

감성공학을 적용한 다중에멀전 선블록크림의 자외선차단(UVA/B) 효과와 내수성 평가 연구

김인영^{1,†}

^{1,†}(주)바이오뷰텍 기업부설연구소 연구총괄대표이사
(2020년 11월 18일 접수: 2020년 12월 16일 수정: 2020년 12월 17일 채택)

A Study of Waterproofing Evaluation and Effect of UV Protection (UVB/UVA) of Multiple Emulsion Sunblock Cream using Sensory Engineering Science

In-Young Kim^{1,†}

^{1,†}R&D Center, Biobeautech Co., Ltd., 710, Mega-dong, SKn-Technopark, 124 Sagimakgol-ro,
Jungwon-gu, Seongnam-City, Gyeonggi-do, 13207, Republic of Korea
(Received November 18, 2020; Revised December 16, 2020; Accepted December 17, 2020)

요약 : 이 연구는 감성공학을 적용한 다중에멀전(W/O/W) 선블록크림의 자외선차단효과와 내수성에 관한 것으로 실제 공업화된 사례를 보고한다. 다중에멀전 시스템의 선블록크림을 개발하여 바를 때는 부드럽고 촉촉한 사용감을 가지면서, 흡수 후에는 내수성이 우수한 W/O 타입으로 변화하는 특징이 있다. 다중에멀전 크림은 촉촉함과 내수성을 동시에 가진 고기능성 선블록크림으로 안정한 유백색의 크림, 점도는 36,000cps이었다. 자외선차단크림에 사용된 유기계 선스크린은 에칠헥실메톡시신나메이트, 비스 에칠헥실옥시페닐메톡시페닐트리아진이다. UVB와 UVA를 모두 차단하는 헥사고날 징크옥사이드와 티타늄다이옥사이드의 무기계 선스크린으로 처방하였다. In-vitro법으로 자외선차단효과를 측정한 결과 자외선차단효과(SPF)는 다중에멀전 크림은 78.9, W/O크림은 76.7, O/W크림은 71.3으로 동일종류와 함량을 포함해도 제형에 따라 자외선 차단효과는 다르게 나오는 것을 알 수 있었다. 이는 다중에멀전에서 가장 높은 효과의 수치를 얻었다. 자외선차단효과의 임상 (*in-vivo*)결과로써 다중에멀전 시스템으로 개발한 선블록크림의 자외선차단효과를 나타내는 SPF 값은 85.7이었으며, UVA영역을 차단해 주는 PA값은 26.5로, ++++에 해당하는 높은 차단효과를 가지고 있음을 알 수 있었다. 내수성시험결과로써, W/O/W 제형은 4시간경과 후에도 93.8%의 높은 내수성을 가지고 있었고, W/O는 75.4%, O/W는 25.3%의 낮은 내수성을 가지고 있었다. 사용감 HUT테스트 결과에서도 다중에멀전 선블록크림>친수성크림>친유성크림 순으로 나타났다. 이 다중에멀전의 연구결과를 바탕으로 사용감, 자외선 차단지수, 내수성을 모두 높여 레포츠야외활동 전용의 선블록 크림으로 활동도가 높을 것으로 기대된다.

주제어 : 선블록크림, 다중에멀전, 자외선차단효과, 내수성, 지속성

[†]Corresponding author
(E-mail: iykim200@naver.com)

Abstract : This study is about the UV protection effect and water resistance of a multiple emulsion (W/O/W) sunblock cream applied with emotional engineering and reports an actual industrial case. Multiple emulsion system of sunblock cream has the characteristics of changing to a W/O type that is soft and moist when applied, and has excellent water resistance after absorption. Multiple emulsion cream is a highly functional sunblock cream that has both moisture and water resistance. It is a stable milky white cream with a viscosity of 36,000 cps. The organic sunscreen used for the sunscreen was ethylhexylmethoxycinnamate and bisethylhexyloxyphenolmethoxyphenyltriazine. Hexagonal zinc oxide and titanium dioxide that block both UVB and UVA were used. As a result of measuring the UV protection effect by the in-vitro method, the UV protection effect (SPF) is 78.9 for multiple emulsion cream, 76.7 for W/O cream, and 71.3 for O/W cream. It was found that the blocking effect was different. This obtained the highest effect value in the multiple emulsion. As a clinical (in-vivo) result of the UV protection effect, the SPF value representing the UV protection effect of the sunblock cream developed with a multiple emulsion system was 85.7, and the PA-value that blocks the UVA area was 26.5, and +++. It was found that it has a corresponding high blocking effect. As a result of the water resistance test, the W/O/W formulation had a high waterproofing resistance of 93.8% even after 4 hours, W/O had 75.4%, and O/W had a low water resistance of 25.3%. In the results of the HUT test, it was found in the order of multiple emulsion sun block cream > hydrophilic cream > lipophilic cream. Based on the research results of this multiple emulsion, it is expected to be highly active as a sunblock cream dedicated to outdoor activities by improving the feeling of use, UV protection index, and water resistance.

Therefore, in this study, a multiple emulsion system of sunblock cream is developed and has a characteristic that changes to a W/O type that has a soft and moist feeling when applied, and has excellent water resistance after absorption.

Keywords : Sunblock cream, Multiple emulsion, Ultraviolet ray blocking effect, Waterproofing, Durability

1. 서론

한국시장에서의 선블록크림의 수요는 오존층의 파괴 지구온난화와 경제성장으로 다양한 제형과 형태로 발전을 거듭하고 있다[1,2]. 또한 레저활동인 축구, 등산, 골프, 낚시, 수영, 레프팅 등의 리프레시 활동이 증가하는 생활환경의 변화로 날이 갈수록 자외선차단제품의 수요는 높은 폭으로 증가되고 있고, 소비자들의 유해자외선에 대한 필요성도 점차 강조되고 있다[3]. 이러한 스포츠나 등산 등 야외 활동은 햇빛 과다노출을 해야하는 운동으로 광노화의 직접적인 원인이 됨으로써 자외선을 차단할 수 있는 자외선차단제품에 대한 수요는 급속도로 증가하고 있는 것이 사실이다[4]. 특히, 최근들어 황사와 미세먼지 등으로 피부는 더욱 위험에 노출되고 있어 이에대한 대책

이 필요한 실정이다. 고기능성 화장품 중의 하나인 선블록 자외선차단제품은 광노화를 일으키는 주원인인 자외선(UVB, UVA)을 효과적으로 차단하면서, 내수성을 가지고 오랫동안 효과를 지속시키는 제품들을 선호하고 있다[2,5~7]. 선블록제품은 일반화장품과는 달리 화장품의 기본품질의 요소를 갖추면서 자외선차단효과를 가져야만 하는데, 사용장소나 환경 등에 의해 낮은 자외선 차단지수에서부터 높은 자외선 차단지수까지 여러 단계의 차단지수가 필요하다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 UVC영역은 200~290nm, UVB 영역은 290~320nm, UVA영역은 320~400nm의 파장대를 형성하고 있고, 가시광선영역인 400~780nm, 적외선 영역은 780~1000nm의 파장대를 형성하는 것을 말한다 [7,8~10]]. UVC영역은 태양으로부터 나와 대기권에서 소멸되어 없어진다. Fig. 2

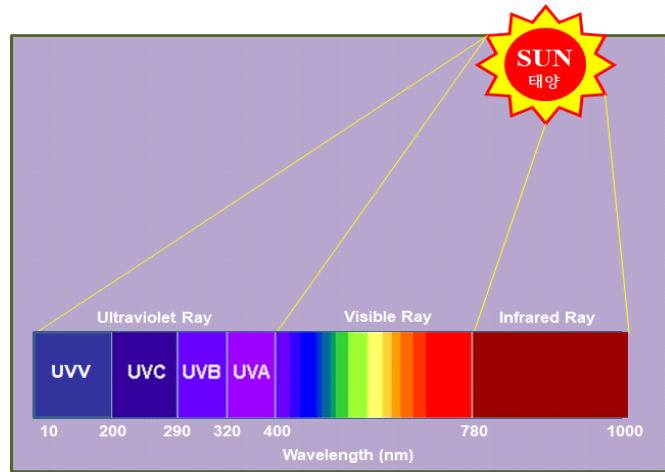


Fig. 1. Classification of ultraviolet rays from exposing sun light; UVC range (200~290nm), UVB range (290~320nm), UVA range (320~400nm).

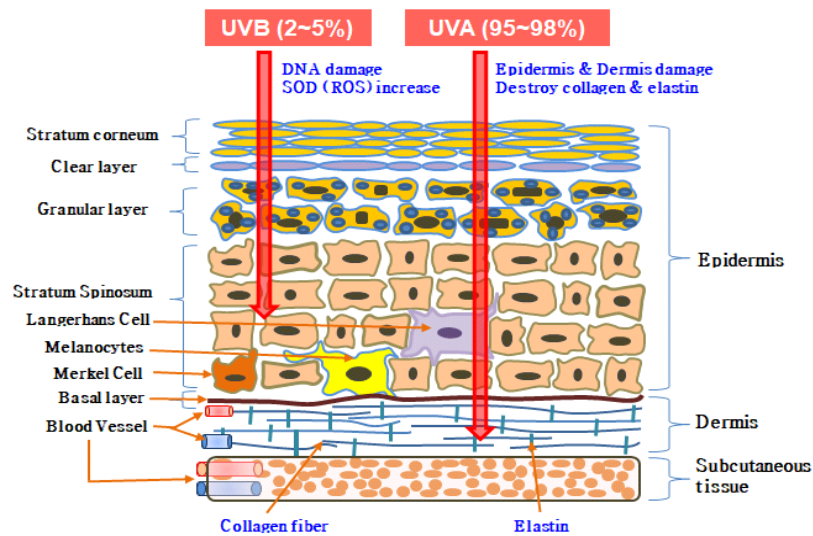


Fig. 2. Reaching point of ultraviolet rays into skin dermis; UVB rays (290~319nm) gives DNA damage, SOD increase, UVA rays (320~400nm) gives damaging epidermis and dermis, destroy collagen and elastin.

는 태양의 자외선이 피부에 도달하는 것을 알기 쉽게 모식도로 나타내었다. UVB 영역은 2~5%가 피부에 조사되어 피부를 태워 홍반을 일으키기도 하며 심할 경우 피부암으로 발전할 수 있는 유해한 자외선이다. UVA는 에너지와 침투력이 강하기 때문에 95~98%가 진피층까지 도달하여 피부 속의 데미지를 크게 입혀, 피부 골격을 망가뜨리

기도 하며, 진피층에 존재하는 콜라겐, 엘라스틴의 골격을 파괴하여 피부암을 일으키기도 한다. 그렇기 때문에 자외선차단효과를 가지는 다양한 선블록크림이 많이 개발되고 있는 것이다[11,12]. 따라서 선블록크림을 개발할 때는 여러 가지 요소를 종합으로 충분히 고려해만 사용목적에 적합한 제품을 개발할 수 있다[13]. 오일상이 수상

에 안정하게 분산되어 안정화된 에멀전을 O/W 에멀전이라 하고, 이와는 반대로 수상을 분산상으로 하여 오일상에 있는 경우를 W/O 에멀전이라고 정의한다[14]. 최근 다중에멀전(multiple emulsion)은 오일상(oil phase) 또는 수상(water phase)이 다른 현상을 함유하여 연속상으로 존재하는가에 따라 O/W/O 에멀전, W/O/W 에멀전 등의 여러 형태로 나타날 수 있으나, 선블록 크림에서는 용해도 등의 제한사항으로 O/W/O 타입보다는 W/O/W 제형의 제품을 더 선호하고 있다. 대표적으로 의약품 분야에서는 약물 전달수단(DDS, drug delivery system)으로 사용되고 있으며, 식품과 화장품분야 등 다양한 분야에서도 이용된다[15~17]. 특히 화장품 분야에서의 다중형 유화는 유효성분의 안정화, 유효성분의 안정적인 피부흡수, 독특한 사용감촉 등의 장점으로 응용되고 있다[18]. 친수성 O/W 에멀전의 선블록 제품의 경우, 사용감은 우수하나, 땀이나, 물에 쉽게 지워지기 때문에 완벽한 자외선차단 효과를 기대할 수 없다. 내수성이 우수한 친유형 W/O 에멀전의 경우, 내수성은 우수하나, 끈적임이 심하고, 보습효과가 낮아 소비자의 선호도가 낮을 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 다중에멀전(W/O/W) 시스템의 처방을 개발하여 바를 때는 친수성 크림의 부드럽고 촉촉한 사용감을 부여하고, 흡수 후에는 내수성이 우수한 W/O 제형으로 변화하여, 우수한 내수성과 자외선차단효과의 지속성을 부가하여, 고기능성 다중에멀전의 자외선차단크림을 개발하는 것이 목적이다. 이 선블록 크림에 대하여 임상시험을 실시하고, 내수성시험을 한 결과와 처방이 화장품 산업에 실제 응용되고 있는 사례를 보고한다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 재료

본 연구에 사용된 유화제는 O/W형은 겔 넷 워크 시스템을 사용하였고, W/O형 에멀전에 사용한 유화제는 디메치콘/피이지-10/15크로스폴리머(DSM, 스위스), 피이지-10 디메치콘코폴리올(신에츠, 일본), 디스테아디모늄헥토라이트(엘리멘티스, 미국)을 선정하였다. 오일로는 실리코넬 오일인 사이클로펜타실록산(KCC, 한국), 디메치콘(KCC, 한국), 에칠헥실팔메이트(바이오부텍, 한국), 마카데미아씨오일(바이오부텍, 한국)

을 사용하였다. 수분산성 폴리머로서 Carbomer 940(Lubrisol, USA)와 잔탄검(Sigma-Aldrich, USA)을 사용하였다. 수산화칼륨(대정화금, 한국), UV/B 흡수제로 에칠헥실메톡시신나메이트(DSM, 스위스), UV/A 흡수제로 비스-에칠헥실옥시페놀메톡시페닐트리아진(DSM, 스위스)을 사용하였다. 코팅 나노 이산화티탄(TiO₂, 엔탑머터리얼즈, 한국), 헥사고날 징크옥사이드(hexagonal zinc oxide, 바이오부텍, 한국)을 사용하였다. 보습제로 글리세린, 부틸렌글라이콜, 소듐하이알루로네이트(바이오부텍, 한국) 용제로 에탄올, 보존제로 페녹시에탄올(바이오부텍, 한국)을 사용하였다. 기타 이 연구에 사용된 모든 원료는 화장품으로 사용되는 것에 준하여 사용하였다.

2.2. 기기 및 장치

에멀전의 제조를 위하여 호모믹서(한성ENG, 한국)를 사용하였고, 점도측정을 위하여 점도계(Brookfield RVT viscometer, 미국)를 사용하였으며, 광학현미경(올림퍼스BX-51, 일본)과 이미지 분석기(CP15U, Mitsubishi, Japan)를 이용하여 유화입자를 관찰하였다. In-vitro 자외선차단 효과는 SPF-290S Analyzer (Optometrics, USA)를 사용하였다.

2.3. 다중에멀전(W/O/W) 제형 자외선차단 제품의 제조방법

다중에멀전의 제조는 크게 1단계 유화법과 2단계 유화법으로 구분해서 제조하여야 한다(Fig. 3). 다중에멀전(W/O/W)은 Table 1의 F1처방과 Fig. 3에 나타난 처방과 제조방법으로 제조하였다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 유상인(A)상을 계량하여 70~90°C로 가온 용해한 후, 잘 분산시켰다. 여기에 파우더(B)상을 투입하여 호모믹서로 1500~3000rpm으로 균질하게 교반하였다. 파우더가 유상에 잘 분산되도록 호모믹서와 디스퍼믹서로 잘 분산시켜야 한다. 파우더가 잘 분산된 유상을 교반하면서, 여기에 미리 준비한 수상을 서서히 투입하여 분산시킴으로써 W/O 에멀전을 만든다. W/O 에멀전의 연속상에 파우더가 잘 분산되어야만 안정한 유화상을 만들 수가 있다. 여기에 친수성 겔상(D)상을 분산시킴으로써 최종적인 다중에멀전인 W/O/W 에멀전을 만들 수 있었다. W/O 에멀전은 Table 1의 F2처방에 나타난 바와 같으며, F1의 제조방법과 동일한 방법으로 제조하였다.

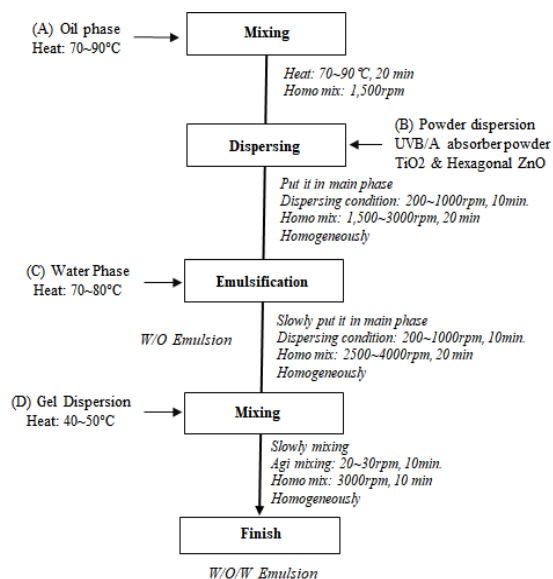


Fig. 3. Preparing method of sunblock cream using W/O/W emulsion system by two step emulsifying reaction.

Table 1. Formulation of Sunblock Cream with Multiple Emulsion System in order to get Clinical Evaluation in High Functional Cosmetics; F1 is W/O/W-emulsion, F2 is W/O-emulsion; *1MIZOAN® ThixoGel-310EX: stabilizing agent

Phase	Ingredient Name	F1(wt%)	F2(wt%)	Function
(A)	Cyclopentasiloxane	10.00	10.00	Emollient
	Ethylhexyl Methoxycinnamate	7.00	7.00	UVB absorber
	Dimethicone	3.00	3.00	Emollient
	Dimethicone and Dimethicone/PEG-10/15 crosspolymer	2.00	2.00	Emulsifier
	Disteardimonium Hectorite	1.50	1.50	Gelling agent
	Ethylhexyl Palmitate	1.00	1.00	Emollient
	Cetyl PEG/PPG-10/1 Dimethicone	1.00	1.00	Emulsifier
	PEG-10 Dimethicone	1.00	1.00	Emulsifier
	Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine	2.00	2.00	UVA absorber
	Ethylhexyl Methoxycrylene	0.60	0.60	SPF stabilizer
	Butyloctyl Salicylate	0.50	0.50	SPF stabilizer
	Macadamia Integrifolia Seed Oil	0.50	0.50	Emollient
	Hydroxyacetophenone	0.30	0.30	Preservative
(B)	Hexagonal Zinc Oxide	9.00	9.00	UVB/A absorber
	Titanium Dioxide	2.00	2.00	UVB/A absorber
(C)	Water / Aqua	30.28	40.28	Solvent
	Alcohol Denat.	6.00	6.00	Solvent
	Butylene Glycol	5.00	5.00	Moisturizer
	Glycerin	5.00	5.00	Moisturizer
	Sodium Chloride	0.50	0.50	Stabilizer
	1,2-Hexanediol	1.00	1.00	Preservative
	Ethylhexylglycerin	0.10	0.10	Preservative
	Portulaca Oleracea Extract	0.40	0.40	Additive
	DL-Panthenol	0.10	0.10	Conditioning agent
	Sodium Hyaluronate	0.10	0.10	Conditioning agent
	Fragrance	0.10	0.10	Fragrance
'Disodium EDTA	0.02	0.02	Stabilizer	
(D)	Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer*1, 2%	10.00	-	Stabilizer
Total		100.00	100.00	

Table 2. Formulation of O/W Hydrophilic Sunblock Cream in order to get Clinical Evaluation in High Functional Cosmetics; *2MIZOAN® Solubil EWG-1100: O/W Emulsifier

Phase	Ingredient Name	F3(wt%)	Function
(A)	Cyclopentasiloxane	10.00	Emollient
	Ethylhexyl Methoxycinnamate	7.00	UVB absorber
	Dimethicone	3.00	Emollient
	Polyglyceryl-10 Oleat/ Polyglyceryl-10 Isostearate*2	1.50	Emulsifier
	Disteardimonium Hectorite	1.00	Gelling agent
	Ethylhexyl Palmitate	1.00	Emollient
	Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine	2.00	UVA absorber
	Ethylhexyl Methoxycrylene	0.60	SPF stabilizer
	Butyloctyl Salicylate	0.50	SPF stabilizer
	Macadamia Integrifolia Seed Oil	0.50	Emollient
Hydroxyacetophenone	0.30	Preservative	
(B)	Hexagonal Zinc Oxide	9.00	UVB/A absorber
	Titanium Dioxide	2.00	UVB/A absorber
(C)	Water / Aqua	17.78	Solvent
	Alcohol Denat.	6.00	Solvent
	Butylene Glycol	5.00	Moisturizer
	Glycerin	5.00	Moisturizer
	Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer*1	0.50	Gelling agent
	Sodium Chloride	2.00	Stabilizer
	1,2-Hexanediol	1.00	Preservative
	Ethylhexylglycerin	0.10	Preservative
	Portulaca Oleracea Extract	0.40	Additive
	DL-Panthenol	0.10	Conditioning agent
	Sodium Hyaluronate	0.10	Conditioning agent
	Fragrance	0.10	Fragrance
Disodium EDTA	0.02	Stabilizer	
Total		100.00	

2.4. O/W제형 자외선차단제품의 제조방법

다중에멀전과의 내수성평가를 비교평가하기 위하여 Table 2의 F3처방에 나타난 바와 같이 친수성의 O/W 에멀전의 자외선차단크림을 제조하였다. 제조방법은 Table 2의 F3 처방에서 (A)상 유상을 계량하여 80°C까지 가온 용해한 후에 (B)상인 파우더 상을 함께 혼합하여 잘 분산하였다. O/W 에멀전을 만들기 위하여 사용된 계면활성제는 MIZOAN® Solubil EWG-1100을 투입하여 사용하였다. 여기에 미리 준비한 수상을 80°C까지 가온 용해한 후에 main에 투입하여 4,000rpm으로 10분간 분산시키고, 30°C까지 냉각시킨 후 탈포하여 O/W 에멀전의 선블록 크림을 만들었다.

2.5. 자외선차단 (SPF, PA value) *in-vitro* 평가 및 *in-vivo* 임상시험방법

제조된 각 시료의 자외선차단 SPF 효과 및 PFA 효과를 측정하기 위하여 *in-vitro* SPF 측정 방법은 샘플 홀더에 부착한 트랜스포어 테잎에 (Transpore tape) 전면의 6회 스캔이 되는 위치에 3×5 cm²의 사각형을 표시하고 그 위치에만

시료 2 μl/cm²를 국소 도포하여 1회 측정할 때마다 총 3회 스캔하였다. 이 3회의 스캔하는 과정을 1회 측정으로 보고, 시료마다 3회 반복 측정하였으며, 이 값을 평균으로 하였다. 또한 트랜스포어 테잎은 안정적인 결과값을 줄 수 있는 범위인 약 40~45회 사용 범위 내의 길이까지만 사용하였으며, 기기는 30분 정도의 워밍업 후 사용하였다[19]. 자외선차단지수 (SPF)의 *in-vivo* 임상시험은 Solar simulator를 사용하여 측정하는데, 이 시험은 기능성허가를 받기위하여 엘리트공인 임상기관에 의뢰하여 평가하였다[20]. 시료의 자외선차단 SPF 효과는 (1)식에 나타난 바와 같이 식약처 고시 방법에 의하여 측정하였으며, PFA 효과도 (2)식에 나타난 바와 같이 식약처 고시방법에 의하여 측정하였다.

$$SPF = \frac{\text{자외선차단제를 발랐을 때의 최소홍반량}}{\text{바르지 않았을 때의 최소홍반량}} \quad \text{----- (1)식}$$

$$PFA = \frac{\text{제품 도포부위의 최소지속형 즉시흑화량}}{\text{제품 무도포 부위의 최소지속형 즉시흑화량}} \quad \text{----- (2)식}$$

2.6. 제품의 내수성 평가방법

선블록크림의 내수성 평가는 흐르는 물에 담그어 자외선흡수량을 측정하는 방법으로 Lee가 제시한 방법을 그대로 사용하였다 [7]. 아크릴판에 각각 W/O/W크림, O/W크림 1g을 중앙에 3×3 cm 칸에 평평하게 도포한다. 아크릴판에 도포하여 물에 담그지 않은 시료를 표준품으로 하고, 물의 유속을 1200m/s로 고정하고, 물속에 아크릴판을 담그고 30분, 1시간, 2시간, 4시간 경과 후, 아크릴판을 꺼내어 잔존하는 자외선차단 크림을 메탈을 용매에 녹인 후 자외선흡수스펙트럼을 측정하여 내수성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 다중에멀전(W/O/W), O/W, W/O에멀전의 제조결과

W/O/W 제형의 자외선차단크림, O/W 제형의 자외선차단 크림과 W/O제형의 자외선차단 크림의 성능을 비교분석하기 위하여 3가지 타입의 자외선차단크림을 제조한 결과이다. 우선 W/O/W 제형의 자외선차단크림의 제조는 Table 1의 F1에 나타낸 바와 같이 유상(A)에 파우더상 (B)를 분산하여 80~90℃로 가온용해하여 잘 분산시키고, 여기에 미리 준비된 수상(C)을 서서히 투입하여 W/O 에멀전을 만들고 여기에 (D)상을 투입교반하여 완성하였는데, 이 결과의 pH는 6.3이었다. 점도는 68,000cps이었고, 비중은 1.082이었다. W/O 크림은 Table 1의 F2에 나타낸 바와 같이 유상(A)에 파우더상 (B)를 분산하여 80~90℃로 가온 용해하여 잘 분산시킨 다음, 여기에 미리 준비된 수상(C)을 서서히 투입하여 W/O 크림을 만들었는데, 이것의 pH는 측정되지 않았으며, 점도는 57,500cps, 비중은 1.063 이었다. O/W 크림은 Table 2의 F3의 처방에서와 같이 유상 (A)와 파우더 (B)상을 혼합 분산시키고, 가온 용해하여 별도로 넣고, 여기에 수상 (C)상을 가온 용해한 것을 투입하여 호모믹서로 교반하고 냉각하여 크림을 만들었는데 이것의 pH는 6.52, 점도는 58,200cps, 비중은 1.058이었다.

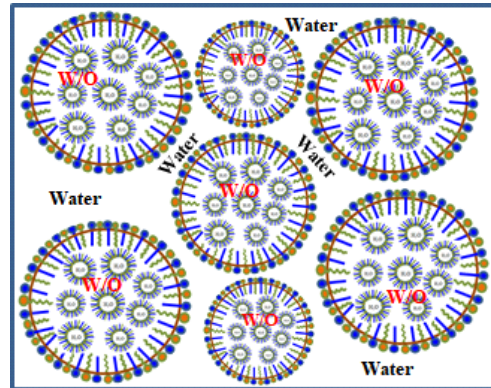


Fig. 4. Diagram of W/O/W Emulsification with UVB, UVA absorbers using two step emulsifying system. Water: (polyol with stabilizing agent in water), W/O: water-in-oil phase, W/O/W: (water-in-oil)-in-water phase.

실제 다중에멀전 (W/O/W) 선블록 크림을 Fig. 5(a)에 나타내었다. Fig. 5(a)에서 보는 바와 같이 작은 입자가 큰 입자 안에 분포되어 있는 다중에멀전인 W/O/W 크림이 생성된 것을 확인할 수 있었다. Fig. 5(b)는 W/O크림이고, Fig. 5(c)는 O/W 크림을 보여주고 있다. 특히 (a)는 유백색의 크림상으로, 천연향이 부가된 다중에멀전 선블록 크림이 형성되었다. 이것에 대하여 실온, 냉온, 항온에서 안정성을 평가한 결과, 분리됨이 없이 안정한 유흥상을 얻었음을 알 수 있었다. 이 세가지 시료의 미생물실험 결과 일반세균은 검출되지 않았으며, 납, 비소, 카드뮴의 중금속은 검출되지 않았다. 제형의 안정성 평가결과는 실온, 42℃ 그리고 냉온에서 1개월간 안정함을 확인하였다.

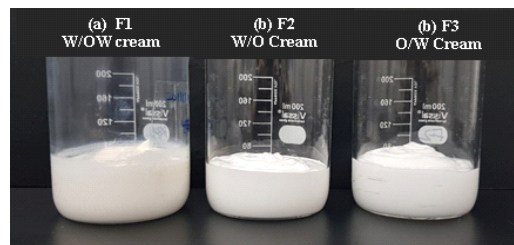


Fig. 5. Picture of sunblock cream of W/O/W cream, W/O cream, O/W cream with UVB, UVA absorbers manufactured by F1, F2, F3 formulas.

3.2. 다중에멀전(W/O/W)의 현미경 관찰결과

Fig. 6은 W/O/W 크림 유화물의 입자를 광학 현미경으로 관찰한 사진이다. 한 개의 큰 입자의 크기는 약 5~20mm입자 크기를 형성하고 있었으며, 그안에 W/O 유화물이 안정하게 분산되어 있음을 보여주고 있다. 이 구조 안에 자외선 차단 성분이 봉입되어 있어서 안정한 유화상을 형성하고 있으며, 유기계 및 무기계의 자외선차단제가 균질하게 분산되어 있음으로 보다 우수한 자외선 차단력을 가지는 것으로 고찰할 수 있었다. 이 크림을 피부에 도포할 경우 처음에는 촉촉한 수분감촉을 느낄 수가 있으며, 그 다음에는 내수성이 강한 크림으로 전환되어 피부에 밀착감이 우수하게 도포 됨으로써 장시간동안 햇빛에 노출되어도 자외선 차단효과가 그만큼 오랫동안 지속되는 것으로 예측할 수 있었다.

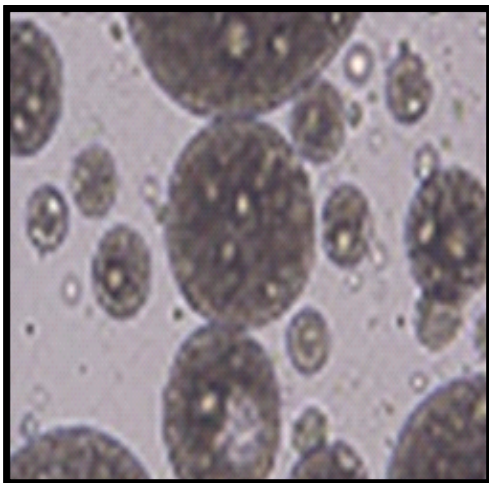


Fig. 6. Diagram of W/O/W Emulsification with UVB, UVA absorbers using two step emulsifying system. Water.

3.3. 자외선차단효과 SPF와 PA차단효과 평가 결과

선블록크림에 사용된 성분으로 UVB영역을 차단해 주는 성분으로 에칠헥실메톡시신나메이트와 무기계인 티타늄다이옥사이드를 사용하였으며, UVA 영역 차단제로 비스-에칠헥실옥시페놀메톡시 페닐 트리아진과 헥사고날구조를 가진 징크옥사이드 나노분말을 사용하였다. 자외선차단효과는 SPF 290 Analyzer를 사용하여 측정하였으며, 최종처방에 대하여만 국가공인임상기관인 (주)엘리드

에 의뢰하여 한국식품의약품안전청에서 제시한 평가법을 그대로 사용하여 기능성화장품 허가를 획득할 수 있는 방법으로 수행한 결과이다.

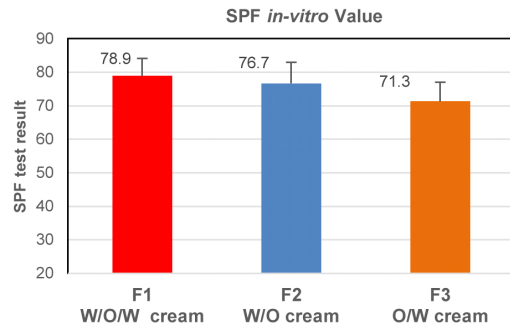


Fig. 7. SPF in-vitro value of W/O/W cream (F1) compared with W/O cream (F2), O/W cream (F3) measured by SPF-290 analyzer.

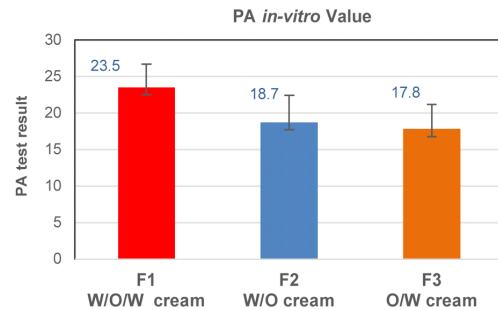


Fig. 8. PA in-vitro value of W/O/W cream (F1) compared with W/O cream (F2), O/W cream (F3) measured by SPF-290 analyzer.

우선 SPF290 Analyzer로 자외선차단효과와 PA 값을 측정한 결과를 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 7의 자외선차단효과(SPF)는 W/O/W의 F1은 78.9, F2는 76.7, F3는 71.3이었다. 이는 멀티플에멀전에서 가장 높은 수치를 얻었으며, F2의 W/O나 F3의 O/W에서는 F1의 W/O/W 제형보다는 낮은 수치를 보였다. 이는 홍반이 발생하는 시간이 W/O/W 에멀전에서 더 길고 우수하기 때문에 효과도 높게 나오는 것으로 평가할 수 있다. 또한 자외선A차단효과(PA값, Fig. 8)는 F1은 23.5, F2는 18.7, F3는 17.8이었다. 이 결과도 멀티플에멀전에서 가장 높은 수치를 얻었

으며, F2의 W/O나 F3의 O/W에서는 F1의 W/O/W 제형보다는 낮은 수치를 보였다. 이 결과를 바탕으로 본 연구에서 개발한 다중에멀전(W/O/W cream) 자외선차단크림의 UVB영역인 자외선차단효과는 물론 UVA 영역인 자외선A차단효과도 동시에 우수한 결과를 얻을 수 있다는 결론을 얻어낼 수 있었다. 국내 화장품법에 맞게 자외선차단전용의 기능성화장품허가를 획득하기 위하여 공인기관 *in-vivo* 임상시험을 측정한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 이 결과는 국내 공인 임상기관인 (주)엘리드에서 식품의약품안전처에서 제시한 방법으로 측정한 결과를 그대로 제시하였다. 그 결과 SPF는 85.7이었으며, PA 값은 26.5로 ++++에 해당하는 우수한 자외선A차단효과가 있음을 알 수 있었다.

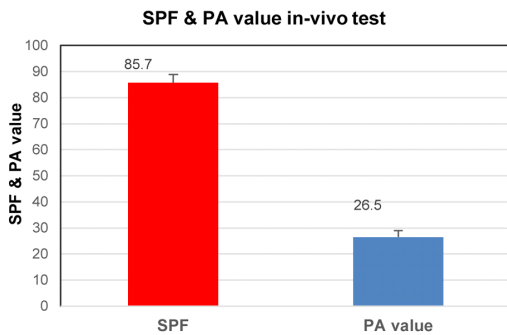


Fig. 9. In-vivo test results of W/O/W cream (F1) about SPF and PA value for F1 W/O/W formula.

3.4 내수성 평가결과

내수성평가는 제시된 평가법에따라 수행하였다. 시료를 0.5g을 아크릴판에 얇게 도포하여, 물속 20cm깊이에 담그고, 흐르는 물의 유속을 1200m/s로 하여, 일정 시간 경과 후, 즉 30분 후 아크릴판을 꺼내어 시료를 채취하여 자외선 흡수스펙트럼 측정을 실시하였다. 1시간, 2시간, 4시간 경과 후에도 동일한 방법으로 시료를 채취하여 자외선 흡수스펙트럼을 측정하여 표준품과 비교하여 내수성이 있는가를 평가하였다. 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 10의 F1 W/O/W는 4시간 경과 후에도 93.8%의 높은 내수성을 가지고 있었다. 또한 F2 W/O는 4시간경과 후에 75.4%의 내수성을 가지고 있었다. F3 O/W는 4시간경과 후에 25.3%의 낮은 내수성을 가지고 있었다. 이는 다중에멀전이

라도 우수한 내수성을 가지는 에멀전을 만들 수 있었으며, 이는 안정한 W/O상을 만든 다음에 추가로 HLB=7의 MIZOAN® ThixoGel-310EX을 사용하여 안정한 유화상을 얻을 수 있었기 때문이라고 고찰할 수 있었다.

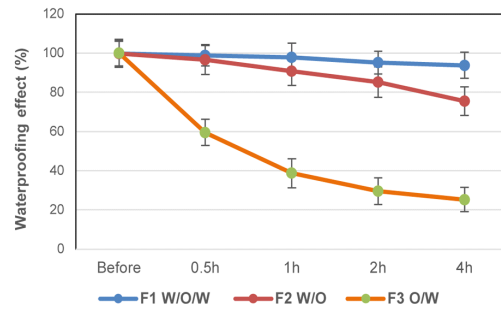


Fig. 10. Waterproofing effect of W/O/W cream (F1) compared with W/O cream (F2), O/W cream (F3) passing hours measured by UV spectrophotometric analysis.

또한, 감성공학적 사용감 평가는 HUT (home using test) 시험으로 성인 남녀 10명을 대상으로 하여 시험한 결과, 다중에멀전 W/O/W크림>친수성 O/W크림>친유성 W/O크림 순으로 선호하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 단순한 제형적인 감촉보다는 선블록 크림의 화장품적인 특성과 효능성을 가지면서 감성적인 측면을 고려하여 소비자 선호도 평가했기 때문이라고 고찰할 수 있다. 앞으로 이러한 기술적 이론을 바탕으로 하여 기능성화장품을 개발하는데 다양하게 응용될것으로 기대한다.

4. 결론

본 연구는 다중에멀전 시스템을 이용한 자외선 차단 크림을 개발하는 것이며, 감성공학적 접근으로 고품질의 제품으로 공업화 하는 연구다. 자외선차단용 화장품은 장시간의 외출, 등산, 레포츠 활동시 필수적으로 사용하는 제품으로써, 높은 자외선차단효과와 지속성이 크게 대두되고 있다. 또한, 최근 감성공학적인 측면에서 연구가 활발하게 진행되어 끈적이지 않으며, 내수성이 우수한 제품이 개발이 요구되고 있는 실정이다. 따라서, 본

연구에서는 다중에멀전처방을 개발하여 바를 때는 감성공학적으로 친수성의 느낌의 부드럽고 촉촉한 사용감을 부여하지만, 흡수 후에는 내수성이 우수한 W/O 제형으로 변화하여, 우수한 내수성과 자외선차단효과의 지속성을 강화한 long-lasting 성능을 발휘하는 것으로 다음과 같은 결과를 얻었다.

첫째: 선블록크림에 사용된 성분으로 UVB영역을 차단해 주는 성분으로 에칠헥실메톡시신나메이트와 무기계인 티타늄다이옥사이드를 사용하였으며, UVA 영역 차단제로 비스-에칠헥실옥시페놀메톡시페닐트리아진과 헥사고날구조를 가진 징크옥사이드 나노분말을 사용하였다.

둘째: 다중에멀전(WOW)을 만들기 위하여 2단계유화시스템을 적용하였으며, 1차로 W/O에멀전을 만들고, 여기에 HLB 7의 MIZOAN® ThixoGel-310EX을 사용하여 안정한 유화상을 얻을 수 있었다.

셋째: 다중에멀전(WOW)의 입자를 광학현미경으로 관찰하여 그 구조를 증명하였다.

넷째: 자외선차단효과(SPF, in-vitro)는 W/O/W은 78.9, W/O는 76.7, O/W는 71.3의 효과가 있는 것으로 평가되었다.

다섯째: W/O/W 선블록크림의 in-vivo 임상시험결과로써 SPF효과는 85.7과 PA값이 26.5로 가장 우수한 수치인 ++++효과를 가지는 것으로 나타났다.

여섯째: 내수성시험결과로써, W/O/W 제형은 4시간경과 후에도 93.8%의 높은 내수성을 가지고 있었고, W/O는 75.4%, O/W는 25.3%의 낮은 내수성을 가지고 있었다.

일곱째: 사용감 HUT테스트는 다중에멀전(W/O/W)선블록크림 > 친수성(O/W)크림 > 내수성(W/O)크림 순으로 나타났다.

이 연구 결과를 바탕으로, 다중에멀전기술을 이용하고, 감성적인 평가 시스템을 활용하여 고기능성의 선블록크림을 개발하는데 활용될 것으로 기대되며, 오존층의 파괴와 유해한 자외선으로부터 피부를 보호하는 제형으로써, 레포츠 야외활동전용의 화장품에 폭넓게 응용될 것으로 기대한다.

References

1. S. M. Park, S. W. Cho, "The effect of golf majors' awareness on harmfulness of UV and skin & health care behavior on self-esteem", *Asian J Beauty Cosmetol*, Vol.14, No.1, pp.42-56, (2016).
2. J. C. Yang, "In vitro SPF measurement of sunscreen agents in cosmetics", *Journal of the Korean Applied Science and Technology*, Vol.27, No.3, pp.370-377, (2010).
3. Lim, You-Song, "The evaluation of attitudes effects of UV and behavioral aspects of UV-blocking products in young adult Koreans", *Asian J Beauty Cosmetol*, Vol.1, No.1, pp.23-39, (2003).
4. H. D. Cho, S. N. Park, "Synergy effect of sun protection factor using method of forming self-assembly of hybrid titanium dioxide", *Journal of the Korean Applied Science and Technology*, Vol.31, No.4, pp.748-758, (2014).
5. Alaa M. Rashad, "A short manual on natural pumice as a lightweight aggregate, a short manual on natural pumice as a lightweight aggregate", *Journal of Building Engineering*, Vol.25, pp.100802-100811, (2019).
6. J. Y. Yeon, J. M. Seo, J. T. Bae, C. H. Lee, S. G. Lee, H. B. Pyo, "A Study on the factors that influence the sun protection factor(SPF) and protection factor of UV-A(PA) in sunscreen", *Journal of the Korean Applied Science and Technology*, Vol.31, No.3, pp.422-439, (2014).
7. M. H. Lee, I. Y. Kim, "Moisturizing Effect and Durability of Sun Protection Factor (UVA/B) Activity with Multiple Emulsion (W/O/W) System", *Journal of the Korean Applied Science and Technology*, Vol.32, No.2, pp.339-347, (2015).
8. S. Bom, J. Jorge, H. M. Ribeiro, J. Marto, "A short manual on natural pumice as a lightweight aggregate", *Journal of Cleaner Peoduction*, Vol.225, pp.270-290, (2019).
9. B. Heibati, S. R. Couto, "Removal of noxious dye—Acid Orange 7 from aqueous solution using natural pumice and

- Fe-coated pumice stone”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 31, pp.124–131, (2015).
10. In Young Kim, “Stability of water-in-oil emulsion by gelation; application of sun-block cream containing titanium dioxide”, *Journal of the Korean Applied Science and Technology*, Vol.17, No.2, pp.67–75, (2000).
 11. G. Neri, G. Rizzo, L. De Luca, Zeolitized-pumice as a new support for hydrogenation catalysts, *Catalysis Communications*, Vol.9, pp.2085–2089, (2008).
 12. Imogen E. Napper, Adil Bakir, Steven J. Rowland, “Characterisation, quantity and sorptive properties of microplastics extracted from cosmetics”, *Marine Pollution Bulletin*, Vol.99, No.1, pp.178–185, (2105).
 13. U. Rojas Alva, Bjorn Skjonning Andersen, “Pumice stones as potential in-situ burning enhancer”, *Cold Regions Science and Technology*, Vol.146, pp.167–174, (2018).
 14. T. J. Jones, J. K. Russell, C. J. Lim, “Pumice attrition in an air-jet”, *Powder Technology*, Vol.308, pp.298–305, (2017).
 15. Ning Zhang, Michael D. Weir, Chen Chen, Mary A. S. Melo, “Orthodontic cement with protein-repellent and antibacterial properties and the release of calcium and phosphate ions”, *Journal of Dentistry*, Vol.50, pp. 51–59, (2016).
 16. Li Shao, Heng Liu, Weiping Zeng, Caiyun Zhou, “Immobilized and photocatalytic performances of PDMS-SiO₂-chitosan TiO₂ composites on pumice under simulated sunlight irradiation”, *Applied Surface Science*, Vol.478, pp.1017–1026, (2019).
 17. S. E. Jeon, S. Y. Kim, N. K. Lee, S. H. Bae, J. N. Lee, “Anti-oxidant effects of scutellarin in UVA-irradiated hacaT cells”, *Asian J Beauty Cosmetol*, Vol.15, No.4, pp. 523–530, (2017).
 18. M. G. Song, E. Y. Song, “The UV blocking effect of fabrics and banji dyed with green tea”, *The Korean society of clothing and textile*, Vol.29, No.6, pp. 745–752, (2005).
 19. Y. M. Yoon, S. H. Bae, S. K. An, Y. B. Choe, K. J. Ahn, “An effects of ultraviolet radiation on the skin and skin cell signaling pathways”, *Kor. J. Aesthet. Cosmetol.*, Vol. 11, No. 3, pp.417–426, (2013).
 20. C. H. Kim, M. C. Kwon, J. G. Han, C. S. Na, H. G. Kwak, G. P. Choi, U. Y. Park, H. Y. Lee, “Skin-whitening and UV-protective effects of angelica gigas nakai extracts on ultra high-pressure extraction process”, *Korean J. Medicinal Crop Sci.*, Vol.16, No.4, pp.255–260, (2008).