

경옥 가루 표면 개질과 화장품에의 응용을 위한 제형 연구

김용우 · 박수남[†]

서울과학기술대학교 정밀화학과 화장품융합기술연구소
(2018년 11월 29일 접수, 2018년 12월 11일 심사, 2018년 12월 31일 채택)

Formulation Studies for Surface Modification and Application to Cosmetics of Jadeite Powder

Yong Woo Kim and Soo Nam Park[†]

Department of Fine Chemistry, Cosmetic R&D Center, Seoul National University of Science and Technology, 232 Gongneung-ro Nowon-gu, Seoul 01811, Korea

(Received November 29, 2018; Revised December 11, 2018; Accepted December 31, 2018)

초 록

경옥 가루는 화장품 제형에 적용 시 분체의 응집 현상으로 인해 제형 안정성에 영향을 주는 단점이 있다. 이러한 문제점을 개선코자 경옥 가루 표면 개질을 통한 새로운 복합 분체를 개발하였고 이를 고형 밤 파운데이션과 선 스틱에 적용하였다. 본 연구에서는 다양한 표면 개질제 중 triethoxycaprylylsilane을 최적의 성분으로 선정하였고 경옥 가루 복합체를 제조하여 각 제형에 적용하였다. 그 결과 고형 밤 파운데이션에서는 제품 자체 색상에 대한 선명도를 유지해 주는 역할을 했고, 선 스틱의 경우는 UVB 영역에서 기존 대비 약 30% 향상된 자외선 차단 효과를 나타내었다. 관능 평가에서 경옥 가루 복합체를 함유하는 제형은 전반적인 지표에서 높은 점수를 나타내었다. 안정성 평가 결과에서는 변색, 변취 및 경도 변화에 대해 안정성이 확인되었다. 결론적으로 경옥 가루 복합체는 무기안료로써 제형 안정성이 확보되었으며, 제품의 색채 선명성 유지 및 자외선 차단제의 부스터 역할도 수행하는 다기능 소재로써 화장품에 응용 가능성이 있음을 확인하였다.

Abstract

The jadeite powder has a disadvantage affecting the stability of the formulation due to the agglomeration of the powder when applied to cosmetic formulations. To overcome this problem, a new composite powder was prepared by modifying the surface of jadeite powder and applied to foundation pact and sun stick. In this study, a triethoxycaprylylsilane among various surface modifiers was selected as an optimum component, and applied to each formulation by making the jadeite powder composite. As a result, the foundation pact maintained the clarity of the product color, and the sun stick gave about 30% higher UV blocking effect in the UVB area compared with that of the blank. In the user sensory evaluation, the formulation containing the jadeite powder composite showed a high score for the overall indicator. The stability evaluation of the formulation was also confirmed that it was stable against discoloration, detachment and hardness. In conclusion, the jadeite powder composite is stable as an inorganic pigment which is applicable to cosmetics as a multifunctional material while maintaining the color clarity of the product and acting as a booster for sunscreen agents.

Keywords: Jadeite powder, Natural materials, Composite, Cosmetics, Inorganic powder

1. 서 론

다양한 계층의 소비자들은 삶의 질 향상과 함께 피부 미용에 대한 관심도 꾸준히 높아지고 있다. 최근 화장품에 대한 소비자들의 니즈는 기초 화장품뿐만 아니라 선 케어 및 색조 화장품까지 그 범위가

확대되고 있다. 따라서 최근 소비자 니즈에 맞는 화장품 개발은 안전성이 확보된 자연 지향적인 천연 소재를 활용한 다양한 복합 기능성 소재의 발굴과 이를 이용한 화장품개발에 관심이 모아지고 있다[1]. 메이크업 화장품에 주로 많이 사용되는 안료로는 착색안료, 백색안료, 체질안료 및 진주 광택안료 등이 있다. 즉, 착색안료 및 백색안료는 화장품에 색상을 부여함으로써 색조를 조정할 뿐만 아니라 피복력도 조정한다. 진주 광택안료는 색상에 진주 광택을 주고, 체질안료는 착색안료의 희석제로써 색조를 조정하는 역할을 하며 제품의 전연성, 부착성 등 사용감과 제품의 제형화에도 역할을 나타낸다[2].

메이크업 화장품에 많이 사용되는 체질안료는 탭크, 마이카, 세리사이트 등이 있다. 이들 체질안료들은 기본적으로 제품의 품질을 결정

[†] Corresponding Author: Seoul National University of Science and Technology, Department of Fine Chemistry, Cosmetic R&D Center, 232 Gongneung-ro Nowon-gu, Seoul 01811, Korea
Tel: +82-2-970-6451 e-mail: snpark@seoultech.ac.kr

Table 1. Content Ratios of Ingredients For Surface-Modification of Jadeite Powder

Ingredient	Content (w/w %)				Remark
	A	B	C	D	
Jadeite	97	97	97	97	
Triethoxycaprylylsilane	3	-	-	-	
Dimethicone	-	3	-	-	Surface modification agent
Stearic acid	-	-	3	-	
Lauroyl lysine	-	-	-	3	
Ethylalcohol	15	15	15	15	Diluted solution

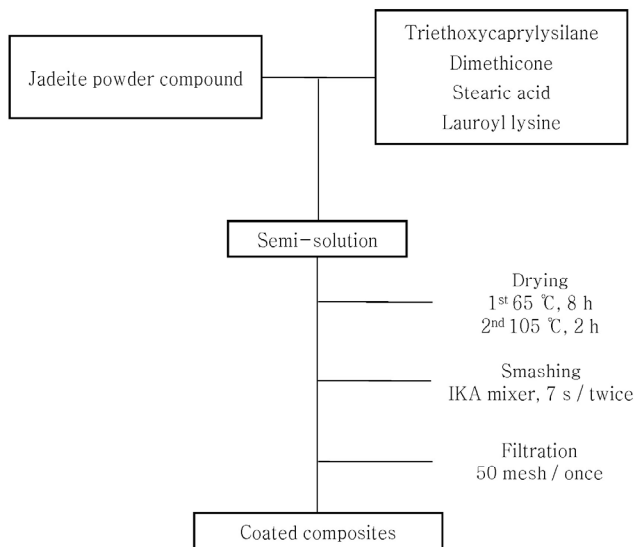


Figure 1. Hybrid coating process of jadeite powder.

하는 데 중요한 역할을 하고 안료 입도 사이즈, 색상 등 물리 화학적 특성에 따라 물성이 상이하다. 이러한 특성에 따라 제형의 퍼짐성, 밀착성, 지속성, 부드러움성, 가벼움성, 촉촉함 등으로 표현되는 사용감의 차이가 발생할 수 있다. 또한, 무기 분체의 경우 안료의 응집력이 매우 강하여 뭉침 혹은 재응집 현상이 발생하기 때문에 이 경우 제형 안정성 문제로 피부 도포 시 균일한 도포가 이루어지지 않을 수도 있다[3,4].

자연 지향적인 내추럴 화장품이 주 트렌드를 이루는 최근의 동향과 더불어 새로운 기능성 천연 소재 개발과 응용 연구도 지속되고 있다. 옥은 예로부터 옥이 지니고 있는 다양한 상징성과 광물의 특성 때문에 장식품을 비롯한 각종 기물에 귀한 소재로 사용되어왔다. 옥은 그 특유의 찬란한 빛깔과 은은한 광채를 내는 특유의 아름다움으로 인해 많은 사람이 선호하는 경향이 있다. 현재 옥 가루는 안티케이징제, 벌킹제(증량제), 미끄럼 조정제/활택제 역할을 하는 배합목적으로 INCI 및 국내 화장품 성분명 사전에 연옥(영문명: nephrite powder, 구조식: $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$)만 등재되어 있고 보습과 노폐물 제거 효과 및 투명성과 부착성, 뭉침 방지 효과에 대한 연구 논문 및 특허 등이 있다[5-7]. 일반적으로 옥은 경옥(비취)과 연옥(백옥)으로 크게 나뉘고 경도는 수정과 같은 치밀한 덩어리로, 빛은 흑색, 청록, 녹색이며 투명하거나 반투명한 것으로 보통, 옥이란 주로 경옥을 가리킨다[8-10].

경옥 가루(jadeite powder)는 현재 화장품 성분 사전에 등재되어 있지 않기 때문에 아직 화장품에서는 사용되고 있지 않다. 저자들은 선행연구에서, 경옥 가루를 화장품에 응용할 목적으로 경옥 가루의 물리

적인 특징, 원적외선 방사, 보습 효과 및 무기안료로써 화장품 제형에 적용될 수 있는지에 대해서 연구하여 보고한 바 있다[11]. 그러나 이러한 연구는 표면 개질되지 않은 경옥 가루에 국한하여 연구되었기 때문에 다양한 화장품 제형에서는 분체 자체의 응집 현상으로 인한 안정성 문제나 사용감에서의 매끄럽지 못한 단점 등이 나타날 수 있다.

본 연구에서는 경옥 가루 표면 개발 혹은 복합화 과정을 통해 이 같은 문제점을 개선하여 경옥 가루 복합체를 함유한 W/O 타입의 고품 밤 파운데이션과 유분산 타입의 선 스틱을 제조하여 색채 선명성, 자외선 차단 효과, 사용자 관능 평가, 안정성 평가를 통해 경옥 가루 복합체가 화장품 제형에 적용 가능성이 있는지를 조사하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 실험 재료

실험에 사용한 경옥 가루(jadeite powder)는 (주)자화전자에서 제공 받았다. 경옥 가루 표면 개질제는 dimethicone (KF-96A-6CS, Shin-Etsu Chemical Co., Japan), lauroyl lysine (Amihope LL, Ajinomoto Co., Japan), triethoxycaprylylsilane (Dynasylan Octeo, Evonik Industries AG, Japan), stearic acid (Palmac 55-16, Acidchem International Sdn Bhd., Malaysia)를 사용하였다. 입자 크기 및 분포는 입도 분석기 (particle size analyzer, PSA, Mastersizer 2000, Malvern, UK)를 이용하였고 자외선 차단 효과 측정은 UV transmittance analyzer (UV-2000S, USA), 색채 선명성은 색차계(CR-10, Minolta, Japan)를 사용하였다. 제형 안정성은 경도계(Fudoh Rheometer, Japan)를 사용하였다.

2.2. 경옥 가루의 표면 복합화 처리

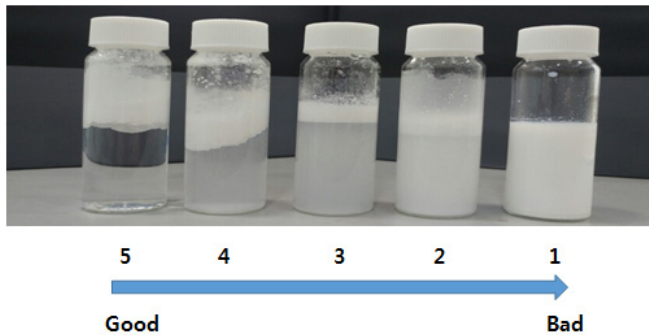
경옥 가루 자체는 서로 응집되려는 성향이 강해 부드러움성 및 점성 안정성이 떨어지며 제형과 함량의 한계를 갖는다는 단점이 있다. 이를 극복하기 위해 표면 복합화를 실시하였다. 경옥 가루의 표면 복합화에 사용한 성분 및 함량비는 Table 1과 같다. 에탄올과 표면 개질제의 비율은 5 : 1로 triethoxycaprylylsilane, dimethicone, stearic acid 및 lauroyl lysine을 에탄올에 녹이고 물과 혼합시킨 후 파우더와 함께 95 °C, 24 h 반응시킨다. 건조 공정(1차 65 °C에서 8 h 건조한 후, 2차로 105 °C, 2 h)을 통해 얻은 건조된 파우더를 분쇄 및 50 mesh로 여과 처리하였다. 이때 사용한 장비는 IKA mixer (7 s/twice 처리)를 사용하였다(Figure 1).

2.3. 입자크기 및 분포 측정

표면 개질된 경옥 가루의 입도 크기 및 분포는 PSA를 이용하였다. 입자 사이즈의 측정 온도는 25 °C, 산란각은 165°, 광원으로는 argon 레이저를 사용하여 70번씩 3회 측정하여 dynamic light scattering

Table 2. Triethoxycaprylylsilane Ratios as Surface Modifier of Jadeite Powder

Ingredient	Content (w/w %)					Remark
	A	B	C	D	E	
Jadeite	99.5	99.0	98.0	97.0	95.0	
	0.5	-	-	-	-	
	-	1.0	-	-	-	
Triethoxycaprylylsilane	-	-	2.0	-	-	Surface modification agent
	-	-	-	3.0	-	
	-	-	-	-	5.0	
Ethylalcohol	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	Diluted solution



¹⁾Reference : Talc.

Figure 2. Evaluation standard of hydrophobicity test for powder.

(DLS)기술에 의한 사이즈의 평균값을 계산하였다. 측정은 3회 측정하여 평균값으로 하였다.

2.4. 표면 개질된 경옥 가루 복합체 hydrophobicity test

50 mL 물에 표면 개질제 3%의 경옥 가루 2 g을 투입하여 agi mixer (60 s/600 rpm)로 혼합하였다. 이후 10 min 동안 방치 후 육안으로 상태를 확인하였다. Figure 2는 분산 상태에 따른 기준을 나타낸다.

2.5. 표면 개질된 경옥 가루 복합체 oil compatibility test

표면 개질된 분체의 오일간 상용성을 파악하기 위하여 본 실험을 진행하였다. 오일은 화장품 제형에서 다양하게 사용되고 있는 오일 군인 UV filter, ester oil, silicone oil에서 가장 보편적으로 사용하는 오일 1종씩 선택하여 적용하였다.

1) 50 mL 오일에 표면 개질제 3%, 경옥 가루 2 g을 투입하여 agi mixer (120 s/800 rpm) 혼합하였다. 이후 conical tube로 옮겨 원심분리 (60 s/1,000 rpm) 하고 동일한 조건을 반복하여 시간별 침전되는 시점을 육안으로 확인하였다(Figure 3).

2) 40 mL 오일에 표면 개질제 3%, 경옥 가루 4 g을 투입하여 agi mixing (120 s/800 rpm) mixing 하였다. 이후 conical tube에 옮겨 원심분리(120 s/1,000 rpm) 하고 tube 내 내용물을 제거하여 침전된 성분의 무게를 초기 투입량 대비 백분율로 나타내었다.

2.6. Triethoxycaprylylsilane을 이용한 경옥 가루 표면 복합화 처리

Hydrophobicity 및 oil compatibility test를 통해 경옥 가루의 가장 이상적인 표면 개질제로 triethoxycaprylylsilane을 선정하였다. 이에 triethoxycaprylylsilane의 적합한 함량을 확인하기 위해 Table 2의 비



Figure 3. Evaluation standard of oil compatibility test for jadeite powder deposition.

율로 표면 복합화를 추가로 실시하였다. 방법은 기존과 동일하다.

2.7. 표면 개질된 경옥 가루를 함유한 제형 제조

2.7.1. W/O type의 고휘 밤 파운데이션의 제조

메이크업 화장품에 사용되는 다양한 무기안료 중 백색안료는 피부의 커버력을 부여하여 피부 결점을 보완하며 체질안료의 경우 발림성, 퍼짐성, 흡습성 등에 영향을 준다. 또한 피부에 부작용이 없고 지속성, 내수성, 부착력, 안정성 등을 가져야 할 뿐만 아니라 안료가 균일하게 분산되어야 한다. 본 실험에서는 최근 트렌드인 고휘 밤 타입의 파운데이션에 표면 개질된 경옥 가루를 적용하였을 때 제형이 가지는 색채 선명성 및 안정성 등을 조사하여 제품에 응용 가능성이 있는지를 확인하였다. 고휘 밤 파운데이션에서 총 무기안료는 10% 내외로 사용되며 체질안료는 대개 2~5% 함량으로 사용되는데, 본 연구에서는 Table 3과 같이 표면 개질된 경옥 가루 3% 함유한 파운데이션을 제조하였다. 제조방법은 파우더 상을 분쇄하여 입자를 균일화시킨 후 오일 상에 투입하여 85 °C까지 가온시킨다. 수상 역시 85 °C까지 가온하여 오일 상에 투입 후 유화시킨다.

2.7.2. 고 자외선 차단지수를 갖는 선 스틱의 제조

자외선 차단제를 함유한 선 케어 제품은 자외선 노출로 인한 피부의 악영향을 막기 위한 현대인의 필수 아이템이다. 그중 선 스틱의 경우 최근 꾸준히 주목받는 제품 중 하나이며, 사용감 및 제형 차별화에 대해 소비자들이 니즈가 꾸준히 증가되고 있는 만큼 선 케어 제품의

Table 3. Composition of W/O Foundation Pact

Phase	INCI	Content (w/w %)				
		Blank	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
Powder phase	Titanium dioxide × talc × methicone	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
	Iron oxide × triethoxycaprylylsilane	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
	Iron oxide × triethoxycaprylylsilane	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
	Iron oxide × triethoxycaprylylsilane	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	Jadeite × triethoxycaprylylsilane	-	3.00	-	-	-
	Talc × triethoxycaprylylsilane	-	-	3.00	-	-
	Sericite × triethoxycaprylylsilane	-	-	-	3.00	-
	Mica × triethoxycaprylylsilane	-	-	-	-	3.00
Oil phase	Isoeicosane	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
	Disteardimonium hectorite	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	Ethylhexyl methoxycinnamate	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
	Ethylhexyl salicylate	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
	Homosalate	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
	Diethylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoate	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
	Cetyl peg/ppg-10/1 dimethicone	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
	Sorbitan sesquioleate	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	Cyclopentasiloxane	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
	Ethylhexylglycerin	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	Candelilla wax	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
	Ceresin wax	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	Water phase	Water	To 100	To 100	To 100	To 100
Butylene glycol		6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
Phenoxyethanol		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
Magnesium sulfate		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30

중심으로 발돋움 할 충분한 잠재력을 지니고 있다. 선 스틱은 고형 타입 제형으로 직접 손을 사용하지 않고, 쉽고 안전하게 도포할 수 있고 얇게 발리지만 지속력이 뛰어난 장점이 있다. 선 스틱 제형에 일반적으로 체질안료는 3~7% 함량으로 사용되며, 본 연구에서는 Table 4와 같이 5% 함량이 적용된 선 스틱을 제조하였다. 제조방법은 오일 상을 85 °C까지 가온하여 완전 용해한 후 파우더 상을 투입하여 Agi mixer 로 충분히 분산시킨다.

2.8. 색채 선명성

표면 개질된 경옥 가루를 함유한 고형 밤 파운데이션의 색채 선명성을 색차계로 확인하였다. 각 피시험자는 시험에 앞서 세안 후 항온 항습조건(온도 25 ± 3 °C, 상대습도 45 ± 3%)에서 20 min 동안 신체 시험부위를 안정화시켰다. 뺨 부위의 동일한 위치에 동일한 양의 고형 밤 파운데이션을 도포하여 피부색을 측정하였다. L 값은 밝기 (whiteness), a 값은 redness, b 값은 yellowness, dE × ab는 STD (blank) 와의 색차를 나타낸다.

2.9. 자외선 차단지수 측정

자외선 차단지수를 측정하기 위해 UV transmittance analyzer를 통해 *in vitro* 시험을 진행하였다. 시료는 2 μm/cm²의 수준으로 poly(methyl methacrylate) (PMMA) plate에 도포하고 15 min 건조시킨 후 측정하

였다. 실험은 5회 평균값으로 하였다.

2.10. 제형 안정성

표면 개질된 경옥 가루를 함유한 고형 밤 파운데이션과 선 스틱의 제형 안정성을 평가하기 위해 대한민국 식품의약품안전처의 “화장품 안정성시험 가이드라인”의 보존 실험법에 따라 진행하였다. 제형을 각각 플라스틱 용기에 8주 동안 5, 25, 40, 50, CYC (-5~40 °C, 1 cycle/48 h)에서 보관하여 초기부터 3일, 1, 2, 4, 8주까지 제형의 경도를 측정하였다.

2.10.1. 경도 측정법

본 연구에 사용된 제형은 모두 유동성이 없는 고형타입이기 때문에 경도계로 침입도를 측정하였다. 일정한 힘을 제형에 가하여 제형이 가지는 저항값을 측정하는 기기를 사용하였고 실험 조건은 1 mm ϕ, 30 cm/min, 10 mm depth로 하였다.

2.11. 사용자 관능 평가

고형 밤 파운데이션과 선 스틱에 대한 관능 평가는 객관적인 평가를 위해 25~35세 피시험자 23명을 대상으로 각각의 제품을 평가자들이 알 수 없도록 blind test로 진행하였다. 항목은 밀착성, 퍼짐성, 가벼움성, 촉촉함, 지속성, 부드러움성의 총 6가지로 진행하였고 평가 결

Table 4. Composition of Sun Stick

Phase	INCI	Content (w/w %)					
		Blank	Sample A	Sample B	Sample C	Sample D	Sample E
Oil phase	Ethylhexyl methoxycinnamate	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
	Ethylhexyl salicylate	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
	Octocrylene	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
	Bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
	Diethylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoate	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
	Polyethylene	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
	Ozokerite	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	Dimethicone	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	Cetyl ethylhexanoate	To 100	To 100	To 100	To 100	To 100	To 100
	Isopropyl palmitate	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
	Lauryl polyglyceryl-3 polydimethylsiloxyethyl dimethicone	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	Dehydroacetic acid	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Powder phase	Vinyl dimethicone/methicone silsesquioxane crosspolymer	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
	Methyl methacrylate crosspolymer	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
	Jadeite × triethoxycaprylylsilane	-	5.00	-	-	-	-
	Talc × triethoxycaprylylsilane	-	-	5.00	-	-	-
	Sericite × triethoxycaprylylsilane	-	-	-	5.00	-	-
	Titanium dioxide × triethoxycaprylylsilane	-	-	-	-	5.00	-
	Mica × triethoxycaprylylsilane	-	-	-	-	-	5.00

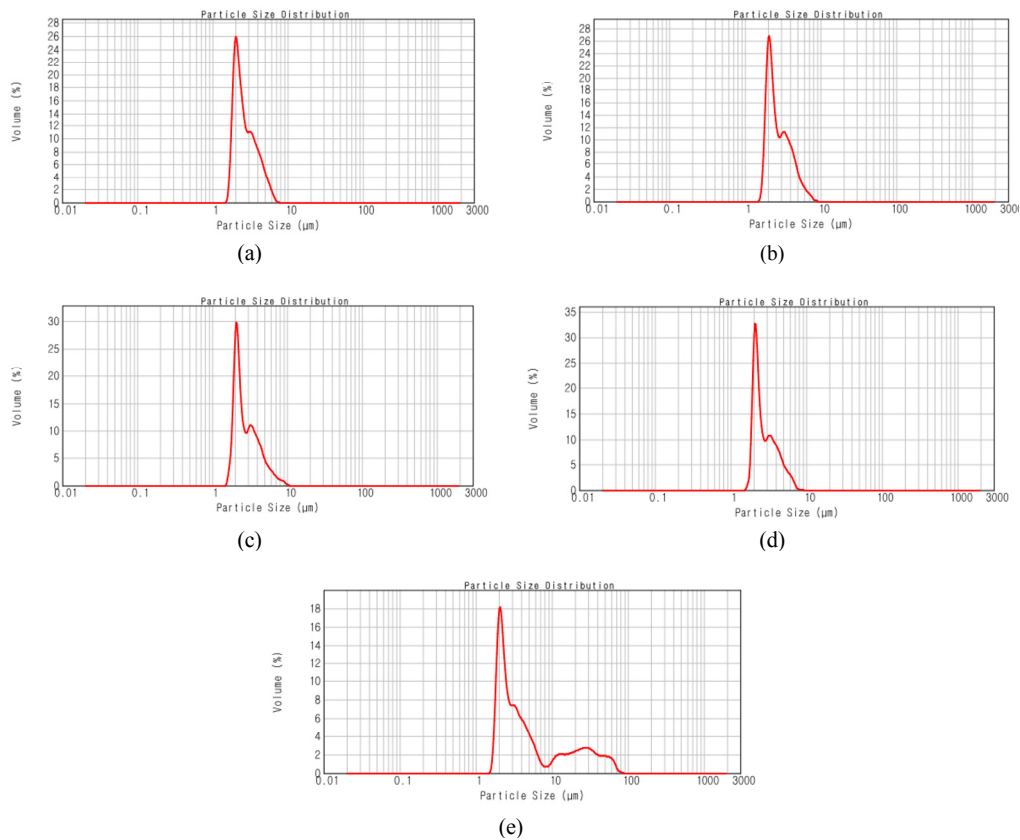


Figure 4. Particle size of surface treated jadeite powder. (a) Reference, (b) Triethoxycaprylylsilane-jadeite powder, (c) Dimethicone-jadeite powder, (d) Stearic acid-jadeite powder, (e) Lauroyl lysine-jadeite powder.

Table 5. Oil Compatibility Test Results of Surface Treated Jadeite Powder

(min)

	UV filter	Ester oil	Silicone oil
Jadeite × triethoxycaprylylsilane	4	3	4
Jadeite × dimethicone	3	3	4
Jadeite × stearic acid	2	3	1
Jadeite × lauroyl lysine	1	3	1

¹⁾ UV filter : Ethylhexyl methoxycinnamate, ²⁾Ester oil : Butylene glycol dicaprylate/dicaprate, ³⁾Silicone oil : Cyclopentasiloxane.

Table 6. Oil Compatibility Test Results of Surface Treated Jadeite Powder

(%)

	UV filter	Ester oil	Silicone oil
Jadeite × triethoxycaprylylsilane	52	50	40
Jadeite × dimethicone	70	52	52
Jadeite × stearic acid	59	56	66
Jadeite × lauroyl lysine	60	59	95

¹⁾ UV filter : Ethylhexyl methoxycinnamate, ²⁾Ester oil : Butylene glycol dicaprylate/dicaprate, ³⁾Silicone oil : Cyclopentasiloxane.

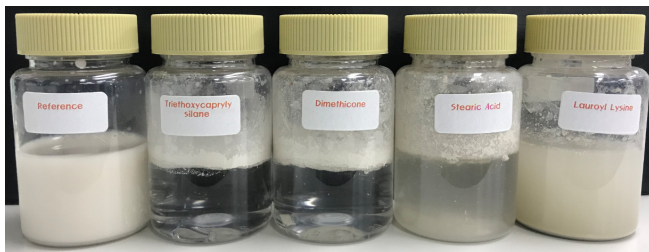


Figure 5. Hydrophobicity test results of surface treated jadeite powder.



Figure 6. Results of the jadeite powder hydrophobicity test according to the surface modifier content.

과는 1 (나뭇)~5 (중음)으로 수치화하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 입자크기 및 분포 측정

표면 개질되지 않은 경옥 가루와 표면 개질제 처리한 경옥 가루의 입자 크기를 측정하였고 그에 대한 중심 입도(d_{50})는 다음과 같다. Reference 2.478 μm (Figure 4a), triethoxycaprylylsilane 2.522 μm (Figure 4b), dimethicone 2.533 μm (Figure 4c), stearic acid 2.500 μm (Figure 4d), lauroyl lysine 3.406 μm (Figure 4e)이다. 각 표면 개질제로 복합화한 경옥 가루의 경우 reference와 비교 시 lauroyl lysine으로 표면 개질한 경옥 가루를 제외하고는 비교적 균일한 사이즈를 나타내었다.

3.2. Hydrophobicity test를 통한 복합제 적합성 확인

다양한 표면 개질제로 개질된 경옥 가루의 표면 복합화가 성공적으로 이루어졌는지를 평가하기 위해 발수력 test를 실시하였다(Figure 5). 표면 개질제가 triethoxycaprylylsilane, dimethicone인 경우 가장 우수한 발수력을 갖는 것으로 확인되었다. 반면 stearic acid와 lauroyl lysine으로 표면 개질된 경옥 가루의 경우 일부 물에 혼탁되거나 침전되는 현상이 나타나며, 이는 완전히 표면 개질되지 않았거나 표면 개질제가 가지는 일부 친수기에 의한 영향으로 보인다.

3.3. Oil compatibility test를 통한 화장품로의 적합성 확인

표면 개질된 경옥 가루가 화장품에 많이 사용되는 오일과과의 상용성 확인을 통해 다양한 제형에 적용하기 위한 적합성 여부를 확인하였다. 오일군은 화장품 특히 선 케어 기능을 가지는 제품에 주로 사용되는 UV filter, ester oil, silicone oil로 선정하였고 그중 가장 보편적으로 사용하는 ethylhexyl methoxycinnamate, butylene glycol dicaprylate/dicaprate, cyclopentasiloxane을 각각 사용하였다. 표면 개질된 경옥 가루를 각각의 오일에 고루 분산 후 원심분리를 통해 침전 여부(육안 평가)와 양(정량 평가)을 확인하여 오일과의 상용성을 확인하였다. 침전 여부를 확인하는 육안 평가(Table 5)에서는 triethoxycaprylylsilane이 침전 속도가 가장 느렸으며, 침전 양을 확인하는 정량 평가(Table 6) 역시 triethoxycaprylylsilane이 일정 시간 동안 가장 작은 비율의 침전물을 남긴 것으로 보아 각 오일에 대한 분산성이 가장 높은 것을 확인할 수 있었다. 두 시험이 결과를 통해 triethoxycaprylylsilane이 경옥 가루의 표면 개질제 중 가장 우수한 오일 상용성을 갖는 것을 확인할 수 있었다.

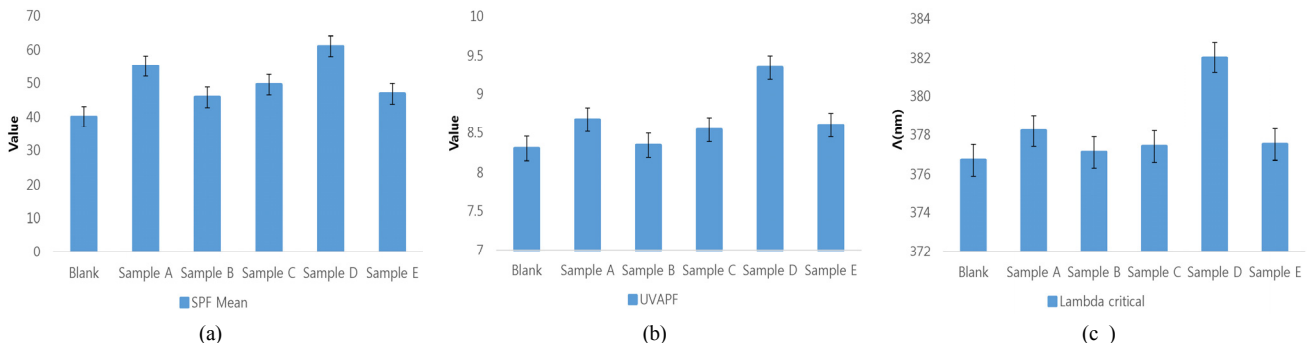
3.4. Triethoxycaprylylsilane을 이용한 표면 개질제로써 적정 함량 확인

다양한 함량의 triethoxycaprylylsilane을 경옥 가루 표면에 복합화하여 표면 개질제로써 최적의 함량을 확인하였다. 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0%의 비율로 표면 개질하였고 이를 hydrophobicity test를 통해 그

Table 7. Color Clarity of Foundation Pact of Surface Treated Jadeite Powder

	The color sense presentations			dE × ab
	L	a	b	
Blank	67.80	12.69	19.66	-
Sample 1	67.53	12.69	19.61	0.28
Sample 2	67.71	12.69	19.05	0.62
Sample 3	67.84	12.38	18.77	0.95
Sample 4	67.64	12.73	18.87	0.81

¹⁾Sample 1 : Jadeite, ²⁾Sample 2 : Talc, ³⁾Sample 3 : Sericite, ⁴⁾Sample 4 : Mica, ⁵⁾L : Whiteness, ⁶⁾a : Redness, ⁷⁾b : Yellowness, ⁸⁾dE × ab : Color difference.



¹⁾Sample A : Jadeite, ²⁾Sample B : Talc, ³⁾Sample C : Sericite, ⁴⁾Sample D : Titanium dioxide, ⁵⁾Sample E : Mica.

Figure 7. Detailed index of UV transmittance analysis for sun stick. (a) SPF mean, (b) UVAPF, (c) Lambda critical.

결과를 확인하였다. Figure 6에서 보듯 3.0% 이상의 표면 개질제가 처리된 경옥 가루에서 완벽한 발수력을 확인할 수 있었고 최적의 함량 역시 3.0%로 선정하였다.

3.5. 색채 선명성 측정

파운데이션은 피부색을 조절하고 잡티나 기미, 주근깨 등의 피부 결점을 커버하는 역할을 한다. 일반적으로 체질안료의 경우 메이크업 제품에 적용될 때 제품이 갖는 고유의 색에 대해 영향을 주어서는 안 된다. 본 연구에서는 색차성을 갖는 Lab 표색계로부터 체질안료를 포함하지 않는 파운데이션과 각 체질안료가 포함된 파운데이션을 바른 얼굴부위의 색차를 측정함으로써 제형 적용 시 파운데이션이 갖는 본연의 색채 선명성을 확인하였다. L 값(밝기, whiteness)은 수치가 클수록 밝기가 높으며, dE × ab 값은 클수록 기준과 색상 차이가 크음을 의미하기 때문에 색상 차이가 높을수록 발색력이 높아진다. 표면 개질된 경옥 가루를 3% 함유한 고휘 밤 파운데이션의 색채 선명성을 알아보기 위해 색차계를 이용하여 피시험자의 뺨 부위의 피부색을 측정하였다. 실험 결과 dE × ab 값은 sample 3 > sample 4 > sample 2 > sample 1 순으로 감소하였다. 이는 sample 1이 blank와 가장 작은 색상 차이를 나타냄을 알 수 있었다(Table 7). 결론적으로, 표면 개질된 경옥 가루 함유 고휘 밤 파운데이션은 탭크, 세리사이트 및 마이카를 함유한 것과 비교할 때 피부 도포 후 제품 자체의 색을 더욱 선명하게 표현할 수 있음을 시사하였다.

3.6. In vitro test를 통한 자외선 차단 효과 측정

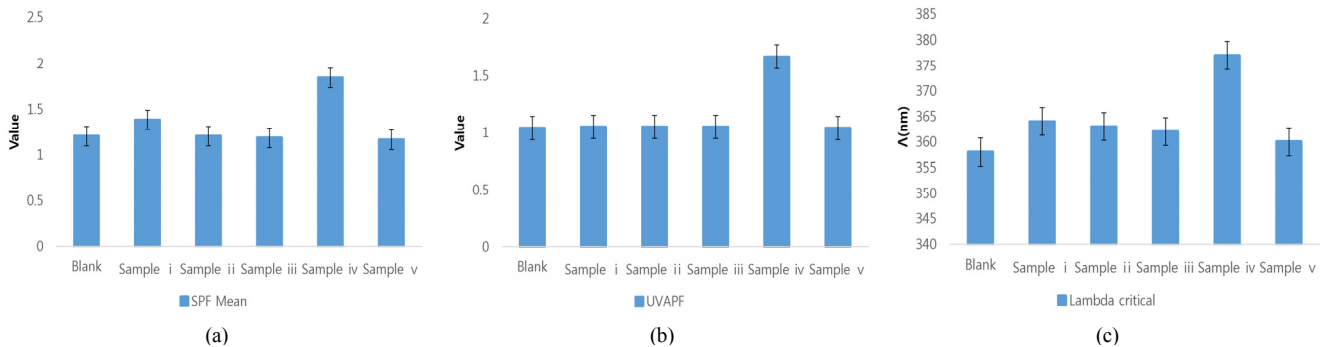
표면 개질된 경옥 가루를 5% 함유한 선 스틱의 자외선 차단 효과를 UV transmittance analyzer로 측정하였다. 실험은 각 시료당 5회 측정하였고 그 평균값을 사용하였다. 실험 결과, blank 대비 표면 개질된 경옥 가루를 함유한 sample A에서 약 30% UVB 차단 효과가 향상되었다(Figure 7). 또한 UVA 및 자외선 차단능에 대한 지표로 사용되는 lambda critical 값에서는, 자외선 차단제로 화장품에 사용되는 titanium dioxide를 포함한 sample D가 가장 우수한 자외선 차단 효과를 나타냈고, 그 외 나머지 체질안료를 함유한 군과 비교 시 경옥 가루를 함유한 제품에서 비교적 자외선 차단 효과가 향상되었다(Figure 7). 추가로 체질안료 자체의 자외선 차단 효과를 비교하기 위해 자외선 차단제를 포함하지 않은 스틱을 제조하고 동일한 방법으로 자외선 차단 효과를 측정하였다(Table 8). 실험 결과, 상기에서 기술했던 선 스틱의 결과와 유사한 경향성(Figure 8)을 나타냈다. 이는 표면 개질된 경옥 가루의 분산성 및 균질성을 등의 물리 화학적 특성이 자외선 차단 효과를 증가시키는 데 기여함을 시사한다고 볼 수 있다.

3.7. 제형 안정성 평가

고형 밤 파운데이션과 선 스틱의 제형 안정성을 평가하기 위해 각각 8주간 온도별 조건에 보관하여 3일, 1, 2, 4, 8주까지 경도 변화를 비교하였다. 외관상 모든 제형에서 8주 동안 변색, 분리 등의 특이 현상들은 발견되지 않았다. 고휘 밤 파운데이션 및 선 스틱에서 경옥 가루를 함유한 sample 1, sample A가 blank 및 보편적으로 사용되는 체질안료와 비교했을 때 경시적으로 유사한 경도 변화를 확인할 수 있다(Figures 9, 10). 이러한 결과를 볼 때 표면 개질된 경옥 가루에 대한

Table 8. Composition of Stick without UV Filter

Phase	INCI	Content (w/w %)					
		Blank	Sample i	Sample ii	Sample iii	Sample iv	Sample v
Oil phase	Polyethylene	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
	Ozokerite	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	Dimethicone	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	Cetyl ethylhexanoate	To 100	To 100	To 100	To 100	To 100	To 100
	Isopropyl palmitate	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
	Lauryl polyglyceryl-3 polydimethylsiloxyethyl dimethicone	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	Dehydroacetic acid	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Powder phase	Vinyl dimethicone/methicone silsesquioxane crosspolymer	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
	Methyl methacrylate crosspolymer	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
	Jadeite × triethoxycaprylylsilane	-	5.00	-	-	-	-
	Talc × triethoxycaprylylsilane	-	-	5.00	-	-	-
	Sericite × triethoxycaprylylsilane	-	-	-	5.00	-	-
	Titanium dioxide × triethoxycaprylylsilane	-	-	-	-	5.00	-
	Mica × triethoxycaprylylsilane	-	-	-	-	-	5.00



¹⁾Sample i : Jadeite, ²⁾Sample ii : Talc, ³⁾Sample iii : Sericite, ⁴⁾Sample iv : Titanium dioxide, ⁵⁾Sample v : Mica.

Figure 8. Detailed index of UV transmittance analysis for stick without UV filter. (a) SPF mean, (b) UVAPF, (c) Lambda critical.

안정성 즉, 제품 적용의 적합함을 확인할 수 있었다.

3.8. 사용자 관능 평가

표면 개질된 경옥 가루를 함유한 고흥 밤 파운데이션과 선 스틱의 관능 평가를 시행하였다. 고흥 밤 파운데이션의 경우 경옥 가루를 함유한 sample 1이 blank 및 타 체질안료와 비교 시 밀착성, 지속성, 부드러움 항목에서 특히 우수한 결과를 나타내었다(Table 9, Figure 11). 퍼짐성 및 가벼움성에서 유사하거나 일부 낮은 점수를 획득한 것은 경옥 가루의 입자 사이즈 및 제형 내 경도가 원인인 것으로 판단된다. 선 스틱의 경우 표면 개질된 경옥 가루를 함유한 sample A가 대부분의 항목에서 높은 점수를 획득하였다(Table 10, Figure 12).

4. 결 론

본 연구는 최근 친환경, 마일드한 컨셉을 추구하는 화장품 트렌드에 맞춰 천연 소재인 경옥 가루를 화장품 성분으로 사용하기 위해 표면 개질을 통해 매끄럽지 못한 점과 응집으로 인한 경시적 안정성 하

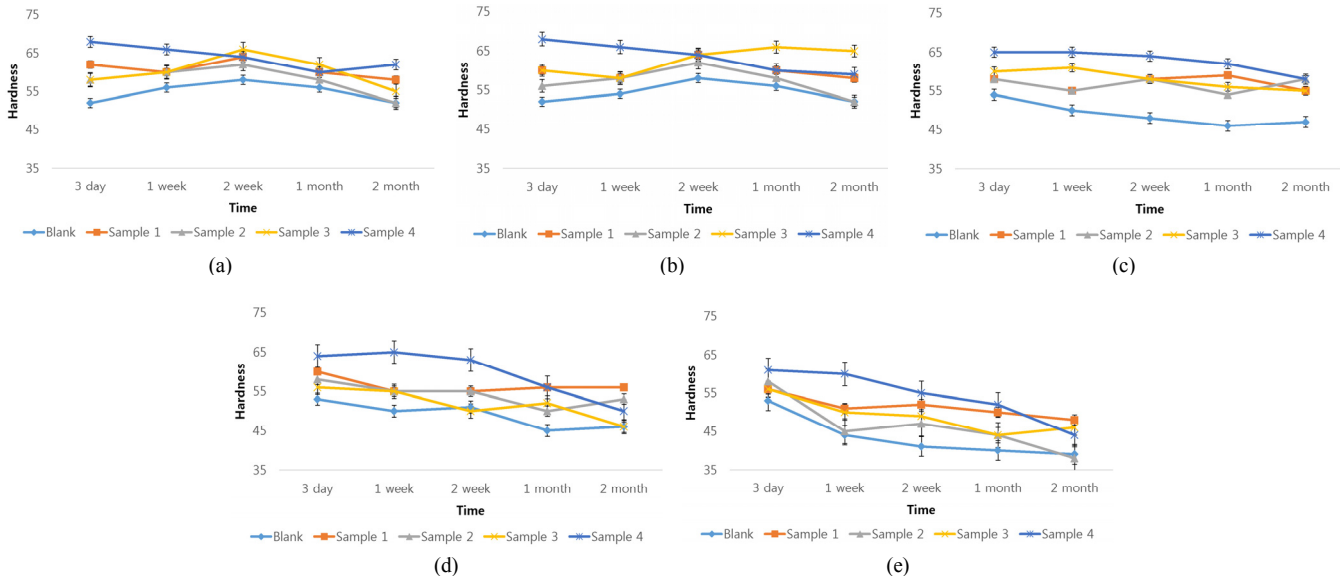
락과 같은 단점을 개선하고자 하였다. 이를 위해 가장 적합한 표면 개질제를 선택하여 복합 소재 3% 함유한 고흥 밤 파운데이션 및 5% 함유한 선 스틱을 제조하여 각 제형이 주는 효과와 관능 평가, 제형 안정성을 통해 화장품에 응용 가능성을 판단하였다.

1) 본 연구에서는 경옥 가루의 표면 개질을 위한 표면 개질제로 triethoxycaprylylsilane, dimethicone, straric acid, lauroyl lysine을 이용하여 표면 복합체를 제조하고 복합체가 가지는 hydrophobicity test, oil compatibility test 및 입자 분포도 자료를 통해 최적의 표면 복합체를 선정하였다.

2) Triethoxycaprylylsilane을 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0%, 함량별로 경옥 가루에 표면 개질 후 hydrophobicity test를 통해 최적의 함량 조건을 확인하였다.

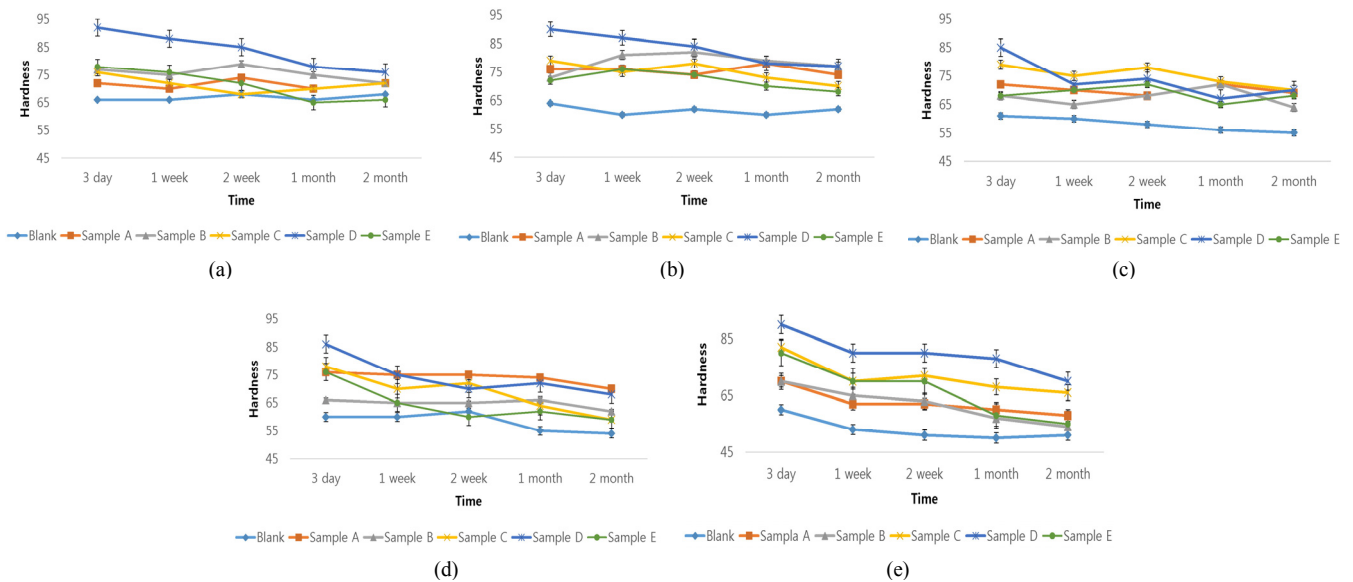
3) Triethoxycaprylylsilane이 3.0% 표면 개질된 경옥 가루를 각각 3.0, 5.0% 함유한 고흥 밤 파운데이션(W/O type), 선 스틱(oil dispersion)을 제조하였다.

4) 색채 선명성 평가를 통해 표면 개질된 경옥 가루 3%를 함유한 고흥 밤 파운데이션이 착색제로 사용되는 titanium dioxide만 함유한



¹⁾Sample 1 : Jadeite, ²⁾Sample 2 : Talc, ³⁾Sample 3 : Sericite, ⁴⁾Sample 4 : Mica.

Figure 9. Change of hardness for foundation pact with time. (a) 5 °C, (b) 25 °C, (c) 40 °C, (d) 50 °C, (e) CYC.



¹⁾Sample A : Jadeite, ²⁾Sample B : Talc, ³⁾Sample C : Sericite, ⁴⁾Sample D : Titanium dioxide, ⁵⁾Sample E : Mica.

Figure 10. Change of hardness for sun stick with time. (a) 5 °C, (b) 25 °C, (c) 40 °C, (d) 50 °C, (e) CYC.

군(blank)과 비교 시 가장 작은 색차값을 가짐에 따라 파운데이션 본연의 색을 보다 선명하게 나타내었다.

5) 표면 개질된 경옥 가루 5%를 함유한 선 스틱 제품은 UVB 영역에서 약 30%의 자외선 차단 효과를 향상시켰다. 따라서 표면 개질된 경옥 가루는 자외선 차단제의 부스터로서도 이용될 수 있음을 시사하였다.

6) 표면 개질된 경옥 가루를 포함한 고형 밤 파운데이션 및 선 스틱 제형 안정성 평가 결과, 두 제형 모두 8주 동안 육안상 변색, 변취 및 특이 현상이 발견되지 않았으며, 경도 변화 역시 모두 안정하였다.

7) 사용자 관능평가를 통해 표면 개질된 경옥 가루를 함유한 고형

밤 파운데이션의 경우 보편적으로 사용하는 체질안료 및 blank보다 밀착성, 지속성, 부드러움성에서 개선됨을 확인하였다. 선 스틱의 경우 대부분 항목에서 우수한 결과를 얻었으며, 특히 선 케어 제품에서 가장 중요하게 생각되는 지표인 밀착성 및 지속성 측면에서 향상된 효과를 토대로 차후 선 스틱뿐만 아니라 크림 및 젤과 같은 다양한 제형에 접목이 기대된다.

결과적으로, 표면 개질된 경옥 가루는 무기안료로서 트렌드를 이끄는 제품에 첨가되었을 때 기존 체질안료를 적용한 제품과 유사하거나 혹은 더욱 뛰어난 기능을 부여하였고, 제형 안정성을 확보하여 다양한 기능을 가진 원료로 사용될 수 있음을 확인하였다. 경옥을 적합한

Table 9. Sensory Test Results for Foundation Pact Containing Surface Treated Jadeite Powder

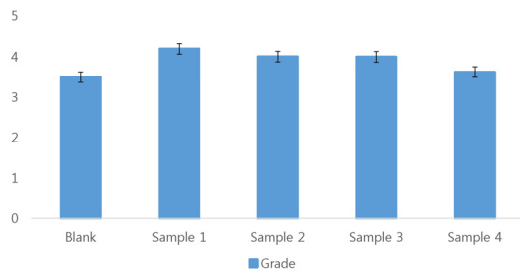
	Adherency	Spreadability	Lightness	Moistness	Durability	Softness
Blank	2.5	4.5	3.5	4.5	3.0	3.5
Sample 1	4.3	4.2	4.0	4.1	4.2	4.4
Sample 2	3.5	4.1	4.5	3.8	3.7	4.5
Sample 3	4.3	4.0	3.9	4.0	4.0	3.8
Sample 4	4.5	3.0	3.4	3.9	3.8	3.2

¹⁾Sample 1 : Jadeite, ²⁾Sample 2 : Talc, ³⁾Sample 3 : Sericite, ⁴⁾Sample 4 : Mica, ⁵⁾1 : Worst, ⁶⁾2 : Bad, ⁷⁾3 : Normal, ⁸⁾4 : Good, ⁹⁾5 : Excellent.

Table 10. Sensory Test Results for Sun Stick Containing Surface Treated Jadeite Powder

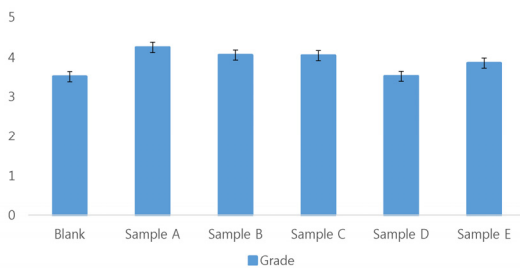
	Adherency	Spreadability	Lightness	Moistness	Durability	Softness
Blank	2.5	4.0	3.5	4.5	3.0	3.5
Sample A	4.5	4.2	4.2	4.1	4.2	4.4
Sample B	3.5	4.2	4.5	3.8	4.0	4.5
Sample C	4.3	3.8	4.0	4.2	4.0	4.0
Sample D	4.7	3.2	3.0	3.2	4.3	2.7
Sample E	3.8	3.5	3.8	4.3	4.0	3.8

¹⁾Sample A : Jadeite, ²⁾Sample B : Talc, ³⁾Sample C : Sericite, ⁴⁾Sample D : Titanium dioxide, ⁵⁾Sample E : Mica, ⁶⁾1 : Worst, ⁷⁾2 : Bad, ⁸⁾3 : Normal, ⁹⁾4 : Good, ¹⁰⁾5 : Excellent.



¹⁾Sample 1 : Jadeite, ²⁾Sample 2 : Talc, ³⁾Sample 3 : Sericite, ⁴⁾Sample 4 : Mica.

Figure 11. Sensory test results for foundation pact containing surface treated jadeite powder.



¹⁾Sample A : Jadeite, ²⁾Sample B : Talc, ³⁾Sample C : Sericite, ⁴⁾Sample D : Titanium dioxide, ⁵⁾Sample E : Mica.

Figure 12. Sensory test results for sun stick containing surface treated jadeite powder.

소재와 복합화시켜 다양한 제형에 적용함으로써 천연 소재가 갖는 마일드한 이미지 및 경옥이 갖는 고귀한 이미지가 부여된 고부가가치 제품의 개발 통해 새로운 기능성 소재로 응용할 가능성을 확인하였다.

References

1. J. J. Ahn, Recent trends in color cosmetics naturalistic, *Korean J. Aesthet. Cosmetol.*, **12**(3), 323-330 (2014).
2. T. Kani, T. Suzuki, M. Tsukada, and H. Kamiya, Influence of surface-adhered nanoparticles and nanoporous structure on bulk flowability of silica, *Powder Technol.*, **176**, 108-113 (2007).
3. Y. S. Kang, K. Y. Kyong, M. J. Rand, D. H. Bae, Y. K. Lee, W. G. Cho, S. K. Choi, and S. K. Han, *Science in Cosmetics and Living Health Supplies 1*, 230-230, Shin Kwang Publ., Seoul, Korea (2008).
4. H. W. Lee, S. H. Kang, and K. D. Nam, Characteristics of inorganic pigments used for cosmetic, *J. Korean Oil Chem. Soc.*, **11**(2), 7-15 (1994).
5. M. M. C. Roovers, R. Westerkamp, and P. Blais, Cosmetic kit and method, US Patent 20030077238 A1 (2003).
6. J. H. Kim, Cosmetics which contain nephrite jade powder and process for preparing thereof, Korean Patent 10-0279694 (2000).
7. K. S. Yun and J. Y. Kim, cosmetic composition for containing jade powder, Korean Patent 10-0441773 (2004).
8. A. Relier, P. M. Wilde, and H. G. Wiedemann, Thermal reactivity of jadeite and nephrite, *J. Therm. Anal.*, **40**, 99-105 (1993).
9. C. T. Prewitte and C. W. Burnham, The crystal structure of jadeite, NaAlSi₂O₆, *Am. Mineral.*, **51**, 956-975 (1966).
10. G. E. Harlow and S. S. Sorensen, Jade (nephrite and jadeite) and serpentinite: Metasomatic connections, *Int. Geol. Rev.*, **47**(2), 113-146 (2005).
11. K. M. Kim, Y. W. Kim, I. G. Hong, and S. N. Park, Physicochemical properties of jadeite powder and its application to cosmetic formulations, *Appl. Chem. Eng.*, **29**, 81-96 (2018).
12. B. H. Yoo, C. M. Park, T. J. Oh, S. H. Han H. H. Kang, and I. S. Chang, Investigation of jewelry powders radiation far-infrared

- rays and the biological effects on human skin, *J. Cosmet. Sci.*, **50**, 175-184 (2002).
13. I. A. Siddiquey, T. Furusawa, M. Sato, and N. Suzuki, Microwave assisted silica coating and photocatalytic activities of ZnO nanoparticles, *Bull. Mater. Sci.*, **43**, 3416-3424 (2008).
 14. R. S. Hunter, Accuracy, Precision, and stability of new photoelectric color-difference meter, *J. Opt. Soc. Am.*, **38**(12), 1094-1094 (1948).
 15. J. S. Ko, J. H. Lee, and K. C. Sung, A study on the powders for makeup cosmetics, *J. Korean Oil Chem. Soc.*, **29**(2), 286-294 (2012).
 16. D. Geldart, E. C. Abdullah, A. Hassanpour, L. C. Nwoke, and I. Wouters, Characterization of powder flowability using measurement of angle of repose, *China Particuology*, **4**(3-4), 104-107 (2006).
 17. S. El-Boury, C. Couteau, L. Boulande, E. Papis, and L. J. M. Coiffard, Effect of the combination of organic and inorganic filters on the sunprotection factor (SPF) determined by *in vitro* method, *Int. J. Pharm.*, **360**, 1-5 (2007).
 18. A. Wokovich, K. Tyner, W. Doub, and N. Sadrieh, Particle size determination of sunscreens formulated with various forms of titanium dioxide, *Drug Dev. Ind. Pharm.*, **35**(10), 1180-1189 (2009).
 19. 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**, 298-311 (2003).