

하이브리드 이산화티탄의 자기조직체 형성공법을 이용하여 제조된 하이브리드 이산화티탄의 자외선차단 상승효과

조현대^{1,2} · 박수남^{2†}

¹(주)코스메카코리아 · ^{2†}서울과학기술대학교정밀화학과
(2014년 12월 1일 접수; 2014년 12월 15일 수정; 2014년 12월 19일 채택)

Synergy Effect of Sun Protection Factor Using Method of Forming Self-Assembly of Hybrid Titanium Dioxide

Cho Hyun Dae^{1,2} · Park Soo Nam^{2†}

¹CIR Center, Cosmecca Korea Co., Ltd, Eumseong-gun, Chungcheongbuk-do, 369-821,
Republic of Korea

^{2†}Dept. of Chemistry, Seoul Science University, Gongnung-ro, Nowon-gu,
Seoul Capital City, 139-743, Republic of Korea

(Received December 1, 2014; Revised December 15, 2014; Accepted December 19, 2014)

요약 : 화장료의 UV 차단과 은폐효과를 갖는 이산화티탄을 사용하여 자기조직체 형성공법을 적용한 하이브리드 이산화티탄을 제조하고 형태, 성질, 공정의 최적조건과 자외선차단 개선을 확인하였다. 하이브리드 이산화티탄은 마이크로 이산화티탄(250~300nm)의 표면에 나노 이산화티탄(20~30nm)을 자기조직체 형성공법을 이용해 결합시킨, 이산화티탄 대 이산화티탄의 결합체를 말한다.

하이브리드 이산화티탄 제조의 최적조건을 알아내기 위해 (-)을 띄는 마이크로 이산화티탄의 표면에 양이온의 링크로써 AlCl₃를 농도별로 조정하고, 그에 따른 마이크로와 나노 이산화티탄의 투입비율을 달리하여 각각의 조건에서 만들어진 시료를 광학분석, 입도분석, 전위차분석 등을 이용해 확인하고 최적의 제조 조건을 알 수 있었다. 최적의 제조 조건에서 만들어진 하이브리드 이산화티탄의 자외선차단 상승효과를 확인하기 위하여 하이브리드 이산화티탄이 첨가된 화장료와 사용된 하이브리드 이산화티탄과 같은 비율의 마이크로와 나노 이산화티탄을 첨가한 화장료의 SPF *in-vitro*를 측정하였고, 15%내지 30%의 자외선차단 상승 효과를 확인하였다.

주제어 : 하이브리드, 이산화티탄, 자외선차단, 코팅, 화장품

Abstract : The purpose of this study is to find the optimum conditions for manufacturing titanium dioxide using a hybrid self-assembly forming method, to confirm the shape, properties and synergy effect of UV protection for hybrid titanium dioxide. Hybrid titanium dioxide, manufactured by forming self-assembly of different sizes consisting of two kinds of titanium

[†]Corresponding author
(E-mail: snpark@seoultech.ac.kr)

dioxides, has micro titanium dioxide (250nm~300nm) for support material, Nano titanium dioxide (20~30nm) for surface material, coating support material. Adjustment experiments of $AlCl_3$ concentration and both titanium dioxide ratio were conducted to find the optimized conditions for the surface coating of titanium dioxide striking a negative charge, a sample made of the optimized process was confirmed through an optical analysis, particle size analysis, and potentiometric analysis. The SPF *in-vitro* value of the cosmetics samples containing hybrid titanium dioxide showed 15~30% higher levels than the cosmetics samples containing both titanium dioxides mixture.

Keywords : Hybrid, titanium dioxide, ultra violet screen, coating, cosmetic

1. 서론

화장품 산업에서 이산화티탄은 아주 다양하게 적용되고 있다. 색조 화장품에 있어서는 색상을 발현시키는 착색제 및 피부의 결점 즉, 주근깨와 잡티 등을 커버해 준다. 썬 제품에서는 피부에 염증과 홍반을 일으키는 자외선을 차단하는 기능을 부여한다. 이러한 이산화티탄에는 입자의 크기가 다양하게 생산되고 있고 사용되어져 왔다[1]. 그러나 EU, USA, Asia 에서 최근에 나노 입자에 대해 화장품에 사용을 제한 또는 금지하는 현상이 나타나고 있다. 또한 나노 입자가 피부에 침착 되어 부작용을 일으킬 가능성을 배제할 수 없다[2].

인간의 피부에 관여하는 광선의 파장은 200nm 에서 800nm 이다. 파장이 400~800nm 인 가시광선은 눈의 망막을 자극하나 생물학적 반응에 크게 관여 하지 않는다. 자외선은 파장이 200~400nm 으로 피부에 광생물학적 반응을 유발하는 중요한 광선으로 파장에 따라 가장 긴 파장의 자외선 A(320~400nm), 중간 파장인 자외선 B (290~320nm) 및 제일 짧은 파장인 자외선 C(200~290nm)로 나누어지며, 자외선 C는 대기 중의 오존층에서 대부분 차단이 되고, 지상까지 도달하는 자외선 A 와 B가 사람의 피부에 영향을 주게 된다[3].

자외선차단제는 물리적 자외선차단제와 화학적 자외선차단제로 나누는데, 본 연구에서는 물리적 자외선차단제인 이산화티탄의 성질을 이용하여 최종적으로 하이브리드 이산화티탄의 효능 평가를 자외선 차단 효과를 올려주는데 목적을 두고 있다. 상기에서 언급한 자외선 A 를 효과적으로 차단하는 물리적 자외선차단제는 산화아연을 사

용하고 있다. 그러나 나노 입자 크기의 이산화티탄도 자외선 A 를 어느 정도 차단하는 효과를 지니고 있음은 종래에 보고 된 바 있다[3]. Hybrid micro titanium dioxide 를 이용한 기술[5]~[9]은 종래에 자외선 차단제 중 유기 자외선차단제를 이용하여 UV-A shielding 효과를 관찰하였다. 일본의 TAYCA 社에서는 유기 자외선 차단제 중 t-Butyl methoxy dibenzoylmethane 을 이용하여 UV-A 에 대해서 SPF 는 25%, PA 는 38% 상승 효과를 가져오는 결과를 발표하였다[20]. 일반적으로 유기자외선 차단제는 피부알레르기 반응 때문에 그 함량에 제한을 갖고 있어서 화장품법적 성분배합규정에 적용을 받고 있다[4]. 사실 선스크린제에서는 피부 적용 시 백탁현상 때문에 자외선 차단용 분체로 사용하는데 한계가 있어서 대부분 유기자외선흡수제를 사용하고 있다 [20], [21].

자외선으로 인한 피부 손상이 더 심하기 때문에 최적의 사용 제한을 두고 현재 화장품용 자외선 차단제로 사용하고 있다[17]~[19]. 특별히 색조 화장품에 있어서는 이산화티탄을 이용하여 피부의 결점을 커버하는 동시에 피부색상을 보정하는 기능은 물론 자외선 차단 효과를 동시에 부여해야 하는 다기능이 구현되어야 하기 때문에 이러한 코팅기술은 무엇보다도 중요하다[13][14]. 이것을 만족시키기 위해서 이산화티탄을 사용하게 되는데 마이크로 이산화티탄과 나노 이산화티탄을 동시에 사용하여 위의 두 가지 요구 사항을 만족 시켜야만 좋은 소재가 된다.

자외선차단제로 사용되는 백색안료에는 대표적으로 이산화티탄과 산화아연의 두 종류가 있다. 이산화티탄(Titanium Dioxide)은 굴절률이 높고, 입자경이 작으므로 백색도, 은폐력, 착색력 등의

화장료에 필요한 성질을 가지고 있으며, 광안정도, 열안정도, 내약품성도 우수한 백색안료이다. 이산화티탄의 공업적 제법으로는 황산법과 염소법 및 산수소염 중에서 사염화티탄을 가수분해하여 제조하는 기상법이 있다. 현재 판매되고 있는 이산화티탄의 결정형태에 따른 개별 성질을 갖는다[2].

따라서, 이 연구는 화장품 산업에 있어서 보다 효능을 높이고 차별화된 성능을 가지기 위하여 마이크로 크기의 이산화티탄과 나노 이산화티탄을 하이브리드코팅하는 제조 방법에 대하여 연구하였다. 마이크로 이산화티탄의 표면에 양이온성의 물질을 코팅 시킬 수 있는 성분을 찾았고, pH 변화에 따른 제타포텐셜의 영향에 대한 이 표면에 나노 크기의 이산화티탄을 코팅하는 공법을 상세히 기술하였다. 최종적으로 이 소재를 사용하여 화장품의 처방에 적용하여 자외선차단지수를 평가하여 이에대한 상승작용에 대하여 연구한 결과를 보고한다.

2. 실험방법

2.1. 시료

본 연구에 사용된 시약은 다음과 같다. 시료는 마이크로 이산화티탄(CR-50, 이시하라산교, 일본), 나노 이산화티탄(TTO-S-4, 이시하라산교, 일본), $AlCl_3$, 에탄올, 디메치콘(KF-96A6cs, Shinetsu, Japan), 아미노프로필디메치콘(KF-8020, Shinetsu, Japan), 정제수를 별도의 처리 없이 그대로 사용하였다.

2.2. 기기

본 연구에 사용된 기기는 Homo-mixer (HY-0001A, 한양기계, 한국), 장치로는 Vacuum oven (FCPO31, 동서과학, 한국), 호모게나이저 (HM1, 우원기계, 한국), 아토마이저(HSM-1S, 대가분체, 한국), 아지테이터(AG1, 우원기계, 한국), Three roll mill(9인치 3-Roll Mill, 유니텍, 한국), Scanning electron microscope (MIRA3/VEGA3, TESCAN), Zeta-potential analyzer(ELSZ-1000, Otsuka Electronics), SPF Analyzer (SPF-290S, Optometrics), Particle size analyzer(HELOS (H1756) & RODOS, Sympatec), ICP(Genesis ICP-OES, Spectro)를 사용하였다.

2.3. 하이브리드 코팅방법

마이크로 TiO_2 와 나노 TiO_2 의 하이브리드 코팅방법은 Fig. 1과 같은 프로세스를 거쳐 완성하였다. $AlCl_3$ 10%용액 0.5g ~ 4g을 각각 측량하여 에탄올 15g과 혼합한다. 여기에 APDM 0.1g을 넣어 충분히 분산한 다음 마이크로 TiO_2 10g을 넣어 1,000rpm으로 15분 동안 교반하고, 여기에 나노 TiO_2 을 5~20g 첨가하여 2,000rpm으로 1시간동안 교반하여 하이브리드 코팅하는 단계를 거쳐야 한다. 이것을 90~130°C 오븐에서 6시간 정치하여 용매를 제거하고, 아토마이저로 2회 처리하여 최종 하이브리드형 TiO_2 를 만들었다[10-12].

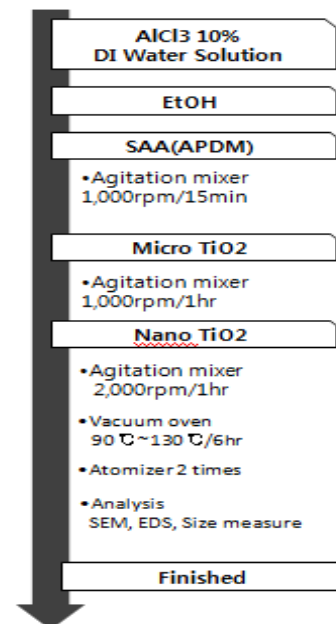


Fig. 1. Preparing method of hybrid coating between micro titanium dioxide and nano titanium dioxide: APDM: aminopropyl dimethicone.

2.4. Zeta Potential 측정

Zeta potential 측정은 마이크로 TiO_2 , 나노 TiO_2 , $AlCl_3$ 와 양이온계면활성제, 하이브리드 TiO_2 의 제조 공정별 zeta potential 수치를 확인함으로써 양이온매개체($AlCl_3$)와 양이온계면활성제의 마이크로 이산화티탄 표면의 코팅여부를 확

인하고 또한 하이브리드 이산화티탄의 생성여부를 확인하였다. [15],[16]

2.5. 하이브리드 코팅확인시험

하이브리드 TiO₂ 코팅여부의 확인은 ICP 분석을 이용해 티타늄의 농도를 분석함으로써 확인하였다. 또한, 전자현미경 (SEM)으로 입자를 관찰하여 코팅의 상태를 확인하였다.

2.6. 하이브리드 화장품 응용의 제조방법

하이브리드 이산화티탄을 화장품에 응용하여 성능실험 및 자외선차단에 대한 상승효과와 PA-value의 상승작용에 대하여 실험하였다. 화장품용 예시처방은 Table 1에 나타난 바와 같다. 제조방법은 Control과 Formula-1은 동일하게 진행되었다. 우선 Phase A를 정확히 계량하여 디스퍼믹서로 잘 분산시킨 다음 물 중탕으로 68~75°C로 가온 용해한다. 그 다음 Phase B를 계량하여 물 중탕으로 68~75°C로 가온 용해한다. Phase A를 호모믹서를 사용하여 1,500rpm으로

서서히 교반하고, Phase B를 서서히 첨가하면서 유화시킨다. Phase B를 모두 투입한 후에 호모의 교반 속도를 5,000rpm으로 증가시켜 15분간 충분히 분산하고, 파우더가 균질하게 분산되도록 교반한다. 이것을 30°C까지 냉각하여 진공 탈기한 후에 제조를 완료한다.

2.7. SPF 부스팅효과 측정

하이브리드 이산화티탄의 SPF 부스팅효과는 Table 1에 제시한 조성물로 선정하였으며, 화장품에 15%를 함유하는 제형적용후 SPF *in-vitro* 측정을 통하여 판정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 하이브리드 코팅의 메커니즘적 고찰

이산화티탄의 용도가 피부외용제로 사용 가능할 수 있어야 한다는 것을 가정하여 본 연구에 사용된 모든 원료는 화장품 원료이상의 등급을

Table 1. Composition of Cosmetic Application with Hybrid Coated Titanium Dioxide

Phase	Chemical ingredients	Control	Formula-1	Remarks
A	General TiO ₂	15.00	-	Control TiO ₂
	Hybrid coated TiO ₂	-	15.00	Hybrid TiO ₂
	Cyclopentasiloxane	7.50	7.50	Emollient
	Phenyl trimethicone	5.50	5.50	Emollient
	Dimethicone	5.00	5.00	Emollient
	Lauryl PEG-10 tris-(Trimethylsiloxy)-silylethyl dimethicone	1.00	1.00	Texture
	Disteardimonium hectorite	6.00	6.00	improver
	Hydrogenated polydecene	3.00	3.00	Gelling agent
	Sorbitan isostearate	0.70	0.70	Emollient
	Cetyl dimethicone copolyol	2.00	2.00	Emulsifier
	Cetyl PEG/PPG-10/1dimethicone	1.00	1.00	Co-emulsifier
	Polyglyceryl-4 isostearate	0.50	0.50	Co-emulsifier Emulsifier
B	Glycerin	10.00	10.00	Moisturizer
	Niacinamide	2.00	2.00	Whitening agent
	Adenosine	0.04	0.04	Anti-wrinkle
	Sodium chloride	1.80	1.80	Stabilizer
	Caprylyl glycol	0.20	0.20	Humactant
	Ethylhexyl glycerin	0.10	0.10	Humactant
	Iron oxides (CI 77491)	1.20	1.20	Colorant
	1,2-Hexanediol	0.10	0.10	Humactant
	Fragrance	0.10	0.10	Fragrance
	D. I. water	To 100	To 100	Solvent
Total		100.00	100.00	

사용해야 하는 가이드라인에 맞추어 코팅가능한 원료만을 선정하였다. 하이브리드 코팅의 메커니즘적 고찰을 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 모식도로 설명하고자 한다.

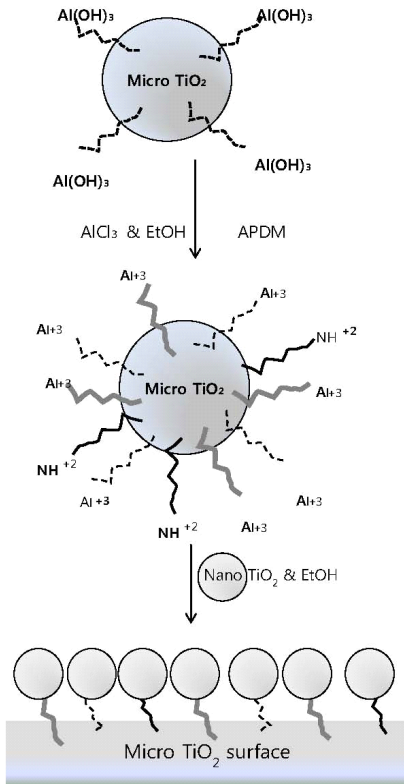


Fig. 2. Structural diagram of hybrid TiO_2 coating mechanism using self-assembly formation.

Fig. 2는 마이크로 이산화티탄 표면에 $AlCl_3$ 와 NH^+ 이온이 코팅되도록 하는 그림으로부터 나노 이산화티탄을 슬러리형태로 배합하여 표면에 하이브리드 형태로 코팅이 되도록 구현한 모식을 보여주고 있다. 일반적으로 마이크로 이산화티탄의 표면이 음전하를 띠고 있어 같은 성질을 가진 나노 이산화티탄과 반발력으로 인하여 결합이 이루어지지 않기 때문에 양이온성 계면활성제를 소량 첨가함으로써 원활한 코팅이 될 수 있도록 최적 조건을 설정하는 것이다. 화장품에 사용 가능하도록 적절한 배합비로 응용함으로써, 나노형태의 피부 부작용의 문제를 해결하고, 자외선 차단지수를

향상시키는 고기능성 분체를 개발하데 착안하여 본 연구를 실시하였다.

3.2. 코팅전 이산화티탄의 광학적 분석

원시 원료인 마이크로 TiO_2 와 나노 TiO_2 의 구조적 특성을 알아보기 위하여 SEM 사진 관찰을 통하여 확인하였다.

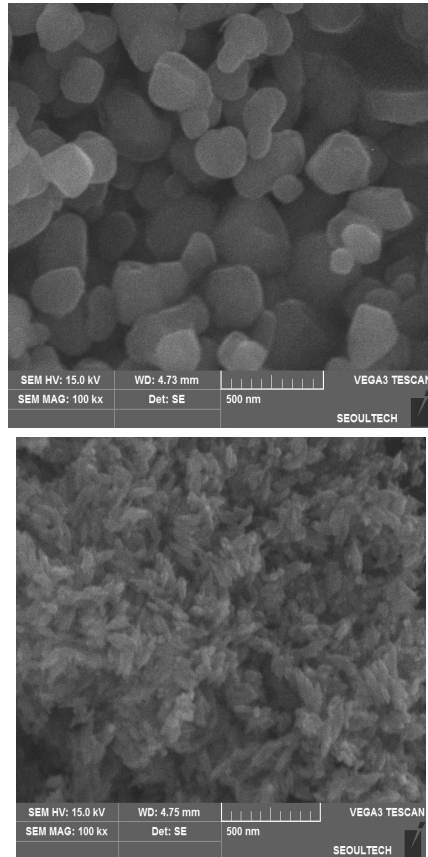


Fig. 3. Photograph of micro- TiO_2 (left) and nano- TiO_2 (right) measured by scanning electronic microscope(SEM).

마이크로 TiO_2 (Fig. 3, left)의 입자 크기는 약 500 nm이하 이었으며, 형태는 납작한 판상구조를 가지고 있었다. 작은 입자는 대략 그 내부 지름이 50nm에서 큰 입자는 500nm를 형성하고 있다는 것을 확인하였다. 나노 TiO_2 의 입자경 (Fig. 3, right)은 50nm 이하의 침상형태로 보이는 것으로 관찰되었다. 이와 같이 SEM 사진의 관찰결과, 그 모양이 판상 혹은 침상구조로 되어

있어서, 코팅의 결합력이나, 그 모양이 다소 불균일 할 것으로 예상하였다.

3.3 하이브리드 이산화티탄의 입도분석 결과

건식 입도분석기를 이용한 마이크로와 나노 이산화티탄의 비율별(A1T1[2:1], A1T2[1:1], A1T3[1:2]) 하이브리드 이산화티탄의 입도분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 하이브리드 이산화티탄의 평균 입도는, Fig. 3의 마이크로와 나노 이산화티탄의 광학분석으로 확인된 일차입도(primary size)와 비교하였을 때, 마이크로 이산화티탄보다 큰 약 350nm 정도를 보여, 예상했던 입도결과를 나타내었다. 나노 이산화티탄의 비율이 가장 높은 A1T3의 입도가 미세하게 더 작은 입도 분포를 보이고 있다.

3.4 하이브리드 이산화티탄의 코팅화

단순 첨가에 의한 방식으로 코팅한 시료와 본 연구에서 제시한 self-assembly 방식에 의하여 코팅한 실험군을 가지고 전자현미경(SEM)을 사용하여 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Self-assembly 방식의 하이브리드 코팅 제조법에 따라 수행한 시료는 슬러지 상태에서 교반, 용매를 건조하는 단계에서 로스가 발생하였다. 또한 미세화하는 공정에서 분진이 많이 날리고, 실험 기구에 묻어있는 양을 감안하여 최종 93~95%의 수율로 획득하였다. 반면 단순 첨가에서는 99% 이상의 수율로 그다지 많은 로스는 없었다.

Fig. 5 (A)와 (B)는 control 로써 단순혼합방식에 의하여 만들어진 시료의 SEM 사진이다. 그림에서 볼 수 있듯이 마이크로 이산화티탄과 나노

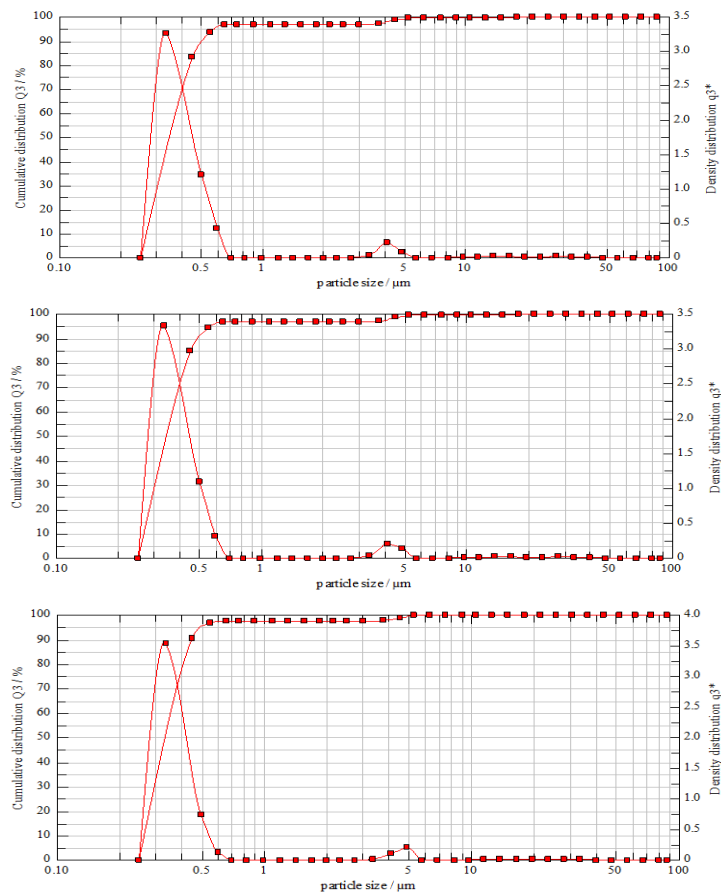


Fig. 4. Hybrid-TiO₂ A1T1(top), Hybrid-TiO₂ A1T2(middle) and Hybrid-TiO₂ A1T3(top) measured by dried particle sizer.

이산화티탄이 단순 분산되어 있는 상태를 나타내고 있음을 보여준다. 반면, self-assembly 방식의 하이브리드 코팅법으로 만든 시료 Fig. 5 (C)와 (D)의 경우, SEM 사진에서 보는 바와 같이 마이크로 이산화티탄의 표면에 나노 이산화티탄이 균질하게 코팅이 되어 있음을 알 수 있었다. 판상형의 마이크로 이산화티탄의 표면에 침상형태의 나노 이산화티탄이 결합되어 있음을 보여주고 있다. 이러한 결과로부터 본 연구에서 세부적인 결과는 제시하지 않았으나, 양이온성 계면활성제를 포함하지 않은 처방에서는 코팅이 되지 않고 단순 혼합 상태로 존재함을 보였으며, 이를 이용하여 화장품에 응용하였을 경우 자외선 차단효과가 크게 감소하는 현상을 보였다.

3.5. 마이크로 & 나노 이산화티탄과 하이브리드 이산화티탄의 EDS 정량분석 결과

하이브리드 코팅 공정의 확인을 위하여 EDS 정량분석을 실시한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Al 이온의 경우 원재료인 R1과 R2 모두에 존재

하고 있으며, 1:1 비율로 혼합 제조된 하이브리드 이산화티탄인 A1T2에는 R1과 R2의 Al 이온 함량의 중간값인 2.415% 보다 약간 더 많은 함량이 확인되었으며, 이것은 하이브리드 이산화티탄 제조 공정 중에 첨가된 $AlCl_3$ 의 영향일 것으로 판단된다. 또한, 하이브리드 이산화티탄 제조 공정 중에 투입된 $AlCl_3$ 의 Cl 이온은 공기 중으로 기화되었다는 것을 확인할 수 있었다.

3.6. 하이브리드 이산화티탄의 pH에 따른 zeta 전위 측정

$AlCl_3$ 를 마이크로 이산화티탄에 첨가 하는 방법을 두 가지 형태 즉, 단순히 첨가 하는 방식과 코팅하는 방식을 적용하여 pH에 따른 하이브리드 이산화티탄의 zeta 전위 변화를 측정한 그래프를 Fig. 7에 나타내었다.

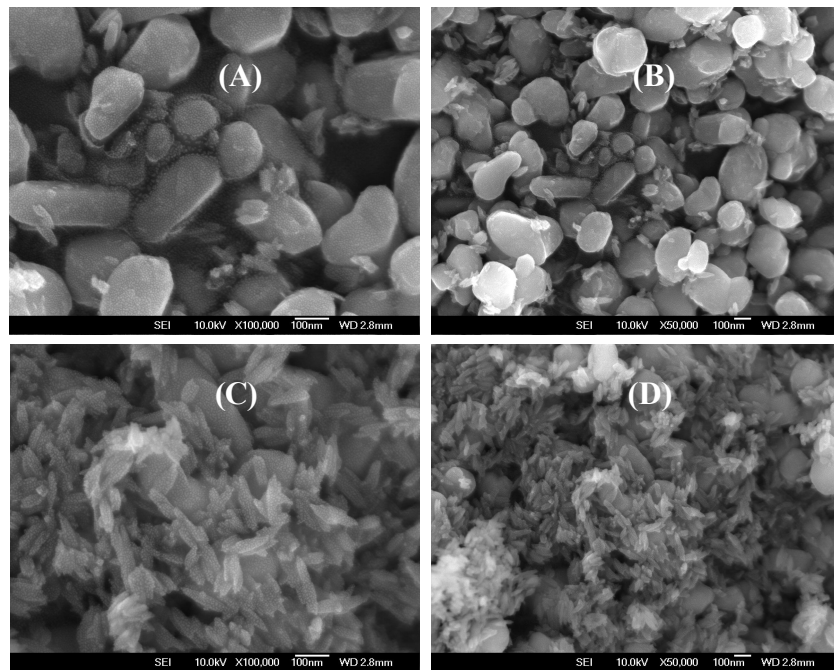


Fig. 5. Micrograph of Hybrid TiO_2 measured by SEM compared simple mixture with coating process: (A) magnification $\times 100,000$ simple mixing system, (B) magnification $\times 50,000$ simple mixing system, (C) magnification $\times 100,000$ coating process, (D) magnification $\times 50,000$ coating process.

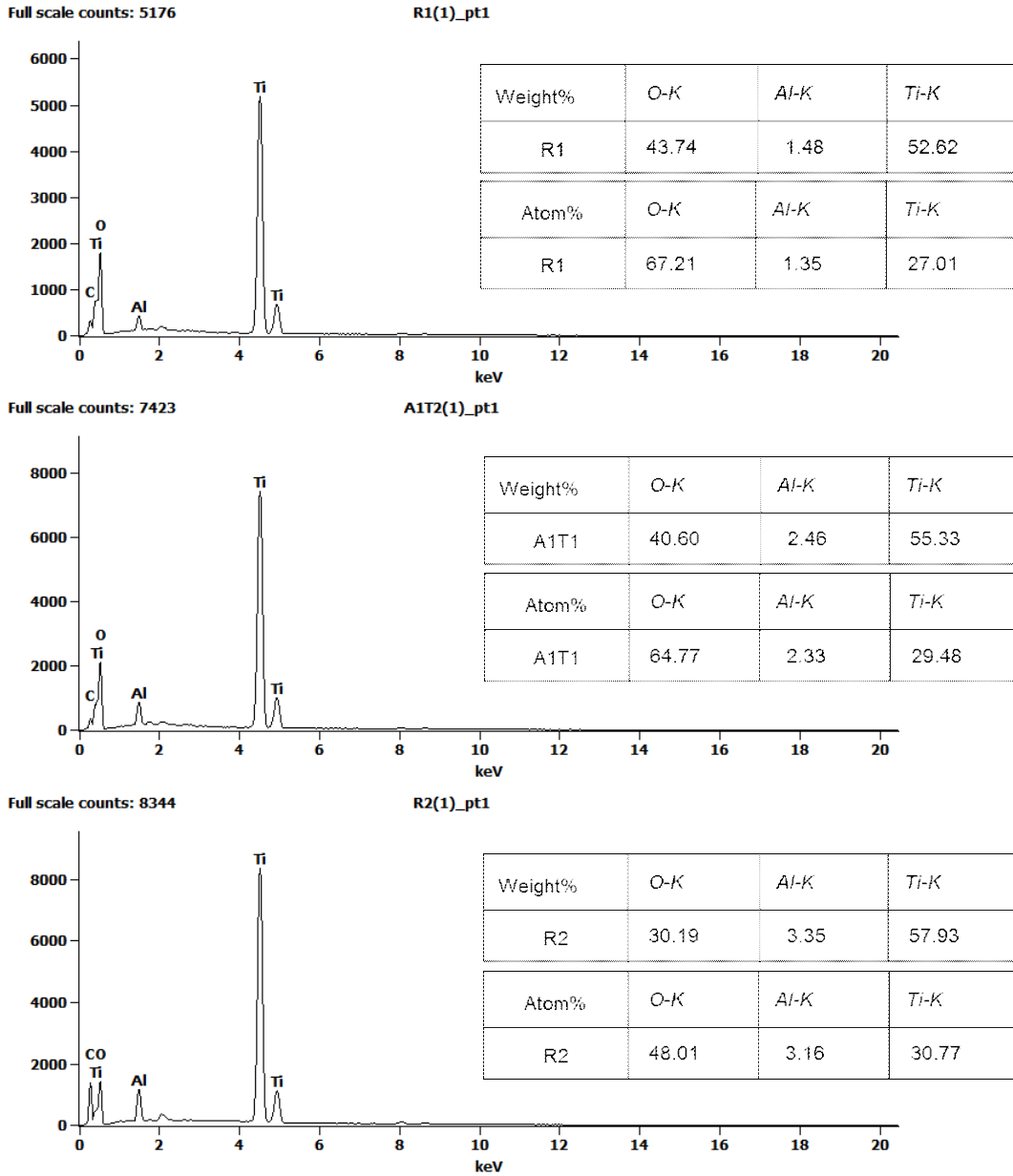


Fig. 6. Certification of hybrid titanium dioxide measured by EDS analysis; micro titanium dioxide(R1,top), nano titanium dioxide(R2, bottom) and hybrid titanium dioxide(A1T2, middle)

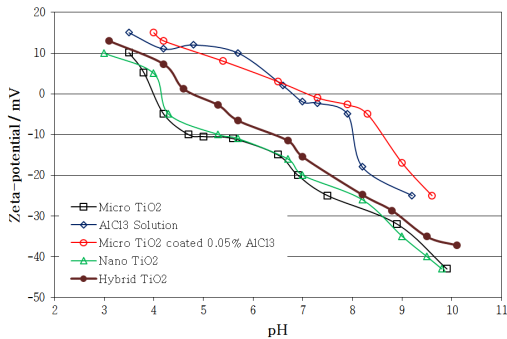


Fig. 7. pH value of preparing process depend on between simple adding system and coating system.

마이크로 이산화티탄과 나노 이산화티탄의 pH 에 따른 zeta potential 은 상대적으로 낮은 값을 나타내고 있다. 단순 혼합된 AlCl₃ solution 은 그 보다는 높은 zeta potential 값을 나타내었다. 마이크로 이산화티탄에 AlCl₃ 를 단순히 코팅한 경우에는 AlCl₃ 와 동등 수준의 zeta potential 을 나타내는 것으로 확인되었으며, 이것은 하이브리드 이산화티탄의 제조공정에서 AlCl₃ 가 마이크로 이산화티탄에 코팅이 되었다는 것을 의미하는 것으로 판단된다.

AlCl₃ 코팅 후 다시 나노 이산화티탄을 코팅하게 되면 다시 아래쪽으로 수치가 하락하는 것이 관찰되었다. 이 경우는 이론적으로 raw material 인 나노 이산화티탄 정도의 수치를 보일 것으로 예상하였으나 방향성은 보이고 있지만 나노 이산화티탄 보다는 좀 더 높은 수치를 보였다. 그 이유는 하이브리드 이산화티탄의 광학사진에서 보듯 나노 이산화티탄이 마이크로 이산화티탄의 표면에 고르고 촘촘하게 코팅이 되지 않으면서, 마이크로 이산화티탄에 코팅된 Al 이온의 zeta potential 값의 영향인 것으로 판단된다. pH 에 따른 zeta potential 분석은 코팅 공정에서의 코팅의 여부 및 균질도를 확인하기 위한 유효한 방법으로, 후속 연구에서 정확한 코팅의 균질도 확인에 도움이 될 것으로 고찰하였다.

3.7. 하이브리드 코팅에 의한 자외선 차단지수의 상승효과

3.7.1. SPF 의 상승효과

하이브리드 이산화티탄의 농도를 15%로 고정하고 SPF-290 analyzer 로 자외선 차단지수를 측

정한 결과를 Fig. 8 에 나타내었다. 측정범위는 자외선 흡수 영역인 290~400nm 영역에서 측정하였다. Fig. 8(left)는 콘트롤이고 Fig. 8(right)는 하이브리드 이산화티탄의 자외선차단 효과를 측정한 결과이다. 각각의 시료에 9 번 스캔 하여 자외선 흡수곡선을 보여주고 있으며, 290~400nm 의 영역에서 흡수되는 것으로 나타났다. 이것은 두 시료 모두 자외선의 흡수 효과를 가지고 있음을 예측할 수 있다.

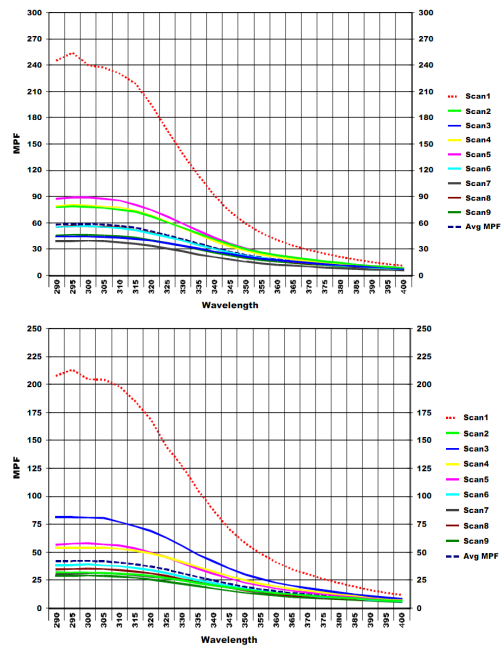


Fig. 8. In-vitro SPF synergy effect compared hybrid TiO₂ (right) with control (left).

Fig. 9 의 콘트롤인 단순혼합 시스템에서의 SPF 효과는 35.01 이었으나, 하이브리드 시스템에서의 자외선차단 효과는 46.84 로 콘트롤보다 월등히 우수한 자외선차단 효과를 보였다. 이는 마이크로와 나노 크기의 비율이 1:3 의 비율로 하이브리드 코팅한 시료이기 때문이라고 생각된다.

3.7.2. PA 의 상승작용

UV-A 영역으로 구분되는 PA 상승 효과는 최근에 많은 관심을 가지는 부분인데 이는 진피층까지 침투되어 피부의 손상을 입히는 주요인이기 때문이다. Fig. 10 의 콘트롤인 단순혼합 시스템에서의 PA 수치는 18.6 이었으나, 하이브리드 시

시스템에서의 PA 수치는 23.07로 콘트롤보다 월등히 우수한 효과를 보였다.

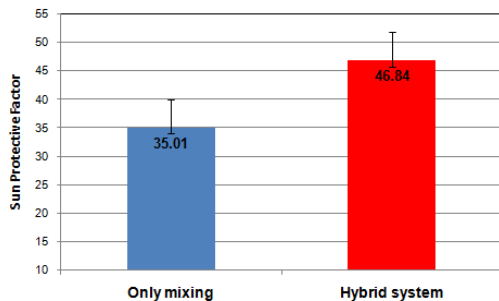


Fig. 9. In-vitro SPF activity compared hybrid system with only mixing system (control).

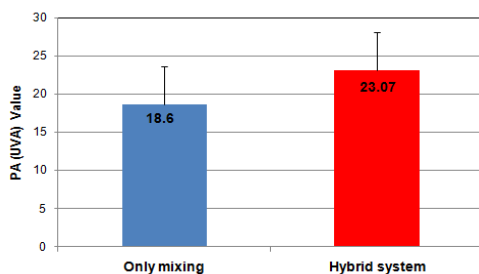


Fig. 10. In-vitro PA-value activity compared hybrid system with only mixing system (control).

이러한 결과는 광노화로부터 피부를 보호하고, 보다 효능 있는 화장품의 신제품 개발에 크게 기여할 것으로 기대된다.

4. 결론

본 연구에서는 하이브리드 이산화티탄을 만들므로써 여러 가지의 화장료에서의 특징점을 개선하였다.

화장품 제형에 있어서 이산화티탄은 여러 가지 작용을 한다. 특히 선스크린 제와 색조 화장품류에 있어서는 그 사용 목적이 상당히 중요함을 지니고 있다. 선 스크린 제형에 있어서는 자외선 차단을 주목적으로 하며 색조 화장품에 있어서는 선 스크린 제와 동일하게 자외선 차단을 주목적

으로 하지만 여기에 색조 화장품 고유의 결점 커버력과 피부색 보정을 소비자에게 부여해 준다. 특히, 이산화티탄의 제형 처방에서의 함량은 사용감에 아주 큰 영향을 끼친다. 많은 양을 사용하게 되면 사용감이 뻣뻣해 지고 무거운 느낌을 부여한다. 물론, 화장품 법에 있어서 이산화티탄의 사용 함량에 제한을 두고 있다. 현재의 소비자 사용감 패턴은 가벼운 사용감을 원하고 있는바 이산화티탄의 함량은 사용감에 있어서 아주 큰 영향을 끼치고 있다. 그러나 이산화티탄의 함량을 줄이게 되면 커버력은 물론 자외선 차단 효과가 떨어지게 마련이다.

마이크로 이산화티탄과 나노 이산화티탄을 하이브리드화 시켜 이와 같은 문제를 해결하고자 하였다. UVB와 UVA(PA)영역 모두에서의 자외선 차단효과가 상승되는 것을 볼 수 있었다. 이 연구를 통해서 좀 더 효과적인 하이브리드 메커니즘의 개발과 심화연구가 이루어진다면 화장품 처방을 구성하는데 많은 효과를 볼 수 있다고 확신한다.

References

- Colipa, "OPINION ON Titanium Dioxide (nano form)", p. 103, Scientific Committee on Consumer Safety, EU(2014).
- Xiaobo Chen, Annabella Selloni, Introduction: Titanium Dioxide(TiO₂) Nanomaterials, *Chem Reviews*, 114, 9281(2014).
- Quint H. Powell, George P. Fotou, Toivo T. Kostas, Bruce M. Anderson, Synthesis of Alumina- and Alumina/Silica-Coated Titania Particles in an Aerosol Flow Reactor, *Chemistry of Materials*, 9, 685(1997).
- National Toxicology Program, Toxicology and carcinogenesis studies of talc (CAS No 14807-96-6) in F344/N rats and B6C3F₁ mice (Inhalation studies), *National Toxicology Program technical report series*, 421, 1(1993).
- Maxim N. Tchoul, Scott P. Fillery, Hilmar Koerner, Lawrence F. Drummy, Folusho T. Oyerokun, Peter A. Mirau, Michael F.

- Durstock, Richard A. Vaia, Assemblies of Titanium Dioxide-Polystyrene Hybrid Nanoparticles for Dielectric Applications, *Chemistry of Materials*, 22, 1749(2010).
6. Chun Cheng, Abbas Amini, Chao Zhu, Zuli Xu, Haisheng Song, Ning Wang, Enhanced photocatalytic performance of TiO₂-ZnO hybrid nanostructures, *Nature Scientific Reports*, 4181, 1(2014).
 7. Clement Sanchez, Beatriz Julian, Philippe Belleville, Michael Popall, Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites, *Journal of Materials Chemistry*, 15, 3559(2005).
 8. Haihong Ma, Tiejun Shi, Qiusheng Song, Synthesis and Characterization of Novel PVA/SiO₂-TiO₂ Hybrid Fibers, *Fibers*, 2, 278(2014).
 9. Sung Rae Kim, Sang Goo Lee, Jeong Min Yang, Jong Dae Lee, Preparation and Characterization of Hybrid Ozone Resistance Coating Film Using Carbon Nanotube, *Polymer(Korea)*, 38(5), 573(2014).
 10. Liping Liu, Gongming Wang, Yat Li, Yadong Li, Jin Z. Zhang, CdSe Quantum Dot-Sensitized Au/TiO₂ Hybrid Mesoporous Films and Their Enhanced Photoelectrochemical Performance, *Nano Research*, 4(3), 249(2011).
 11. Gustavo Larsen, Melissa Buechler-Skoda, Chao Nguyen, David Vu, Edgar Lotero, Structure of hybrid (organic/inorganic) TiO₂±SiO₂ xerogels II: thermal behavior as monitored by temperature-programmed techniques and spectroscopy, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 279, 161(2001).
 12. Feng Lin, Preparation and Characterization of Polymer TiO₂ Hybrid Nanocomposites Via In-situ Polymerization", p. 1, University of Waterloo, Canada(2006).
 13. Donghai Wang, Daiwon Choi, Juan Li, Zhenguo Yang, Zimin Nie, Rong Kou, Dehong Hu, Chongmin Wang, Laxmikant V. Saraf, Jiguang Zhang, Ilhan A. Aksay, Jun Liu, Self-Assembled TiO₂-Graphene Hybrid Nanostructures for Enhanced Li-Ion Insertion, *ACS Nano*, 3(4), 907(2009).
 14. Qisi Yu, Peiyi Wu, Peng Xu, Lei Li, Tao Liub, Ling Zhao, Synthesis of cellulose/titanium dioxide hybrids in supercritical carbon dioxide, *Green Chemistry*, 10, 1061(2008).
 15. Hai-Xia Wu, Ting-Jie Wang, Yong Jin, Film-Coating Process of Hydrated Alumina on TiO₂ Particles, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 1337(2006).
 16. Susan Koppen, Walter Langel, Simulation of Adhesion Forces and Energies of Peptides on Titanium Dioxide Surfaces, *Langmuir*, 26(19), 15248(2010).
 17. Han Gao, Bing Qiao, Ting-Jie Wang, Dezheng Wang, Yong Jin, Cerium Oxide Coating of Titanium Dioxide Pigment to Decrease Its Photocatalytic Activity, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 189(2014).
 18. Yi Ma, Xiuli Wang, Yushuai Jia, Xiaobo Chen, Hongxian Han, Can Li, Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations, *Chem Reviews*, 114, 9987(2014).
 19. Seok-Min Yun, Jinhoon Kim, Euigyung Jeong, Ji Sun Im, Young-Seak Lee, Methylene Blue Photodegradation Properties of Anatase/brookite Hybrid TiO₂ Photocatalyst Prepared with Different Acid Catalysts, *Appl. Chem. Eng.*, 22(1), 21(2011).
 20. Chang-Ho Lee, Sung-Rae Kim, Jong-Dae Lee, The hybrid film characteristics of UV-curable organic-inorganic coating solutions, *J. of the Korean Oil Chemists' Soc.*, 28(2), 240(2011).
 21. Yongye Liang, Hailiang Wang, Hernan Sanchez Casalongue, Zhuo Chen and Hongjie Dai, TiO₂ Nanocrystals Grown on Graphene as Advanced Photocatalytic Hybrid Materials, *Nano Research*, 3(10), 701(2010).