

삼중블록 고분자 계면활성제의 재유화 억제 기능을 이용한 지속내수성 O/W 에멀전형 자외선 차단용 화장품 개발

이지현* · 홍성윤* · 이진용** · 안소연* · 이호진 · 김성용 · 이준배*, 김진웅***, 신경희**†

*코스맥스(주) R&I center, **한양대학교 바이오테크놀로지학과, ***한양대학교 화학분자공학과
(2019년 5월 29일 접수, 2019년 6월 17일 수정, 2019년 6월 20일 채택)

Development of Water-Resistant O/W Emulsion-Typed Sunscreening Cosmetics through Triblock Polymeric Surfactant-Mediated Re-emulsification Inhibition

Ji Hyun Lee*, Sung Yun Hong*, Jin Yong Lee**, So Youn An*, Hyo Jin Lee, Sung Yong Kim*, Jun Bae Lee*,
Jin Woong Kim***, and Kyounghee Shin**†

*COSMAX R&I Center, Pangyo Innovalley E 902, 255 Pangyo-ro, Bundang-gu, Seongnam-si, Gyeonggi-do 13486, Korea

**Department of Bionano Technology, Hanyang University, 55 Hanyangdeahak-ro, Sangnok-gu, Ansan-si,
Gyeonggi-do 15588, Korea

***Department of Chemical and Molecular Engineering, Hanyang University, 55 Hanyangdeahak-ro, Sangnok-gu,
Ansan-si, Gyeonggi-do 15588, Korea

(Received May 29, 2019; Revised June 17, 2019; Accepted June 20, 2019)

요약: 본 연구는 poly(ethylene glycol)-poly(ϵ -caprolactone)-poly(ethylene glycol) (PEG-PCL-PEG) 삼중블록 고분자 계면활성제를 이용하여 제조된 우수한 사용감과 선택적인 클렌징 효과를 갖는 수중유(O/W) 에멀전 타입의 내수성 자외선 차단 제형에 관한 것이다. 수영, 등산 등 다양한 야외 레저 활동이 많아짐에 따라 내수성 자외선 차단제의 수요가 증가하고 있다. 내수성 자외선 차단제는 물이나 땀에 지워지지 않아야 하기 때문에 대부분 유중수(W/O) 에멀전 제형으로 만들어진다. 하지만, W/O 에멀전 제형은 오일리한 사용감과 클렌징이 어렵다는 단점이 있다. 이에 비해 O/W 에멀전 제형은 사용감이 우수하고, 클렌징도 용이하지만, 물과의 재유화가 쉽기 때문에 내수성 특성을 갖는 것이 매우 어렵다. 본 연구에서는 이러한 문제를 해결하기 위해 O/W 에멀전 제형의 HLB 값(~ 10)을 가지면서도 상대적으로 높은 계면장력을 가짐으로써 재유화에 강한 삼중블록 고분자 계면활성제를 도입하였고, 이를 통해 O/W 에멀전형 지속내수성 자외선 차단제를 개발하였다. 본 연구를 통해 개발된 자외선 차단제는 우수한 사용감과 지속내수성, 그리고 폼 클렌징과의 선택적인 클렌징 효과를 보여준다. 향후 사용감이 다양화된 새로운 O/W 에멀전형 자외선 차단제 제품 개발에 도움이 될 것으로 기대된다.

Abstract: This study reports water-resistant oil-in-water (O/W) emulsion-based sunscreening formulations prepared using a poly(ethylene glycol)-poly(ϵ -caprolactone)-poly(ethylene glycol) (PEG-PCL-PEG) triblock polymeric surfactant. As a result of a variety of outdoor recreational activities such as swimming and hiking, consumer needs for development of advanced water-resistant sunscreen formulations are increasing. Water-resistant sunscreens are mostly based on water-in-oil (W/O) emulsions, because they should not be wiped off by water or sweat. However, the W/O emulsion

† 주 저자 (e-mail: sca680@hanyang.ac.kr)
call: 031-400-4145

formulations have a disadvantage in that the feeling of use is oily and difficult to remove. On the other hand, the O/W emulsion formulations are excellent in achieving the better skin feel as well as the easier removal. However, it is difficult to provide the O/W emulsion formulations with the water-repelling performance, since re-emulsification likely occurs upon getting touch with water. To solve this problem, this study proposes a O/W emulsion-based sunscreen formulation, a triblock polymeric surfactant having relatively high interfacial tension HLB value (~ 10). This allows the sunscreen formulations to exhibit the improved water repellence function by preventing their re-emulsification. The sunscreen formation system prepared in this study would be useful for diversification of functional sunscreen products, taking advantages of its excellent emulsion stability, UV protection performance, long lasting water-resistant function and selective cleansing effect with only foam cleanser.

Keywords: triblock copolymer surfactant, water-resistant sunscreen, interfacial tension, re-emulsification, O/W emulsion

1. 서 론

최근 유해 자외선 노출 증가 및 자외선에 대한 유해성 인식 증대로 효과적인 자외선 차단에 대한 관심이 고조되고 있다. 지표면까지 도달하는 자외선A (UVA)는 진피 하부까지 침투하여 피부 그을림과 흑화, 피부암을 일으키며, 자외선B (UVB)는 표피 기저층 또는 진피 상층부까지 침투하여 일광화상, 주름 등을 유발한다[1,2]. 많은 소비자들이 자외선 차단 화장품 사용의 중요성을 인식하고 있으며, 각 화장품 제조사 또한 소비자의 니즈에 따라 다양한 제품들을 개발하고 있다.

특히, 여행이 보편화되고 계절과 관계없이 물놀이를 즐기는 사람들이 증가함에 따라 물과 땀에 지워지지 않는 워터프루프, 즉 내수성 자외선 차단제에 대한 니즈가 증가하는 추세다. 자외선 차단제 구매시 고려사항 조사결과 내수성이 79%로 높은 응답비율을 차지하였고, 사용감 또한 42%로 중요 고려대상으로 나타났다[3]. 따라서 내수성 자외선 차단제 개발을 위해 단순히 물과 땀에 지워지지 않는 것뿐만 아니라 반복사용 및 덧바름에도 우수한 사용감을 유지할 수 있는 제형 개발이 필요하다.

현재 시판되고 있는 자외선 차단 제품은 에멀전 제형에 따라 유중수(water in oil, W/O)와 수중유(oil in water, O/W) 타입으로 구분할 수 있다. W/O 에멀전 타입은 연속상이 오일이고, 계면활성제의 hydrophilic lipophilic balance

(HLB)값이 낮아 물에 닿아도 재유화(re-emulsification)가 발생하지 않아 내수성 자외선 차단 효과를 확보할 수 있다. 그러나 피부에 무겁게 도포되어 답답하고 폼 클렌저와 같은 2차 세안제를 사용해도 세정효과가 떨어진다는 단점이 있다. 반면, O/W 에멀전 타입의 제품은 가벼운 발림성 등 우수한 사용감이 장점이나, 사용된 계면활성제의 HLB가 높기 때문에 물이나 땀에 의한 재유화 발생이 용이하고, 이를 통해 피부에서의 자외선 차단 성능이 저하된다. 이러한 이유로 대부분의 내수성 자외선 차단 제품은 W/O 에멀전 제형 전략을 취해왔으며[4], 피막형성제 도입[5], 고함량의 에탄올 사용, 계면활성제 대신 유기 혹은 무기입자를 이용하는 피커링 유화법[6] 등, 다양한 연구가 수행되어 왔다[7-9]. 그러나 상기 제형들은 피막형성제와 고체 입자에 따른 마무리 사용감 저하라는 소비자입장에서의 큰 한계를 지닌다.

본 연구에서는 O/W 제형에서의 재유화를 억제할 수 있도록 친수성-친유성-친수성으로 구성된 삼중블록 고분자 계면활성제를 도입하였다(Figure 1). 이를 통해 사용감과 내수성이 우수한 자외선 차단제 제형 개발 연구를 수행하였다. 마지막으로, 인체효능시험평가를 통해 개발한 자외선 차단제의 지속내수성 효과를 확인하였다.

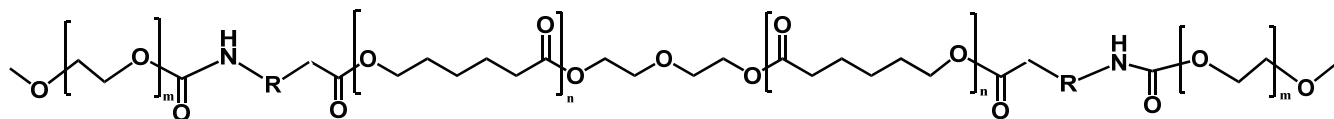


Figure 1. Structure of PEG-PCL-PEG triblock copolymer surfactant.

2. 재료 및 실험 방법

2.1. 시약

제형 제조에는 다음과 같은 시약이 사용되었다(Table 1).

Table 1. List of Used Reagents

INCI name	Company
PEG-10 dimethicone	SHIN-ETSU (Japan)
PEG-PCL-PEG	SK BIOLAND (Korea)
Polysorbate 20	CRODA (USA)
Pentylene glycol	ACTIVON (Korea)
Butylene glycol	KYOWA (Japan)
Disodium EDTA	NAGASE CHEMTEX (Japan)
Silica	K. S. PEARL (Japan)
Cetareth-20	D-BASF (Germany)
Magnesium sulfate	DUKSAN (Korea)
Dimethicone	SHIN-ETSU (Japan)
Cyclopentasiloxane	MOMENTIVE (Thailand)
Isoamyl <i>p</i> -methoxycinnamate	SYMRISE (Germany)
Ethylhexyl salicylate	DSM (China)
Ethylhexyl methoxycinnamate	D-BASF (Germany)
Homosalate	D-BASF (Germany)
Bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine	CIBA CHEMICAL (Germany)
Phenethyl benzoate	ASHLAND(ISP) (USA)
Dibutyl adipate	D-BASF (Germany)
Zinc oxide	TAYCA (Japan)
Titanium dioxide	TAYCA (Japan)
Caprylic capric triglyceride	D-BASF (Germany)
Caprylyl glycol	DR. STRAETMANS (Germany)
Phenoxyethanol	GALAXY SURFACTANTS (Indonesia)
Sodium acrylate/acryloyldimethyl taurate copolymer & isohexadecane & polysorbate 80	SEPPIC (France)

2.2. 삼중블록 고분자 계면활성제 PEG-PCL-PEG의 물성

O/W 에멀전형 내수성 자외선 차단제의 계면활성제로 사용된 PEG-PCL-PEG의 중량평균 분자량은 20,000 g/mol

이었고, 블록고분자의 중량비율은 PEG/PCL/PEG = 5k/10k/5k이었다. 또한, PEG-PCL-PEG의 HLB 값은 아래의 Griffin 방정식[10]에 의해 계산되었다.

$$HLB = 20 * \frac{M_H}{M_{total}}$$

M_H : 삼중블록 고분자 계면활성제의 친수성 블록 분자량

M_{total} : 삼중블록 고분자 계면활성제의 총분자량

2.3. 자외선 차단 제형의 제조

2.3.1. O/W 에멀전형 자외선 차단 제형 및 O/W 에멀전형 내수성 자외선 차단 제형의 제조

Table 2 A, C의 조성으로 O/W 에멀전형 자외선 차단 제형 및 O/W 에멀전형 내수성 자외선 차단 제형을 제조하였다. 먼저 수용성 성분과 O/W 계면활성제 또는 삼중블록 고분자 계면활성제를 혼합하고 70 ~ 80 °C까지 가온 용해시켜 수상용액을 제조한다. 오일과 자외선 차단 성분은 70 ~ 80 °C까지 가온 용해하여 오일상 제조 후, 오일상을 수상용액에 천천히 투입하여 일정하게 교반하여 유화한다. 유화가 끝나면 물중탕에서 실온으로 냉각하여 O/W 에멀전형 자외선 차단 제형 및 O/W 에멀전형 내수성 자외선 차단 제형을 제조하였다(Figure 2).

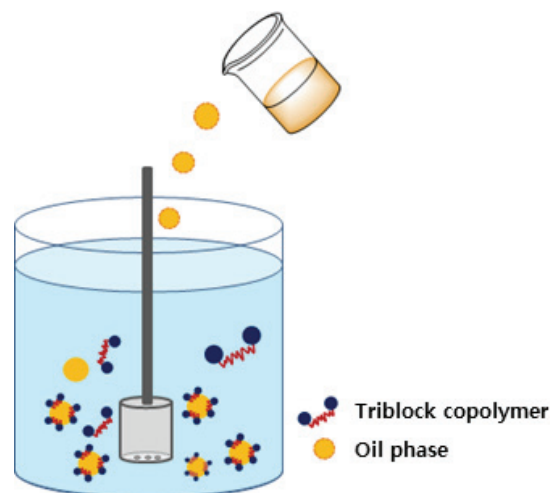


Figure 2. Scheme of the preparation of a water-resistant O/W emulsion-typed sunscreen.

Table 2. Ingredients and Compositions of Sunscreen Formulations, (A): O/W Emulsion-Typed Sunscreen, (B): W/O Emulsion-Typed Sunscreen, (C): Water-Resistant O/W Emulsion-Typed Sunscreen, Containing Triblock Copolymer

Ingredients	Contents (%)		
	(A)	(B)	(C)
Butylene glycol	5.00	5.00	3.00
Disodium EDTA	0.02	0.02	0.02
Polysorbate 20	2	-	0.50
PEG-10 dimethicone	-	2	-
PEG-PCL-PEG	-	-	0.50
Organic UV filter	17.20	3.00	17.20
Inorganic UV filter	3.84	8.50	3.84
Ester/silicone oil	5.00	15.00	5.00
Preservatives	q.s.	q.s.	q.s.
Water	to 100.00	to 100.00	to 100.00

2.3.2. O/W 에멀전형 내수성 자외선 차단 제형의 안정성 및 피부 안전성 실험

O/W 에멀전형 내수성 자외선 차단 제형의 장기저장 안정도를 확인하기 위하여 제조 직후 및 90일 후 평균 입경과 분포도는 정적산란법(static light scattering)을 활용한 입자측정기(LA-960, Horiba, Japan)를 사용하여 실온에서 측정하였다.

사용된 삼중블록 고분자 계면활성제의 피부 안전성을 알아보기 위해 일차 피부 자극 테스트를 성인 31명(남 5명, 여 26명, 평균 25.9 ± 3.4세)을 대상으로 수행하였다(IRB 승인번호: CM-IRB-2019-S-0003). 계면활성제 10% 용액을 20 µL씩 도포 후, 시험 부위를 밀폐하여 24 h 동안 첩포하고, 첩포 제거 후 1 h, 24 h, 48 h 경과 후 피부에서의 반응을 국제접촉피부염학회(ICDRG) 가이드라인에 제시된 terminology에 의거하여 검사하고 판정기준에 따라 얻어진 시험자들의 평균 점수로 저자극, 경자극, 중자극, 강자극으로 평가하였다(1미만 저자극, 2미만 경자극, 3.5미만 중자극, 3.5이상 강자극).

2.3.3. W/O 에멀전형 자외선 차단 제형의 제조

Table 2B의 조성으로 W/O 에멀전형 자외선 차단 제형을 제조하였다. 먼저 유용성 성분과 W/O 에멀전형 유화제, 자외선 차단 성분을 혼합하고 70 ~ 80 °C까지 가온 용해시켜 유상용액을 제조한다. 이후 수상 성분은 70 ~ 80 °C까지 가온 용해하여 수상 제조 후, 수상을 유상용액에 천천히 투입하여 일정하게 교반하여 유화한다. 유화가 끝나면

물중탕에서 실온으로 냉각하여 W/O 에멀전형 자외선 차단 제형을 제조하였다.

2.4. 계면활성제의 계면장력 측정 비교

계면장력의 측정은 Du Noüy Ring 방법으로 Sigma 700/701 Force Tensiometer (Biolin Scientific, Sweden)를 이용하여 측정하였다[11]. Du Noüy Ring 방법은 platinum ring을 이용하는 계면장력 측정방식으로, platinum의 표면 에너지 값이 다른 재질에 비해 월등하게 높아 젖음성이 가장 우수하므로 계면장력 측정에 사용하였다. 사용한 platinum ring의 직경은 9.58 mm이며, 시료 용기는 50 mL glass standard vessel이다. 모든 측정 시 Tensiometer 칼리브레이션(calibration) 후 증류수의 표면장력 값($\gamma = 72$ mN/m)을 확인하였으며, 3회 반복 측정한 값들의 평균값을 기재하였다. *n*-isododecane과 각 계면활성제 용액의 계면장력을 측정하였으며[12], 각 계면활성제의 농도별 용액은 butylene glycol과 증류수를 이용하여 제조하였고, butylene glycol은 계면활성제의 용해를 위해 사용하였다.

2.5. 자외선 차단 제형의 접촉각 평가

접촉각 측정을 통해 자외선 차단 제품의 소수성을 평가하였다[13]. 접촉각은 슬라이드 글라스에 일정량의 각 제형을 바코터를 이용하여 균일 도포 후, 물방울을 떨어뜨린 직후 측정하였다. 삼중블록 고분자 계면활성제가 적용된 O/W 에멀전형 내수성 자외선 차단 제형과, 기존 O/W 에멀전형 자외선 차단 제형 및 W/O 에멀전형 자외선 차단

제형의 접촉각을 함께 측정하여 비교하였다.

2.6. 내수성 성능 평가(Water Resistance Ability)

2.6.1. 계면장력 조절을 통한 물에 의한 재유화 억제 검증

육안평가에 의한 내수성 평가는 자외선 차단 제품에 물을 투입하였을 때 재유화가 일어나는 정도를 육안으로 평가하였다. 시험 방법은 바이알에 10 g의 제품을 넣은 후, 그 위에 20 mL의 물을 제형과 섞이지 않도록 최대한 천천히 기벽을 통해 흘려 넣는다. 물 투입 즉시, 1 h, 24 h 경과 후 제형과 물층의 혼합된 정도로 재유화를 육안으로 평가하였다. 이때 비교를 위해 O/W 에멀전형 자외선 차단 제형과 W/O 에멀전형 자외선 차단 제형, 삼중블록 고분자 계면활성제를 이용한 O/W 에멀전형 내수성 자외선 차단 제형을 비교하였다.

2.6.2. 세정을 통한 내수성 및 세안용이성 평가

내수성 효과와 세정 용이성 평가를 시각화하기 위해 UV 카메라 VISIA-CR (Canfield Scientific, USA)를 이용하여 UV-NF 모드로 촬영하여 육안평가를 수행하였다. 시험 방법은 피험자의 손목으로부터 5 cm 전박 굴측부에 2 cm X 2 cm 크기로 시험 부위를 설정한다. 피험자의 깨끗한 시험부위에 각 자외선 차단 화장료 조성물을 2 mg/cm²씩 균일 도포한 후 20 min 동안 자연 건조하고, 50 mL의 미온수로 동일 압력으로 50회 롤링하여 씻어낸 경우 또는 폼클렌저를 이용하여 세정한 경우를 각각 UV 카메라 VISIA-CR (Canfield Scientific, USA)로 촬영하였다. 이때 미온수 세정 이후 각 자외선 차단 화장료 조성물의 잔여 정도로 내수성 효과를 판단하였고, 미온수와 폼클렌저를 이용한 세정 이후 잔여한 각 화장료 조성물의 이미지로는 제형의 용이한 세안용이성(씻김성) 정도를 판단하였다. 실험에 사용된 폼클렌저는 시중에서 판매하는 세안용 폼클렌저를 사용하였다.

2.7. *In Vivo* 지속내수성 자외선차단지수(SPFw)의 결정

PEG-PCL-PEG를 이용하여 제조한 O/W 에멀전형 내수성 자외선 차단제와 Tween 20으로 제조한 O/W 에멀전형 자외선 차단제의 인체 피부에 대한 지속내수성 효과를 알아보기 위해 지속내수성 자외선 차단지수 평가를 외부 임상 수행기관 (주)더마프를 통해 수행하였다. O/W 에멀전형 내수성 자외선 차단제와 O/W 에멀전형 자외선 차단제

의 시험 대상자는 각각 시험자 선정기준에 부합하는 23 - 52세(평균 32.4 ± 10.2세)의 남자 10명과 20-52세(평균 30.3 ± 10.9세)의 남자 10명이었고, O/W 에멀전형 내수성 자외선 차단제의 효과적인 지속내수성을 확인하기 위해 상대적으로 땀이나 피지분비가 많은 남자가 시험 대상자로 선택되었다(IRB 승인번호: 제1-220777-A-N-02호-DICN18147). 지속내수성 차단지수는 내수성 자외선 차단지수 측정방법 가이드라인(Colipa guidelines for evaluating sun product water resistance 2005)에 따라 평가하였다.

가이드라인에 따라 시료 도포 후 29 ± 2 °C 온도의 물에 20 min 동안 몸을 담근 후 15 min 동안 자연 건조시키는 입수와 건조 작업을 4회 반복 후 무도포 부위의 최소홍반량을 근거로 자외선을 조사하여 시료의 최소홍반량과 SPF를 결정하였다. 이때 피험자의 내수성 비 신뢰구간이 50% 이상일 때 내수성이 있는 것으로 판단하였다.

3. 결과 및 고찰

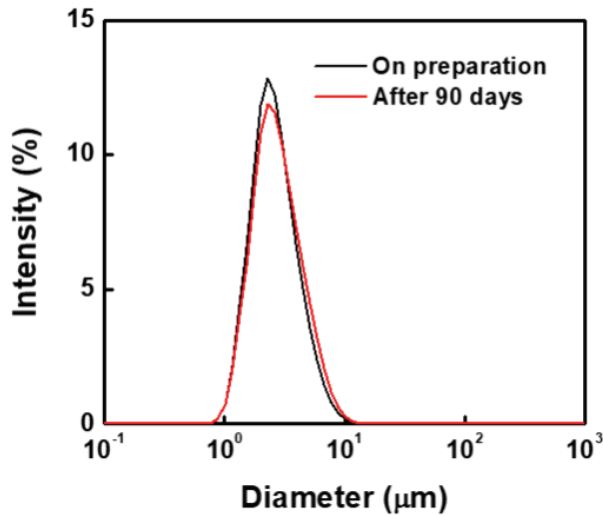
3.1. 자외선 차단 제형의 안정도 및 피부안전성 확인

고분자 계면활성제는 표면흡착성에 있어서는 일반적인 저분자 계면활성제와 유사하지만 분자량이 커서 확산속도가 느린 반면, 일단 흡착이 되면 매우 느린 탈착속도에 의해 거의 비가역적인 흡착층을 형성하게 된다[14]. 이러한 현상은 현탁, 유화, 거품 등의 안정화에 유용하게 적용될 수 있다. 이번 연구에서는 친수성-친유성-친수성 삼중블록 고분자 계면활성제, PEG-PCL-PEG를 우수 계면에 배향시켜 고분자 박막을 형성시킴으로써 O/W 에멀전형 자외선 차단 제형의 물리적 안정성을 향상시키고자 하였다. 그 결과, 도입한 PEG-PCL-PEG는 다른 제형에 비해 적은 농도를 사용함에도 불구하고 제형을 안정하게 분산시켰다. 또한, 제조된 지속내수성 O/W 에멀전형 자외선 차단 제형의 안정성을 확인하기 위하여, 제조 직후 및 90일 경과 후의 입도 분포도를 정적산란법(SLS)을 통해 측정한 결과, 90일 후 평균 사이즈 및 입도 분포가 제조 직후와 거의 일치하였다. 이를 통해 지속내수성 O/W 에멀전형 자외선 차단 제형의 장기적인 저장 안정성을 확인하였다(Figure 3).

이 때 사용된 PEG-PCL-PEG의 피부 안전성은 31명을 대상으로 한 10% 농도 계면활성제의 일차 피부 자극 테스트 [15] 결과를 통해 화장품 제형에 적용 가능한 저자극임을 확인하였다(Table 3).

Table 3. The Results of Skin Patch Test Reactions according to ICDRG Guideline

Test sample	Skin irritation reaction (number of positive reaction)			Interpretation
	After 1 h	After 24 h	After 48 h	
10% PEG-PCL-PEG	0	0	0	Low irritancy

**Figure 3.** Size distribution of a water-resistant O/W emulsion-typed sunscreen at room temperature.

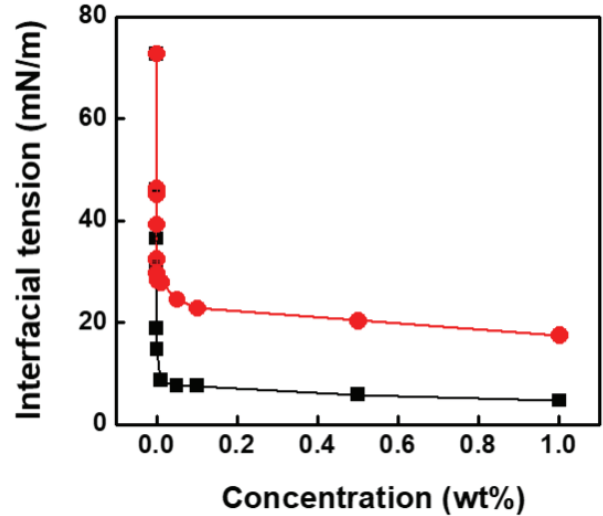
3.2. 계면활성제의 계면장력 평가

에멀전은 계면활성제의 계면장력을 조절함으로써 입자의 합일, 응집을 방지하여 유화 안정성을 향상시킬 수 있다. 따라서 열역학적으로 불안정한 유화 에멀전의 안정도 향상을 위해 계면활성력이 높은 계면활성제를 사용하여 계면장력을 낮추는 것이 일반적이다[16].

그러나, 본 기술은 에멀전의 안정도뿐만 아니라 내수성 기능에 초점을 두고 있으므로 기존의 계면활성제보다 계면활성력이 낮은 PEG-PCL-PEG를 사용하여 높은 계면장력을 갖도록 설계하였다.

제조한 자외선 차단 제형이 실제로 더 낮은 계면활성력을 갖는지 알아보기 위해 20 °C에서 Force Tensiometer를 이용하여 기존의 O/W 에멀전형 자외선 차단 제형에 사용되는 다이블록 계면활성제 Tween 20 (Polysorbate 20)과 신규로 도입한 삼중블록 고분자 계면활성제 PEG-PCL-PEG의 계면장력을 측정하였다(Figure 4).

계면장력 측정 및 분석 결과, PEG-PCL-PEG가 Tween 20에 비해 더 높은 계면장력, 즉 더 낮은 계면활성능력을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이를 통해 기존 계면활성제 대

**Figure 4.** Interfacial tension between *n*-isododecane and an aqueous solution of Tween 20(■) and PEG-PCL-PEG(●).

비 삼중블록 고분자 계면활성제의 낮은 계면활성능력이 물에 닿았을 때 재유화를 방지함을 예상할 수 있으며, 이는 제형의 내수성 효과를 시사한다.

3.3. 접촉각 평가

PEG-PCL-PEG가 적용된 O/W 에멀전형 내수성 자외선 차단 제형의 소수성을 평가하기 위해 접촉각을 분석하였으며, 기존 O/W 에멀전형 자외선 차단 제형 및 W/O 에멀전형 자외선 차단 제형의 접촉각을 함께 측정하여 비교하였다.

접촉각 측정 결과, Tween 20이 적용된 O/W 에멀전형 자외선 차단 제형 9.66°, PEG-PCL-PEG이 적용된 O/W 에멀전형 내수성 자외선 차단 제형 14.74°, W/O 에멀전형 자외선 차단 제형 51.45°의 순으로 접촉각이 증가하였다(Figure 5). 계면에서 접촉각의 증가는 소수성 특성의 증가를 의미하므로[17] PEG-PCL-PEG가 적용된 O/W 에멀전형 내수성 자외선 차단 제형이 Tween 20이 적용된 기존의 O/W 에멀전형 자외선 차단제보다 더 높은 소수성 특성을 띤다고 할 수 있다.

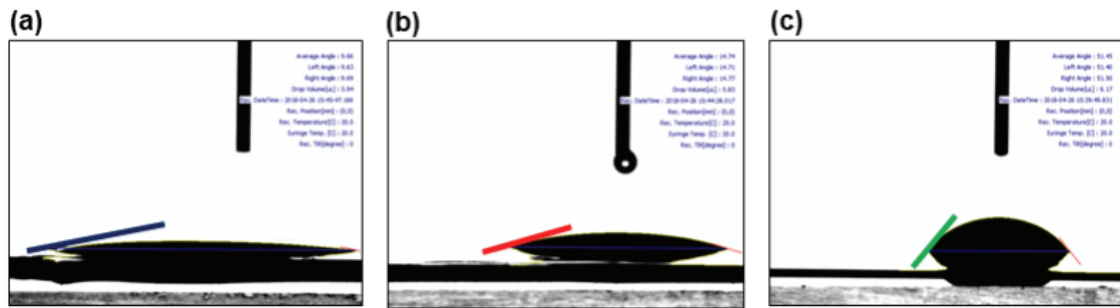


Figure 5. Contact angle of each sunscreen formulation : (a) O/W emulsion-typed sunscreen prepared with Tween 20, (b) O/W emulsion-typed sunscreen prepared with PEG-PCL-PEG, and (c) W/O emulsion-typed sunscreen.

3.4. 내수성 평가 결과

3.4.1. 물에 의한 재유화 억제를 통한 내수성 육안평가

앞서 계면장력 측정을 통해 PEG-PCL-PEG가 기존 O/W 에멀전형 자외선 차단 제형의 다이블록 계면활성제인 Tween 20 대비 낮은 계면활성능력을 가진다는 것을 확인하였으며, PEG-PCL-PEG가 적용된 제형의 접촉각을 측정하여 기존 대비 높은 소수성 특성을 확인하였다. 이러한 낮은 계면활성능력 및 소수성 특성이 물에 의한 재유화를 억제할 수 있는지 알아보기 위해 자외선 차단 제품에 물을 투입한 후, 재유화 정도를 육안으로 평가하였다(Figure 6).

재유화 정도를 육안으로 비교한 결과, Tween 20으로 제조된 O/W 에멀전형 자외선 차단 제형은 재유화가 일어나 제형과 물이 섞여 시간 경과에 따라 점점 혼탁해지는 양상이 나타났다. 그러나 W/O 에멀전 타입의 자외선 차단 제형은 외상이 오일이므로 물과 섞이지 않아 시간에 따른 제형 변화가 거의 나타나지 않았다. 한편, PEG-PCL-PEG를 이용하여 제조한 O/W 에멀전 타입의 자외선 차단 제형은 O/W 에멀전 타입의 제형임에도 불구하고 W/O 에멀전 타입과 유사한 정도의 우수한 내수성을 보여주었다.

3.4.2. 세정을 통한 내수성 및 세정용이성 평가

O/W 에멀전형 내수성 자외선 차단제의 내수성 여부를 시각화하기 위해 UV 카메라를 이용하여 육안평가를 수행하였다. 기존 다이블록 계면활성제로 제조한 O/W, W/O 에멀전형 자외선 차단제와 PEG-PCL-PEG가 적용된 O/W 에멀전형 내수성 자외선 차단제를 각각 도포 후 20분간 자연 건조하고 50 mL의 물로 씻어낸 후 20 min 동안 자연 건조한 후 각각을 UV 카메라로 촬영하였다(Figure 7). 이때 미온수 세정 후 각 자외선 차단 화장료 조성물의 잔여 정도로 내수성 효과를 판단하였고, 미온수와 폼클렌저 세정 후 잔여한 각 화장료 조성물의 이미지로 제형의 용이한 세정 용이성(씻김성) 정도를 판단하였다. 또한 객관적인 평가를 위해 내수성과 세정용이성 실험의 명도 변화율을 Table 4에 함께 나타내었다.

내수성 평가 결과, Figure 7에 나타난 것과 같이, 미온수 세정 후 기존 다이블록 계면활성제로 제조한 O/W (Tween 20) 제형은 도포 직후 대비 자외선 차단제의 대부분이 탈락되어 명암이 열게 나타났으나, W/O 에멀전 제형 및 O/W (PEG-PCL-PEG) 제형의 명암은 도포 직후와 비교 시 큰 차이 없이 질게 나타났다. UV 카메라 측정 사진에서 명암이 질게 나타날수록 자외선 차단 원료가 물에 덜

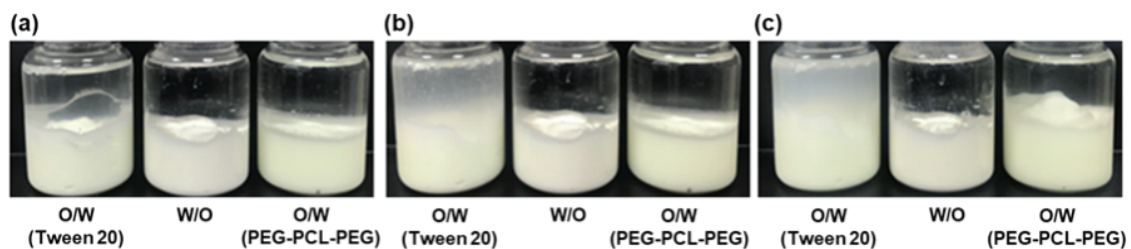


Figure 6. Degree of re-emulsification of each sunscreen formulation : (a) right after pouring water, (b) 1 h after pouring water, and (c) 24 h after pouring water

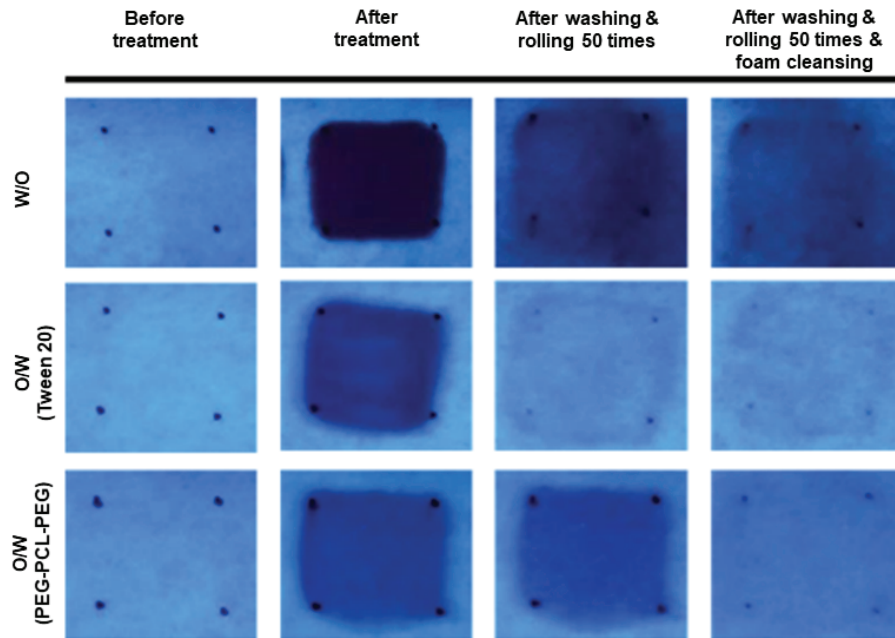


Figure 7. The results of water-resistance and cleaning ability of each sunscreen.

씻겨 내려가 더 뛰어난 내수성을 갖는다고 판단할 수 있다. 이를 통해 O/W (PEG-PCL-PEG) 제형이 내수성 효과를 갖는 것을 정성적으로 확인할 수 있었다.

한편, 폼클렌저 세정 후 UV 카메라 촬영을 통해 세정 용이성을 평가하였다. 그 결과, 폼클렌저 세정 후 W/O 에멀전 제형만 많이 잔여하며, O/W (Tween 20) 및 O/W (PEG-PCL-PEG) 제형들은 모두 폼클렌저에 대하여 용이한 세정력을 보이는 것을 확인하였다. 본 연구에서 매우 흥미로운 점은 O/W (PEG-PCL-PEG) 제형의 폼 클렌저에 대한 선택적인 클렌징 효과이다. O/W (Tween 20)의 경우, 물과의 세정만으로 상당한 양의 자외선 차단제들이 제거되지만, O/W (PEG-PCL-PEG) 제형의 경우, W/O 제형과 동일한 내수성능을 보여준다(Table 4). 물에는 강하고, 클렌징폼에는 잘 지워지는 선택적인 세정 특성을 보여주는 O/W (PEG-PCL-PEG) 제형은 사용감, 내수성 및 선택적인 클렌

징 효과의 구현이 가능하다.

3.5. *In Vivo* 지속내수성 자외선 차단 효과

PEG-PCL-PEG를 이용하여 제조한 O/W 에멀전형 내수성 자외선 차단제의 인체 피부에 대한 지속내수성 효과를 알아보기 위해 지속내수성 자외선 차단지수 평가를 외부 임상 수행기관 (주)더마프를 통해 수행하였다. 이 때, O/W 에멀전형 내수성 자외선 차단제와 함께 대조군으로 Tween 20으로 제조한 O/W 에멀전형 자외선 차단제의 평가도 함께 진행하였다. 평가 결과, 피험자 10명에 대한 평균 내수성 비 신뢰구간이 O/W 에멀전형 자외선 차단제는 16.5%로 낮은데 반해, O/W 에멀전형 내수성 자외선 차단제는 54.3%로 나타났다. O/W 에멀전형 내수성 자외선 차단제만이 기준 이상의 값($\geq 50\%$)을 나타냄으로써 지속내수성 효과가 있는 제품으로 판정 받았다(Figure 8).

Table 4. The residual Treatment Content of Each Sunscreen after Washing

Formulation	Before treatment (%)	After treatment (%)	After washing (%)	After washing & foam cleansing (%)
W/O	0.00	100.00	57.50	20.63
O/W (Tween 20)	0.00	100.00	16.47	13.92
O/W (PEG-PCL-PEG)	0.00	100.00	56.40	14.23

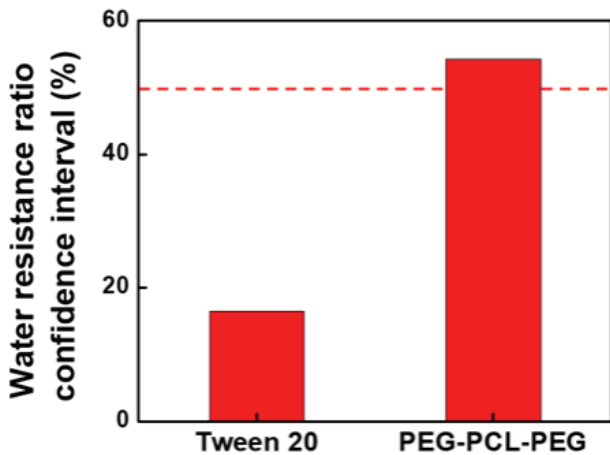


Figure 8. The results of clinical study for determining water resistance of an O/W emulsion-typed sunscreen prepared with Tween 20 and an O/W emulsion-typed sunscreen prepared with PEG-PCL-PEG.

4. 결 론

본 연구에서는 삼중블록 고분자 계면활성제 PEG-PCL-PEG를 이용하여 O/W 에멀전 제형의 지속내수성 자외선 차단 제형을 제조하였다. 개발제형은 O/W 에멀전 타입을 형성하는 HLB 값을 가지면서도 상대적으로 높은 계면장력을 가지는 삼중블록 고분자 계면활성제의 물리화학적 특성을 이용하여 물이나 땀에 의한 재유화를 억제함으로써 내수성 효과를 구현하였다(Figure 9). 또한, 지속내수성 효과는 인체효능평가 시험을 통해 확인하였으며, 이를 통해 개발

제형이 O/W 에멀전 제형임에도 불구하고 지속내수성 자외선 차단 성능을 가짐을 검증하였다. 향후 본 연구는 사용감이 다양화된 새로운 O/W 에멀전형 자외선 차단제 제품 개발에 도움이 될 것으로 기대된다.

Reference

1. G. Imokawa, Mechanism of UVB-induced wrinkling of the skin: paracrine cytokine linkage between keratinocytes and fibroblasts leading to the stimulation of elastase, *J. Invest. Dermatol. Symp. Proc.*, **14**(1), 36 (2009).
2. S. Gonzalez, M. Fernandez-Lorente, and Y. Gilaberte-Calzada, The latest on skin photoprotection, *Clin. Dermatol.*, **26**(6), 614 (2008).
3. L. X. Chao, S. L. Sheu, B. T. Kong, A. W. Rademaker, and R. V. Kunda, Identifying gaps in consumer knowledge about sunscreen, *J. Am. Acad. Dermatol.*, **77**(6), 1172 (2017).
4. N. Lionetti and L. Rigano, The new sunscreens among formulation strategy, stability issues, changing norms, safety and efficacy evaluations, *Cosmetics*, **4**(2), 15 (2017).
5. J. A. Davis, D. Petersen, and D. Li, Use of film-forming polymers for increased efficacy in sunscreens, *J. Cosmet. Sci.*, **58**(5), 568 (2007).

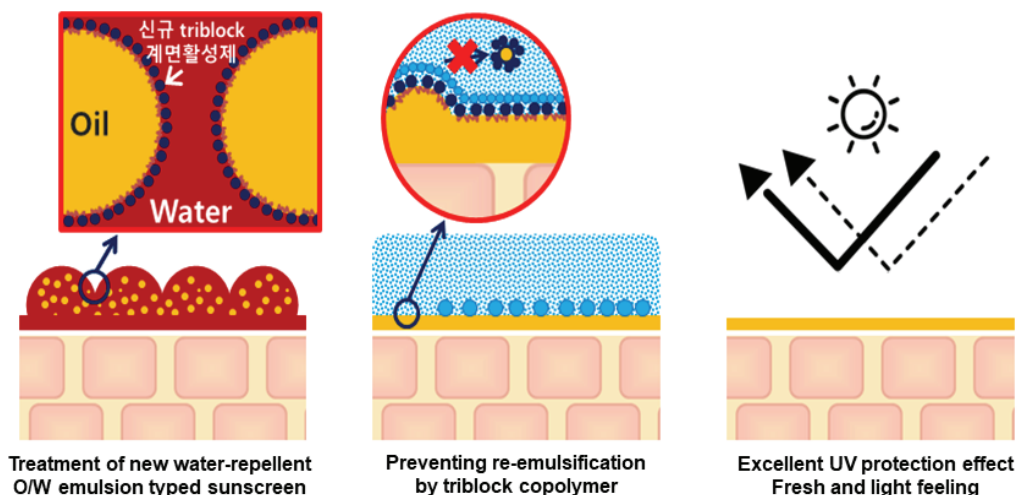


Figure 9. Scheme of a water-resistant O/W emulsion-typed sunscreen.

6. J. Marto, L. F. Gouveia, L. Goncalves, B. G. Chiari-Andreo, V. Isaac, P. Pinto, E. Oliveira, A. J. Almeida, and H. M. Ribeiro, Design of novel starch-based Pickering emulsions as platforms for skin photoprotection. *J. Photochem. Photobiol. B, Biol.*, **162**, 56 (2016).
7. C. Couteau, A. Deme, and C. Cheignon, Influence of the hydrophilic-lipophilic balance of sunscreen emulsions on their water resistance property, *Drug Dev Ind Pharm*, **38**(11), 1405 (2012).
8. G. Puccetti, Sunscreen film integrity on skin: the characteristics of particles released by the sunscreen film to the water surface, *IFSCC Magazine*, **20**(3), 149 (2017).
9. S. Yamaki, K. Yamaguchi, N. Yoshikawa, T. Fukuhara, and I. Nakae, Development of an autonomous water-responsive coating film and its application as an innovative sunscreens, *IFSCC Magazine*, **19**(2), 87 (2015).
10. W. C. Griffin, Calculation of HLB values of nonionic surfactants, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **5**, 249 (1954).
11. K. Lunkenheimer and K. -D. Wantke, Determination of the surface tension of surfactant solutions applying the method of Lecomte du Nouy (ring tensiometer), *Colloid & Polymer Sci.*, **259**(3), 354 (1981).
12. Y. Sugiyama, T. Harada, R. Fukuhara, I. Nakae, M. Kikuta, A. Asai, H. Asahi, Y. Nakanishi, K. Ikuta, N. Yoshikawa, and K. Miyazawa, Beyond the limits of conventional emulsification technologies-a revolutionary emulsification achieved via a novel "core-corona particle" and its application to cosmetic, *Proceeding 29th IFSCC Congress*, Orlando, 6 (2016).
13. R. Nishimura, K. Hyodo, H. Sawaguchi, Y. Yamamoto, Y. Nonomura, H. Mayama, S. Yokojima, S. Nakamura, and K. Uchida, Fractal surfaces of molecular crystals mimicking lotus leaf with phototunable double roughness structures, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**(32), 10299 (2016).
14. B. Vincent, The effect of adsorbed polymers on dispersion stability, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **4**(2), 193 (1974).
15. S. M. An, H. Ham, E. J. Choi, M. K. Shin, S. S. An, H. O. Kim, and J. S. Koh, Primary irritation index and safety zone of cosmetics: Retrospective analysis of skin patch tests in 7,440 Korean women during 12 years, *Int J Cosmet Sci*, **36**(1), 62 (2014).
16. B. P. Binks, W. G. Cho, P. D. I. Fletcher, and D. N. Petsev, Stability of oil-in-water emulsions in a low interfacial tension system, *Langmuir*, **16**(3), 1025 (2000).
17. W. A. Zisman, Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution, *Adv. Chem. Ser.*, **43**, 1 (1963).