소가 코팅된 산화아연을 적용한 시료에 대해 사용감, 밀착감, 전연성, 광택감 및 커버력 총 5 가지의 사용자 관능 평가 결과 코팅 후 산화아연을 적용한 시료가 평균 2.92 대비 3.44로 우수한 평가를 받았으며, 이에 화장품에 실제 적용하였을 때 가능성이 있음을 확인하였다.

Reference

- I. A. Siddiquey, T. Furusawa, M. Sato, and N. Suzuki, Microwave-assisted silica coating and photocatalytic activities of ZnO nanoparticles, *Bull. Mater. Sci.*, **43**, 3416 (2008).
- A. Moezzi, A. M. Mcdonagh, and M. B. Cortie, Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications, *Chem. Eng. J.*, **185-186**, 1 (2012).
- N. Serpone, D. Dondi, and A. Albini, Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare products, *Inorg. Chim. Acta.*, **360**, 794 (2007).
- S. El-Boury, C. Coureau, L. Boulande, E. Papis, and L. J. M. Coiffard, Effect of the combination of organic and inorganic filters on the sun protection factor (SPF) determined by *in vitro* method, *Int. J. Pharm.*, **340**, 1 (2007).
- A. Salvador and A. Chisvert, Sunscreen analysis a critical survey on UV filters determination, *Anal. Chim. Acta.*, **537**, 1 (2005).
- D. R. Sambandan and D. Ratner, Sunscreens: an overview and update, *J. Am. Acad. Dermatol.*, **64**, 748 (2011).
- European Standards, Regulation (EC) No 1223/2009 of the european parliament and of the council of 30 November 2009 on cosmetic products, *Off. J. Eur. Communities*, **1223**, 61-82 (2009).
- C. L. Kuo, C. L. Wang, H. H. Ko, W. S. Hwang, K. Chang, W. L. Li, H. H. Huang, Y. H. Chang, and M. C. Wang, Synthesis of zinc oxide nanocrystalline powders for cosmetic applications, *Ceramics International*, **36**, 693 (2010).
- S. Miya and R. Roy, Hydrothermal synthesis of fine oxide powders, *Bull. Mater. Sci.*, **23**, 453 (2000).
- W. L. Suchanek and R. E. Riman, Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders, *Adv. Sci. Technol.*, **45**, 184 (2006).
- Z. Cao, Z. Zhanga, F. Wang, and G. Wang, Synthesis and UV shielding properties of zinc oxide ultrafine particles modified with silica and trimethyl siloxane, *Colloids Surf. A*, **340**, 161 (2009).
- Z. Cao and Z. Zhang, Deactivation of photocatalytically active ZnO nanoparticle and enhancement of its compatibility with organic compounds by surface-capping with organically modified silica, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 4151 (2011).
- F. Grasset, N. Saito, D. Li, D. Park, I. Sakaguchi, N. Ohashi, H. Haneda, T. Roisnel, S. Mornet, and E. Duguet, Surface modification of zinc oxide nanoparticles by aminopropyltriethoxysilane, *J. Alloys Compd.*, **360**, 298 (2003).
- M. Guo, P. Diao, and S. Cai, Hydrothermal growth of perpendicularly oriented ZnO nanorod array film and its photoelectrochemical properties, *Appl. Surf. Sci.*, **249**, 71 (2005).
- J. Zhai, X. Tao, Y. Pu, X. Zeng, and J. Chen, Core/shell structured ZnO/SiO₂ nanoparticles: Preparation, characterization and photocatalytic property, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 393 (2010).
- N. Nagai and H. Hashimoto, FT-IR-ATR study of depth profile of SiO₂ ultra-thin films, *Appl. Surf. Sci.*, **172**, 307 (2001).
- J. H. Hong, C. J. Cong, Z. G. Zhang, and K. L.

- Zhang, A new photoluminescence emission peak of ZnO-SiO₂ nanocomposites and its energy transfer to Eu³⁺ ions, *J. Phys. Chem. Solids*, **68**, 1359 (2010).
18. Q. Yuan, N. Li, J. Tua, X. Li, R. Wang, T. Zhang, and C. Shao, Preparation and humidity sensitive property of mesoporous ZnO-SiO₂ composite, *Sens. Actuators B*, **415**, 413 (2010).