

## Pullulan과 Polysaccharides를 이용한 천연화장품용 필 오프 팩의 제조 및 특성

곽준수<sup>1,2,†</sup> · 정소영<sup>2,†</sup> · 이소민<sup>3,†</sup> · 이석주<sup>3,†</sup> · Sofia Brito<sup>2</sup> · 차병선<sup>3</sup> · 허효진<sup>3</sup> · Lei Lei<sup>3</sup> ·  
이상훈<sup>3</sup> · 조하현<sup>3</sup> · 천유연<sup>3</sup> · 김예지<sup>3</sup> · 김형묵<sup>3,†</sup> · 이미기<sup>3,†,‡</sup> · 광병문<sup>3,†,‡</sup> · 빈범호<sup>3,†,‡</sup>

\*㈜씨아이티 부설연구소

\*\*아주대학교 응용생명공학과, 석사과정 학생

\*\*\*아주대학교 생명과학과, 석사과정 학생

\*\*\*\*아주대학교 응용생명공학과, 박사과정 학생

\*\*\*\*\*아주대학교 생명과학과, 박사과정 학생

\*\*\*\*\*세명대학교 화장품임상연구지원센터, 책임연구원

\*\*\*\*\*경기도경제과학진흥원

\*\*\*\*\*아주대학교 생명과학과, 박사후연구원

\*\*\*\*\*아주대학교 응용생명공학과, 교수

(2022년 11월 2일 접수, 2023년 2월 10일 수정, 2023년 3월 5일 채택)

### Manufacture and Characteristics of Peel-off Pack for Natural Cosmetics Using Pullulan and Polysaccharides

Jun Soo Kwak<sup>1,2,†</sup>, So Young Jung<sup>2,†</sup>, So Min Lee<sup>3,†</sup>, Seok-Ju Lee<sup>2,†</sup>, Sofia Brito<sup>2</sup>, Byungsun Cha<sup>3</sup>,  
Hyojin Heo<sup>2</sup>, Lei Lei<sup>3</sup>, Sang Hun Lee<sup>3</sup>, Ha-Hyeon Jo<sup>3</sup>, You-Yeon Chun<sup>3</sup>, Ye Ji Kim<sup>3,†</sup>,  
Hyung Mook Kim<sup>4</sup>, Mi-Gi Lee<sup>5,†</sup>, Byeong-Mun Kwak<sup>3,†</sup>, and Bum-Ho Bin<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>R&D Center, Cosmetics Institute Technology Co., Ltd. 1402-ho, 19,  
Gasan digital 1-ro, Geumcheon-gu, Seoul 08594, Korea

<sup>2</sup>Department of Applied Biotechnology, Ajou University

<sup>3</sup>Department of Biological Science, Ajou University

<sup>4</sup>Global Cosmeceutical Center, Semyung University

<sup>5</sup>GBSA, Gyeonggido Business and Science Accelerator

(Received November 2, 2022; Revised February 10, 2023; Accepted March 5, 2023)

**요약:** 본 연구에서는 천연 및 자연주의 화장품 시장에 대응하여 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA)을 이용한 필 오프 팩을 대체할 수 있는 성분을 탐색하고자 하였다. 수용성 다당류인 풀루란(pullulan)과 기타 다당류(sodium hyaluronate, cellulose gum, hydroxyethyl cellulose, sodium alginate, corn starch)와의 조합을 통한 필 오프 팩을 제조하였으며, 각 필 오프 팩의 pH와 점도, 온도별 안정도를 확인하였다. 제조한 필름의 두께와 인장 강도를 측정하여 기존의 PVA 필 오프 팩과 비교하였으며, 피부에서의 도포성과 건조속도, 제거성을 확인하였다. 그 중 pullulan-sodium hyaluronate 필오프 팩은 5.12% 얇은 두께와 4.23% 높은 필름 인장강도로

†주 저자 (e-mail: junskwak@ajou.ac.kr)  
call: 031-219-2623

‡교신저자 (e-mail: bhb@ajou.ac.kr)  
call: 031-219-2623

PVA 필 오프 팩을 대체할 수 있는 우수한 필름성을 보였다. 실제 피부에 적용 시 팩의 퍼짐 정도와 균일하게 도포 가능한 사용성, 건조 후 제거 시 필름의 형성 및 제거 강도 평가 또한 PVA 필 오프 팩과 흡사한 수준을 보였다. 이에 pullulan-sodium hyaluronate 필름은 천연 필 오프 팩으로 PVA 필 오프 팩을 대체할 수 있을 정도의 물성을 보임을 확인하였다.

**Abstract:** In this study, for a natural cosmetics market, we sought to explore alternatives that can replace polyvinyl alcohol (PVA) of peel-off packs. A peel-off type pack was prepared by combining pullulan, a water-soluble polysaccharide, and other polysaccharides (sodium hyaluronate, cellulose gum, hydroxyethyl cellulose, sodium alginate, corn starch), and the pH, viscosity, and stability against temperature of each peel-off type pack were confirmed. The thickness and tensile strength of the manufactured film were measured for comparison with the PVA peel-off type pack, and applicability, drying speed, and removal degree were measured. Among them, the pullulan-sodium hyaluronate peel-off type pack showed excellent film formation ability to replace the peel-off type pack containing PVA with 5.12% thin film thickness and 4.23% high film tensile strength. When applied to actual skin, the degree of spread of the pack, the usability that can be uniformly applied, and the formation and removal strength of the film when removed after drying were also similar to the peel-off type pack containing PVA. Therefore, it was confirmed that the film formed of pullulan-sodium hyaluronate showed enough physical properties to replace the PVA of the peel-off type pack as a natural peel-off type pack.

**Keywords:** pullulan, sodium hyaluronate, polysaccharides, natural cosmetics, peel-off pack

## 1. 서 론

오늘날 과학 기술은 인간의 편의를 큰 폭으로 성장시켜 놓았다. 자연 친화적이지만 많은 노동력과 수고가 필요했던 과거와 달리 현대 농업, 축산업에서는 농약, 살충제, 항생제, 성장 촉진제 등의 화학물질을 사용함으로써 보다 신속하고 용이하게 대량의 수확물을 얻어내고 있다. 주택, 의류 등 다양한 산업 분야에서도 첨단인 신물질, 신소재가 개발되어 계절, 날씨, 기온 등 자연환경에 의한 불편을 상당 부분 덜어 주었다. 또한 화장품의 경우에도 고유한 사용감을 보존한 채 쉽게 저장 및 보관이 가능하도록 제조 및 유통되고 있다. 이와 같은 편의성을 가능하게 한 것이 바로 합성 화학물질들이다. 이런 이유로 합성 화학물질은 20 세기 들어 생산량이 폭발적으로 증가하였으며 그에 따라 인간의 삶에 긍정적인 이로움을 제공하였다. 그러나 반대로 심각한 환경오염이라는 문제를 낳았고 그 결과로 인간은 아토피, 탈모 등과 같은 피부 관련 질병에서부터 비만, 암, 갑상선 질환, 성 기능 장애, 만성피로 증후군, 면역력 저하, 활력 저하 등에 이르는 건강 문제 등을 얻게 되었다[1].

이러한 현상 속에서 화장품의 사용은 외적인 아름다움뿐만 아니라 피부를 보호하기 위한 목적으로 현재까지 사용됐지만 최근 안전에 문제가 일어나기 시작하였다. 생필품이나 화장품 등 제품에서 유해 성분이 다량 검출되어 생명이나 피부 등에 부작용을 초래한 것이다. 2018년 타파크로스의 빅데이터 분석에 따르면 가습기 살균제, 탈크 등의 유해성

물질 이슈가 터질 때마다 화장품에 관심이 쏟아지는 것으로 나타났다[2]. 몇 년 전부터 지속 되어온 웰빙 트렌드는 많은 변화를 몰고 왔다. 건강 관리와 노화 방지를 위한 천연 화장품이나 의약품이 인기를 끄는 등 자연주의를 지향하는 현상이 나타나고 있다. 화장품 산업에서도 웰빙 의미는 상당히 크다. 먹는 화장품과 바르는 과일, 스파 서비스 등 스킨케어 등이 구체적인 웰빙 구현 방법들 중 하나이기 때문이다. 그리고 웰빙에 다른 자연주의 열풍으로 인해 천연성분을 사용하고 친환경적인 포장의 자연주의 화장품이 각광을 받고 있다. 사람들은 친환경이란 단어가 붙은 것에 주목하게 되었고, 비싸지만 친환경이라는 인증이 붙어야만 안심을 할 수 있게 되었다. ‘웰빙’, ‘자연주의’라는 단어가 산업사회에 살고 있는 대중들이 편안함을 생활로 느끼고 있지만 정신적인 여유나, 신체적 여유가 부족하기 때문에 자연회귀 본능을 지향하는 트렌드가 지속되리라 사료된다[3].

필 오프 팩에 사용하는 주 성분 중 하나인 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA)은 다양한 산업에 사용하는 수용성 고분자로, 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate, PVAc)의 비누화로부터 제조되는 흰색의 분말이다. 필름 및 섬유 형성성이 용이하고 표면 활성도가 높으며 기계적 성질 및 접착 강도가 높고 용해도와 화학적 반응성이 우수하다[4]. 하지만 PVA는 합성원료이고, 유해성과 관련한 자료 중 방광 혈관 주위에 세포종을 가진 40 대 남자의 과거력을 확인한 결과, 용매 또는 가소제를 함유하지 않은 PVA 용액을 매일 피부에 2 년 동안 노출시킨 이력이 있었으며, PVA 주사를

이용한 기관지 색전술 후 사망한(수술 후 10 ~ 28 개월 내) 3 명의 낭포성 섬유증 환자의 부검에서 이물질 반응, 대식 세포 침윤 및 섬유증과 관련된 경미한 만성 염증 반응이 모두 발견되었다는 연구가 있었다[5]. 또한 PVA는 다른 수용성 고분자에 비하여 완전히 생분해되는 경향이 짙은 고분자이지만 이의 생분해 특성은 작용하는 미생물의 종류와 배출되는 환경에서 다른 물질의 함유 물질에 따라 크게 달라진다. PVA에 적응하지 않은 미생물이나 다른 이물질이 포함된 경우에는 생분해 작용이 거의 되지 않는 경우도 있으며 많은 연구결과가 PVA만을 기준으로 하고 있기 때문에 실제 배출되는 상태에서의 자료는 미흡한 현실이다[6].

Pullulan은 다형성 균인 *Aureobasidium pullulans*가 생산하는 선형 글루코스 다당류로, 식품 첨가물에서 환경 개선제에 이르기까지 다양한 응용 분야에 오랫동안 적용되어 왔다[7]. 또한 뛰어난 코팅 및 필름형성능을 갖고 있고, 향미가 없으며 입에 잘 녹아 구강청정 필름이나 사탕의 속포장 필름 등으로 식품에서 다양하게 사용되고 있다[8]. Pullulan은 피부에 도포 시 항산화 효과(자유 라디칼 소거능) 및 SOD (superoxide dismutase) 유사 활성, hyaluronidase, elastase, collagenase, MMP-1 억제제를 통한 주름 개선 효과, tyrosinase 억제 효과를 통한 미백 효과, mouse skin water 함량 시험을 통한 보습 효과가 확인되었다[9]. Pullulan은 화학적으로 합성된 고분자와는 달리 *Aerobacter aerogenes*가 분비하는 pullulanase나 *Aspergillus niger*가 분비하는 isopullulanase에 의해서 쉽게 분해되므로 환경오염의 문제가 없다[10]. Pullulan 필름의 물성은 다른 필름의 경우와 비교해 인장강도와 연신율이 비교적 크고 신장률과 산소투과성이 작으

며, 고온 및 저온에서도 안정하고 내구성, 인쇄 적합성, 대전방지능이 뛰어난 필름이다[11].

소듐하이알루로네이트(sodium hyaluronate, HA)은 N-acetyl glucosamine (NAG)과 glucuronic acid로 구성되어 있는 산성, 뮤코 다당류로 고점도성, 보습성, 생체적합성 등의 특징을 지닌다. HA는 기원 및 제조 방법에 따라 분자량이  $0.1 \times 10^{60} \sim 10 \times 10^{60}$  Dalton (Da)으로 매우 다양한데, 분자량에 따라 점성, 보습성 및 탄성이 좌우된다. HA는 분자량이 커지면 점성과 탄성이 커지는 특징이 있지만, 피부에 적용할 시 진피층을 통과하지 못하는 문제점이 있다[12]. 고분자 HA를 사용할 시에는 피부에 흡수되지 않는 단단한 필름을 형성할 수 있으며, 실제로 이상의 고분자 HA를 사용했을 경우 피부에 고루 부착되어 수축하는 필름이 형성되며 일시적인 피부 타이팅 현상을 경험할 수 있다.

이와 같이 PVA를 대체 가능한 천연 필름 형성 물질을 이용하여 천연화장품에 사용 가능하고, 독성 및 수상 오염에 있어 자유로운 천연 고분자 다당류를 이용한 필 오프 팩을 개발하고자 하였고, 선정된 물질은 pullulan와 HA, cellulose gum, hydroxyethyl cellulose, sodium alginate, corn starch의 다당류이며, pullulan을 주성분으로 이와 맞는 물질을 조합하여 필름 형성능과 물성을 파악하여 pullulan에 적합한 다당류의 조합을 연구하였다.

## 2. 실험 준비 및 평가방법

### 2.1. 시약 및 재료

본 실험에서 사용된 시약 및 재료는 Table 1에 표기하였다.

**Table 1.** Information of Ingredients

Ingredients	Trade name	Manufacturer	Nation
Carboxymethyl cellulose	Aqualon <sup>TM</sup> CMC 7H3SF PH	Ashland Global Specialty Chemicals Inc.	USA
Corn starch	Corn starch	CJ CheilJedang	Korea
Water	Di Water	CHUNGPOONG TECHNICAL ENG CO.,	Korea
Glycerin	Glycerine	ACIDCHEM INTERNATIONAL SDN BHD	Malaysia
Glyceryl caprylate	Cospaderm GMCY	Cosphatec GmbH	Germany
Hydroxyethyl cellulose	NATROSOL 250 HHR	Ashland Global Specialty Chemicals Inc.	USA
Polyvinyl alcohol	POVAL VP-20	Japan Vam & Poval Co.,Ltd.	Japan
Pullulan	Pullulan polysaccharide	Tongliao Meihua Biological Sci-Tech,	China
Sodium alginate	Sodium alginate	Qingdao Bright Moon Seaweed Group	China
Sodium hyaluronate	Sodium hyaluronate	Xinjiang Fufeng Biotechnologies	China

2.2. 필오프팩 제조

Di Water에 glycerine을 투입하여 80 °C까지 가열한 후 분산, 교반하였다. 이후 Group 2의 원료를 칭량하여 Group 1에 투입 후 20 min 교반하여 45 °C까지 냉각 후 Group 3를 투입하였다. 그 후 30 °C까지 냉각 후 여과 및 탈포하여 필 오프 팩을 제조하였으며, 필 오프 팩에 대한 조성은 아래 Table 2에 표기하였다. 제조한 필 오프 팩은 24 h 상온 보관 후 물성 평가에 사용하였다.

2.3. 필름 제조

필름 물성 연구를 위해 제조한 샘플을 이용하여 수용성 필름을 제조하였다. 자동 필름 제조기에 0.6 mm 원통형 밀대를 장착하였고, 하부 열판을 50 °C 가온 상태로 각 샘플을 PET 필름 위에 부은 뒤 20 mm/s 속도로 밀대를 밀어 균질하게 도포하였다(Figure 1). 이후 열판 위에서 10 min 동안 건조하여 일정량의 용매를 증발시킨 뒤 45 °C 항온오븐에서 60 min 동안 건조함으로써 균질한 수용성 필름을 제작하였다. 필름은 한 쪽이 PET 필름에 부착된 형태로 150 mm × 200 mm 크기로 재단 후 흡습 및 투습 방지를 위해 밀봉하여 보관하였다.

2.4. 평가 방법

2.4.1. Gel 물성 평가

각 Gel의 물성은 pH, 점도, 안정도(변색, 변취, 분리 여부)을 파악하였다. pH meter를 사용하여 30 °C에서 pH를 측정하였고, 점도는 viscometer (B-II, TOKI SANGYO, Japan)를 이용하여 30 °C, 30 RPM 조건에서 1 min 간 측정하였다. 안정도는 각 샘플을 4 °C, 30 °C, 45 °C 온도 조건에서

1, 2, 4, 8 주 간격으로 분리, 변색, 변취 여부를 육안으로 확인 평가하였다. 평가는 각 샘플 특이사항 기록 후 평가 항목 내에서 10 점을 제외한 1 ~ 9 점에서 각 3 구간으로 나누어 평가하였으며, 평가 기준은 아래와 같다.

1) 안정성 평가 기준

- 10 점 : 분리, 변색, 변취 및 특이사항 전혀 발견되지 않음
- 7 ~ 9 점 : 분리나 변색, 변취 등의 특이사항 중 1 개 이상 발생하였지만 미미한 수준
- 4 ~ 6 점 : 분리나 변색, 변취 등의 특이사항 중 1 개 이상 발생하였으며 개선 가능한 수준
- 1 ~ 3 점 : 분리, 변색, 변취 등의 특이사항 중 2 개 이상 발생하였으며 개선 불가한 수준

액상의 형태로 보관되는 필 오프 팩 특성상, 액상에서 문제가 생길 경우 제품화가 불가하다고 판단하여 안정도 평가에서 이상이 발견된 샘플은 필름 제조 및 평가 단계로 진행하지 않았다.

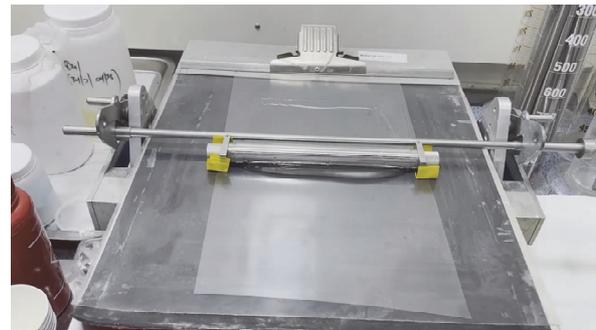


Figure 1. Manufacturing of films using auto filmization machine.

Table 2. Contents of Peel-off Pack Containing Pullulan (%)

Group	Trade name	A	B	C	D	E	F	G
1	Di Water	83.0	82.0	82.0	82.0	82.0	78.0	82.0
	Glycerine	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	POVAL VP-20	-	10.0	-	-	-	-	-
	Aqualon™ CMC 7H3SF PH	-	-	1.0	-	-	-	-
	Sodium hyaluronate	1.0	-	-	-	-	-	-
2	NATROSOL 250 HHR	-	-	-	-	-	-	1.0
	Sodium alginate	-	-	-	-	1.0	-	-
	Corn starch	-	-	-	-	-	5.0	-
	Pullulan polysaccharide	10.0	-	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
3	Cospaderm GMCY	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

#### 2.4.2. 필름 물성 평가(두께, 인장강도)

각 필름의 두께 측정을 위해 diameter (Digital Micrometer 293-240-30, MITUTOYO, Japan)를 사용하여 임의의 부분의 두께를 5 회 측정하였고, 최대, 최소값을 제외한 평균값을 사용하였다.

필름의 균질한 외관을 확인하기 위해 임의의 부분을 규격화하여 microscope (BX53M, OLYMPUS, Japan)을 사용하여 배율 X 20으로 관찰하였다. 균질한 면이 확인될 경우 다음 측정 단계로 진행하였으며, 균질하지 않을 시엔 측정 및 평가에서 제외하였다. 필름의 인장강도 측정을 위해 제조한 필름을 KSM-6518 type.1 시편 칼날이 장착된 스탬퍼를 이용하여 규격화하였고, Universal testing machine (QC-508D1, COMETECH, Taiwan)으로 각 5 회 측정하여 최대, 최소값을 제외한 평균값을 사용하였다.

#### 2.4.3. 제품 사용성 평가

필 오프 팩의 실제 사용성을 확인하기 위해 피부 도포 시험을 진행하였다. 본 시험은 세명대학교 제천한방병원 기관생명윤리 위원회의 승인(GCC-033-22-001)을 받아 진행하였다. 피험자는 30 대 남성 3 명, 30 대 여성 3 명으로 선정하였으며, 필 오프 팩의 특성상 제거 시에 자극이 있을 가능성을 고려하여 피부 질환이 있는 사람을 제외하였다. 통제 조건으로는, 동일한 환경 조성을 위해 시험 공간을 air conditioner를 이용하여 온도 25 ℃, 습도 40 ~ 50%를 유지하였다. 시험 시간은 10:00 ~ 12:00, 14:00 ~ 16:00 중 가능한 시간에 실시하였다. 시험 전 동일한 세정제(폼 클렌저)를 사용하여 양쪽 허벅을 세정하였고, 동일한 화장수(토너)를 이용해 가볍게 닦아 준 후 20 min 간 안정을 취한 뒤 시험하였다.

시험 방법으로는, 양쪽 허벅 4 cm × 4 cm 총 5 개 부위를 선정하여 각 샘플 A, B, C, D, E 5 종을 2.7 ~ 3.3 g을 칭량 후 실리콘 브러쉬를 이용하여 최대한 비슷한 두께로 도포하였다. 적용 시간은 시중 필 오프 팩의 사용시간을 고려하여 10, 15, 20 min 세 조건으로 나누어 시험하여 건조 후 제거하였으며, 제거 시에는 한쪽 면을 스파출라를 이용하여 약간 제거 후 넓은 면으로 한 번에 천천히 제거하였다.

평가 방법으로는, 도포 시 균질한 도포가 이루어지는지 (도포성), 피부 적용 시간에 필름화 속도 및 품질, 제거 시 건조 시간에 따른 필름의 손상 없는 제거 정도(제거성) 세 항목을 0 ~ 5 점으로 평가하였다. 평가는 피험자가 자체적으로 평가 기준에 따라 시험 종료 후 관능 평가 하여 익명으로 제출하였다.

#### 1) 도포성 평가 기준

- 5 점 : 동일한 두께로 피부 표면에 균질하게 도포됨
- 4 점 : 균질하게 도포되지만 이후 뭉침으로 인한 표면 굴곡이 미세하게 관찰됨
- 3 점 : 균질하게 도포되지만 이후 뭉침으로 인한 표면 굴곡이 심하게 관찰됨
- 2 점 : 도포 시 뭉침으로 인해 점차 비어 있는 곳이 생겨 추가 도포가 필요함
- 1 점 : 도포 불가

#### 2) 필름화 평가 기준

- 5 점 : 건조 시간 내 100% 필름화되며, 피부에 완벽하게 밀착되어 있음
- 4 점 : 건조 시간 내 90% 필름화. 들뜨거나 마르지 않은 부분이 일부 관찰됨
- 3 점 : 건조 시간 내 70% 필름화. 건조 시 제형이 뭉치며 건조됨
- 2 점 : 건조 시간 내 50% 이하 필름화. 비어 있는 곳이 필름화되지 않음
- 1 점 : 필름화 불가

#### 3) 제거성 평가 기준

- 5 점 : 제거 시 필름의 100% 제거
- 4 점 : 제거 시 필름의 80% 제거
- 3 점 : 제거 시 필름의 60% 제거
- 2 점 : 제거 시 필름의 40% 제거
- 1 점 : 제거 불가

### 2.5. 통계처리 방법

모든 실험에 대한 분석값은 5 회 반복 측정 후 최대, 최소값을 제외한 3 개 값을 선정하여 평균값과 표준 편차 (mean ± SD)로 나타내었다. 통계적으로 유의한 차이는 student's *t*-test 방법을 사용하여  $p < 0.05$ 의 신뢰수준에서 검증하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 겔 물성 평가

상품성 및 방부 안정성을 고려하여 pH는 5.0 ~ 6.0 사이의 값을 목표로 하였으며, 점도는 생산성을 고려하여 17,000 ~ 22,000 mPa·s로 설정하였다. 점도가 22,000 mPa·s 이상일 시 생산 공정에서 교반기에 물리적 저항에 따른 부하가 많이 걸려 시간, 인력 낭비에 따른 손실이 발

Table 3. Properties of Samples

Sample	pH	Viscosity	Temperature	Date (weeks)					
				0	1	2	4	6	8
A	5.24	18,000	4 °C	10	10	10	10	10	10
			30 °C	10	10	10	10	10	10
			45 °C	10	10	10	10	10	10
B	5.94	18,500	4 °C	10	10	10	10	10	10
			30 °C	10	10	10	10	10	10
			45 °C	10	10	10	10	10	10
C	5.51	19,000	4 °C	10	10	10	10	10	10
			30 °C	10	10	10	10	10	10
			45 °C	10	10	10	10	10	10
D	5.45	17,000	4 °C	10	10	10	10	10	10
			30 °C	10	10	10	10	10	10
			45 °C	10	10	10	10	10	10
E	5.62	17,500	4 °C	10	10	10	10	10	9
			30 °C	10	10	10	10	9	9
			45 °C	10	10	10	10	9	9
F	5.71	21,500	4 °C	10	10	10	10	9	9
			30 °C	10	10	10	9	8	7
			45 °C	10	10	9	8	5	3
G	5.69	18,000	4 °C	10	10	10	9	9	8
			30 °C	10	10	9	8	8	7
			45 °C	10	10	9	6	3	3

생하므로 이와 같이 설정하였으며, 추후 8 주간 안정성 확인 중에도 변동 없이 같은 값을 유지하였다(Table 3).

8 주간 안정도 확인 결과, 4 °C, 30 °C, 45 °C 세 조건 모두에서 샘플 F와 G의 분리 현상이 일어났으며, 설정 온도가 높을수록 분리 현상이 빠르게 나타났다. 샘플 F의 corn starch는 pullulan과 결합하지 못하고 아래로 침전되었으며, 샘플 G의 hydroxyethyl cellulose는 위로 떠오르며 경화되었다. 샘플 G의 경우는 경화된 물질을 꺼내어 확인하니 단단한 형태로 변하였고, 재가온 후 교반 시에도 다시 녹거나 분산되지 않는, 비가역적인 반응이 진행되었다.

### 3.2. 필름 물성 평가

현미경(microscope)을 이용하여 필름의 외관을 확인한 결과, Figure 2의 사진과 같이 각 샘플의 경우 미세 기포를 제외한 부분은 균질한 모습이 확인되었으며, 샘플 F의 필름은 부분적인 고결(caking)이 있는 것을 발견하였다. 이는 corn starch의 영향으로 판단되며, 앞의 안정도 확인 단계에

서 corn starch의 침전 또한 발견되어 이후의 측정 및 평가에서 제외하였다.

제조한 필름의 두께를 측정한 결과(Table 4), PVA 필름인 샘플 B 대비 pullulan 필름의 두께는 각각 5.12%, 11.24%, 20.63%, 1.08% 낮게 측정되었다. 이는 절대적인 필름 형성제(film former)의 양이 부족한 것으로 확인되었으며, pullulan 단일 필름인 샘플 D의 필름 두께를 보아 유추할 수 있다.

필름의 인장 강도 측정 결과, 샘플 D의 경우 샘플 B보다 약 6.99%의 높게 측정되었으며, 타 다당류와의 조합을 통한 샘플은 각각 4.23%, 11.63%, 14.98% 높게 측정되었다. 이는 pullulan이 PVA 필름을 대체할 수 있을 정도의 강도를 지니며, 함께 사용한 다당류들 또한 필름의 인장 강도 상승에 영향을 준다고 유추할 수 있다(Table 5, 6, 7).

### 3.3. 사용성 평가

실제 제품화 여부를 확인할 수 있도록 각 샘플을 피부에 도포하고 건조 후 제거해 보았다. 해당 평가에서는 다당류

**Table 4.** Measuring of the Thickness of Samples

Sample	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Thickness compared to Sample B (% , * $p < 0.05$ )
A	87.31 $\pm$ 0.04	5.12
B	92.02 $\pm$ 0.05	0.00
C	81.68 $\pm$ 0.05	- 11.24
D	73.04 $\pm$ 0.05	- 20.63*
E	91.03 $\pm$ 0.06	1.08

**Table 5.** Measuring of the Tensile Strength of Samples

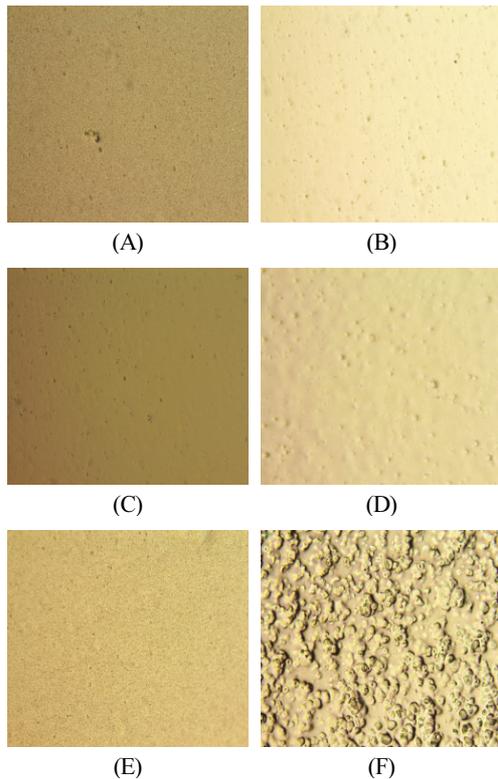
Sample	Tensile strength ( $\text{kgf}/\text{mm}^2$ )	Tensile strength compared to Sample B (% , * $p < 0.05$ )
A	1.108 $\pm$ 0.005	4.23*
B	1.063 $\pm$ 0.005	0.00
C	1.187 $\pm$ 0.005	11.63*
D	1.138 $\pm$ 0.005	6.99*
E	1.223 $\pm$ 0.007	14.98*

**Table 6.** Evaluation of Spreadability and Filmization of Applying Samples on Skin

Sample	Spreadability	Filmization
A	4.8 $\pm$ 0.4	3.5 $\pm$ 0.5
B	4.8 $\pm$ 0.4	4.8 $\pm$ 0.4
C	3.8 $\pm$ 0.4	2.8 $\pm$ 0.4
D	4.8 $\pm$ 0.4	3.5 $\pm$ 0.5
E	1.5 $\pm$ 0.5	2.7 $\pm$ 0.5

**Table 7.** Removability Evaluation of Applying Samples on Skin

Sample	Time (10 min)	Time (15 min)	Time (20 min)
A	2.7 $\pm$ 0.5	3.5 $\pm$ 0.5	4.3 $\pm$ 0.5
B	3.7 $\pm$ 0.5	4.7 $\pm$ 0.5	4.7 $\pm$ 0.5
C	2.5 $\pm$ 0.5	3.2 $\pm$ 0.4	3.2 $\pm$ 0.4
D	2.7 $\pm$ 0.5	3.2 $\pm$ 0.4	2.8 $\pm$ 0.4
E	1.7 $\pm$ 0.5	2.5 $\pm$ 0.5	2.7 $\pm$ 0.5



**Figure 2.** Microscopic photography surface of films (X20). As a result of checking the appearance of films, homogeneous surface were observed except for air microbubbles. And it was found that the film of sample F had partial caking.

와의 조합에 대한 샘플의 종합적인 성능을 확인할 수 있다. PVA 필 오프 팩인 샘플 B의 경우 도포 및 필름화(건조), 제거성 모두 타 샘플에 비해 높은 평가를 받았다. pullulan으로만 제조한 샘플 D의 경우 피부 균질 도포 및 건조 속도는 만족하였지만, 형성된 필름의 두께가 매우 얇고 제거 시 찢어지는 현상이 발견되었다. 샘플 E의 경우는 피부 도포시 균질하지 않게 도포되어 충분한 건조 시간이 확보되지 않았으며, 제거 시에 균질하지 않은 면 때문에 두껍게 도포된 곳은 늘어지고, 얇게 도포된 곳은 찢어지는 현상을 보였다.

Sodium alginate를 물에 분산 시 점성을 가진 겔 형태로 변하는데, 피부 도포시에도 그 특성이 남아 균질한 필름이 형성되지 않는 것으로 사료된다. 샘플 C의 경우 균질한 도포가 가능했으며 제거 또한 필름의 큰 손상 없이 가능했으나, 필름의 강도가 충분히 확보되지 않아 평가 점수를 낮게 책정하였다. 샘플 A의 경우 균질한 도포와 건조 속도 면에서 샘플 B와 흡사한 부분을 보였지만, 필름 제거 시 얇게 형성된 필름으로 필름의 강도가 샘플 B에 비해 떨어지는 것을 확인하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 pullulan과 그 외 다당류의 조합으로 만든 필 오프 팩이 기존의 PVA 필 오프 팩을 대체할 수 있는지 확인하기 위하여 조합과 물성을 확인할 목적으로 pullulan

과 다당류들의 조합을 통해 필 오프 팩을 만들고, 물성을 PVA 필 오프 팩과 비교하였다.

액상에서의 물성치를 비교 결과, pullulan 기반 샘플과 PVA 기반 샘플의 값의 차이가 크지 않았다. 안정도 부분에서 corn starch와 hydroxyethyl cellulose는 침전 및 분리 현상으로 상품성이 없는 것으로 확인되어, 샘플 F와 G는 필름 물성 비교에서 제외하였다. 필름 제조 후 PVA 필름과의 물성을 비교한 결과, 동량의 pullulan 필름은 PVA 필름 대비 20.63% 얇으며, 6.99% 높은 인장 강도가 있음이 확인되었다. 사용성 부분에서 피부 도포 후 제거 시에 필름이 찢어지는 현상이 발생했으나, 이는 기타 다당류들의 사용으로 보완할 수 있을 것으로 사료된다. pullulan-sodium hyaluronate 필름의 경우, PVA 필름에 비해 5.12% 얇은 두께 및 4.23% 높은 인장강도를 보였으며, 실제 피부에 도포 시에도 유연성이 확보되어 필름이 찢어지는 현상 없이 제거가 가능하였다.

이를 바탕으로 pullulan 기반의 필름은 PVA 기반 필름을 대체할 수 있다는 가능성이 있을 수 있음을 시사한다. pullulan-sodium hyaluronate 필름은 pullulan 필름의 단점을 보완할 수 있다는 장점이 있다. 이에 따라 pullulan과 sodium hyaluronate의 분자량에 따른 필름의 물성 차이를 연구할 경우, 보다 효능이 뛰어난 천연 필 오프 팩의 개발로 발전할 것이라 기대된다.

## References

1. D. H. Lee, Master's Thesis Dissertation, Hansung Univ., Seoul, Korea (2011).
2. S. Y. Park and J. D. Kim, A study on recognition, current use and satisfaction with natural cosmetic products, *Korean Society of Cosmetics and Cosmetology*, **10**(2), 157 (2020).
3. H. J. Jung, Master's Thesis Dissertation, Chung-Ang Univ., Seoul, Korea (2008).
4. S. G. No, G. H. Choe, J. U. Gwag, and W. S. Lyu, Preparation and application of poly (vinyl alcohol) having various molecular parameters, *Polymer Science Technology*, **15**(1), 4 (2004).
5. C. C. DeMerlis and D. R. Schoneker, Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA), *Food Chem Toxicol*, **41**(3), 319 (2003).
6. W. G. Son, W. H. Park, and J. W. Lee, Environmental biodegradation of poly (vinyl alcohol), *Polymer Science Technology*, **15**(1), 38 (2004).
7. K. Cheng, A. Demirci, and J. M. Catchmark, Pullulan: biosynthesis, production, and applications, *Appl Microbiol Biotechnol.*, **92**(1), 29 (2011).
8. K. M. Kim, K. T. Hwang, S. G. You, U. S. Lee, K. H. Jung, S. K. Moon, and W. S. Choi, Antimicrobial effect of edible pullulan film containing natural antimicrobial material on cariogenic bacteria, *J. Korean Soc. Food Cult.*, **38**(10), 1466 (2009).
9. J. E. Lee, Master's Thesis Dissertation, Daegu Haany Univ., Daegu, Korea (2015).
10. S. N. Yang, S. W. Baek, and N. K. Kim, Effect of aeration and agitation rates on pullulan production, *Korean Chem. Eng. Res.*, **38**(4), 556 (2000).
11. M. G. Lee, Master's Thesis Dissertation, Yeungnam Univ., Gyeongsan, Korea (2011).
12. E. J. Shin, J. W. Park, J. W. Choi, J. Y. Seo, and Y. I. Park, Effects of molecular weights of sodium hyaluronate on the collagen synthesis, anti-inflammation and transdermal absorption, *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, **42**(3), 235 (2016).