



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

하이브리드 이산화티탄의 자기조직체
형성공법을 이용한 자외선차단의
상승효과에 관한 연구

A Study on the Synergy Effect of Sun Protective Factor
Using Method of Forming Self-Assembly of Hybrid Titanium
Dioxide

2015년 2월

서울과학기술대학교 산업대학원
정밀화학과

조 현 대

하이브리드 이산화티탄의 자기조직체
형성공법을 이용한 자외선차단의
상승효과에 관한 연구

A Study on the Synergy Effect of Sun Protective Factor
Using Method of Forming Self-Assembly of Hybrid Titanium
Dioxide

지도교수 박수남

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함
2015년 1월

서울과학기술대학교 산업대학원
정밀화학과

조 현 대

조현대의 공학석사 학위논문을 인준함
2015년 1월

심사위원장 이동국

심사위원 조은범

심사위원 박수남



목 차

요약	i
표목차	ii
그림목차	iii
사진목차	iv
기호설명	v
I. 서 론	1
II. 이론적 고찰	4
III. 실험 장치 및 실험 방법	6
1. 실험 장치	6
2. 실험 방법	6
IV. 실험 결과 및 고찰	14
1. 실험결과 및 고찰	14
V. 결 론	28
참고문헌	29
영문초록(Abstract)	31
감사의 글	

요 약

제 목 : 하이브리드 이산화티탄의 자기조직체 형성공법을 이용한 자외선차단의 상승효과에 관한 연구

본 연구에서는 화장품의 UV 차단효과와 은폐효과를 위해 주로 사용되는 이산화티탄의, 자기조직체 형성공법을 이용하여 하이브리드 이산화티탄 제조의 최적 조건을 찾고, 최적 조건하에서 제조된 하이브리드 이산화티탄의 형태 및 성질을 확인하고 자외선 차단효과의 개선을 확인하였다.

하이브리드 이산화티탄의 형태적 특성은 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 $AlCl_3$ 를 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 확인하기위하여 하이브리드 이산화티탄이 첨가된 화장품과 사용된 하이브리드 이산화티탄과 같은 비율의 마이크로와 나노 이산화티탄을 첨가한 화장품의 SPF *in vitro*를 측정하였고, 15%내지 30%의 자외선차단 Boosting 효과를 확인하였다.

표 목 차

Table 1.1 Characteristics of TiO_2 by the form	2
Table 3.1 Component composition of micro TiO_2	7
Table 3.2 Basic information of micro TiO_2	7
Table 3.3 Component composition of nano TiO_2	8
Table 3.4 Basic information of nano TiO_2	8
Table 3.5 Samples for skin coverage test	10
Table 3.6 Hybrid titanium dioxide information by AlCl_3 input percentage and nano & micro TiO_2 ratio	12
Table 3.7 Information of final hybrid titanium dioxide	12
Table 3.8 Composition of cosmetic application with hybrid titanium dioxide	13
Table 4.1 ICP analysis result	21
Table 4.2 SPF <i>in vitro</i> test result	23

그림목차

Fig. 2.1 Hybrid TiO ₂ coating mechanism	5
Fig. 3.1 Preparing method of hybrid coating between micro titanium dioxide and nano titanium dioxide	11
Fig. 4.1 EDS analysis result of micro & nano titanium dioxide	15
Fig. 4.2 EDS analysis result of hybrid titanium dioxide	15
Fig. 4.3 Zeta potential graph of preparing process depend on pH value between simple adding system and coating system	17
Fig. 4.4 Hybrid-TiO ₂ A1T1(top), Hybrid-TiO ₂ A1T2(middle) and Hybrid-TiO ₂ A1T3(top) measured by dried particle sizer	22
Fig. 4.5 In-vitro SPF activity compared hybrid system with only mixing system	23
Fig. 4.6 SPF in vitro data graph	24

사진목차

Photo 4.1 Micro & nano titanium dioxide SEM images	14
Photo 4.2 Hybrid titanium dioxide SEM Image	18
Photo 4.3 SEM Images of Blank 1 & Blank 2	19
Photo 4.4 Coverage test	27

기호설명

rpm : Revolutions per Minute

I. 서론

이산화티탄과 산화아연은 굴절률이 높아 자외선 차단뿐만 아니라 주근깨, 기미, 잡티 등 결점을 커버하는 목적으로 썬크림, 파운데이션, BB크림, 립스틱 등의 대부분의 화장품 제형에 주요 원료로 사용되고 있다[1, 2].

화장품 원료로 사용되는 이산화티탄의 종류는 크게 마이크로 크기의 이산화티탄과 나노 크기의 이산화티탄이 사용되며, 마이크로 이산화티탄은 250nm~300nm, 나노 이산화티탄은 20nm~30nm 정도의 입자 크기를 가진다. 자외선 차단 효과를 보면 마이크로 이산화티탄은 UVA, 나노 이산화티탄은 UVB 영역을 효과적으로 차단한다[3, 4].

피부 결점 커버용으로 종래부터 다양하게 사용되는 것은 마이크로 이산화티탄이다. 이는 마이크로 이산화티탄의 피부 도포 시 피복력이 우수하기 때문이다. 나노 이산화티탄의 경우에는 피복력이 약하고 투명한 사용감을 부여하기 때문에 선스크린 제형에 주로 사용되고 있다.

또한, 자외선 차단제의 종류에는 무기자외선 차단제와 유기 자외선 흡수제가 사용되고 있다. 두 종류 모두 피부 알러지 반응을 일으키기 때문에 사용함량에 제한을 두고 있다[19, 20].

무기자외선 차단제로 사용되는 안료에는 이산화티탄과 산화아연 두 종류가 있다. 이 중에서 이산화티탄의 나노 입자 크기와 나노 입자의 산화 아연 등이 유전독성을 일으킨다고 보고되고 있어서 EU, USA, ASIA 등 세계 여러 나라에서 화장품 제형중 선스크린 목적으로 사용할 경우 사용량에 대해서 제한을 두고 있다[1, 5].

이산화티탄을 광촉매제로 사용하기 위해서는 우선 자외선으로부터 안정해야 하며, 빛을 흡수하여 다른 물질을 산화시키는 능력이 뛰어나야 한다. 이산화티탄은 이러한 면에 있어서 뛰어난 적합성을 지니고 있으며, 용액에 녹지 않고 유기물을 광 분해시키는 능력 또한 우수하다[6, 7].

이산화티탄의 band gap은 3.0~3.2eV로 상대적으로 큰 편이기 때문에 자외선 영역의 빛을 흡수하여 광촉매 역할을 수행한다[8].

자외선 차단 목적으로 종래에 개발된 이산화티탄은 마이크로 이산화티탄 표면에 실리카와 jojoba esters를 표면 처리하여 UVA차단 효과를 보았다[18].

또한, UVB차단 효과가 뛰어난 Primary 나노 이산화티탄(20nm)을 표면 처리하고 나노 이산화티탄 입자를 마이크로 단위로 만들어 UVA를 차단하는 하이브리드 이산화티탄이 개발되었다.[16].

더 나아가 나노 이산화티탄의 표면에 유기 자외선 차단제인 t-Butyl methoxy dibenzoylmethane과 C-12-15 Alkyl Benzoate 코팅 처리하여[17], 무기 자외선 차단제와 유기 자외선 차단제를 하이브리드 시켜서 자외선 차단 효과를 상승시키는 원료들이 개발 되고 있다[13].

한편 Mesoporous silica의 pore에 sunscreen제로 사용하는 benzophenone-3를 담지하여, 제형에서 유효 성분을 서서히 방출시킴으로써 자외선 차단 효과를 지속시키는 기술[9, 10, 11], 이산화티탄 표면에 biocompatibility를 향상시키기 위해 펩타이드를 코팅하여 피부 친화성을 높이는 응용 기술 등이 개발되고 있다[12].

이산화티탄의 종류에는 대표적으로 Table 1.1과 같이 아나타제와 루틸의 형태가 있으며[2], 메이크업 화장품에서 기미, 잡티, 주근깨 등의 커버 목적으로 사용되는 이산화티탄은 루틸 형태가 대부분이다. 이산화티탄은 우수한 피부결점 커버력을 가지면서 원하는 피부 색상 표현을 구현하는데 중요한 역할을 한다. 자연스러운 피부 표현을 위해서는 이산화티탄의 사용량을 줄이거나 비교적 커버력이 낮은 나노 이산화티탄의 사용량을 증대해야만 한다.

Table 1.1 Characteristics of TiO_2 by the form[2]

Items \ Form	Rutile	Anatase	Nano particle
Molecular formula	TiO_2		
Molecular weight	79.9		
Appearance	White powder		
Crystal system	Tetragonal		
Lattice constant	4.58	3.78	Anatase 70
	2.95	9.49	Rutile 30
Density	4.2	3.9	4.0
Refractive index	2.72	2.52	2.60
Mohs hardness	6.0~7.0	5.5~6.0	
Ph(5%solution)	6.0~7.5	5.5~7.0	3.0~4.0
105℃ loss on drying(%)	0.2	0.2	1.5
Melting point(℃)	1,825	Rutile transformation	Rutile transformation

본 연구에서는 자외선 차단 효과가 뛰어난 서로 다른 크기의 이산화티탄을 자기 조직체 형성 공법을 이용하여 마이크로 이산화티탄 표면에 나노 이산화티탄을 결합시킨 즉, 안료 대 안료를 하이브리드 시켰다. 하이브리드 이산화티탄의 최적 조건을 찾기 위해 (-)전하를 띄는 마이크로 이산화티탄의 표면에 양이온 링커로써 $AlCl_3$ 를 사용하고 $AlCl_3$ 의 농도와 나노 이산화티탄의 투입 비율을 조정한 실험이 실시되었다[13, 14, 15]. 제조공정 확인 후 하이브리드 공정으로 제조된 이산화티탄을 화장품 제형 중 하나인 BB cream에 투입하여 SPF *invitro*분석을 통하여 자외선 차단 상승효과를 살펴보았다. 하이브리드 이산화티탄을 개발함으로써 종래에 야기되고 있는 나노 이산화티탄의 유해성을 극복하고 동시에 자외선 차단 상승효과를 얻을 수가 있었다.

II. 이론적 고찰

Hybrid Micro Titanium Dioxide를 이용한 기술은 종래에 자외선 차단제 중 유기 자외선 차단제를 이용하여 UV-A shielding 효과를 관찰하였다. 일본의 TAYCA社에서는 유기 자외선 차단제 중 t-Butyl Methoxy Dibenzoylmethane을 이용하여[17] 자외선 UV-A에 대해서 SPF는 25%, PA는 38% 상승효과를 가져 왔다.

유기 자외선 차단제는 제제의 피부 알레르기 반응 때문에 그 함량에 제한을 갖고 있어서 화장품 성분 배합 규정에 적용되고 있다. 사실 선스크린제는 피부 도포 시 백탁현상 때문에 자외선차단 안료를 사용하는데 한계가 있어, 유기 자외선 흡수제를 사용하고 있다.[5]

유기 자외선차단제는 무기 자외선차단제보다 자외선으로 인한 피부 손상이 더 심하기 때문에 최적의 사용 제한을 두고 현재 화장품용 자외선 차단제로 사용하고 있다.[19, 20] 색조 화장품에 있어서는 서론에서도 언급하였듯이 이산화티탄을 이용하여 피부의 결점 커버 및 색상 보정은 물론 자외선 차단 효과를 동시에 부여해야 한다. 이것을 만족시키기 위해서 이산화티탄을 사용하게 되는데 마이크로 이산화티탄과 나노 이산화티탄을 동시에 사용하여 위의 두 가지 요구 사항을 만족 시켜야만 좋은 소재가 된다.

위에서 언급한 하이브리드 공법을 참고삼아 무기 분체 코팅 메커니즘에 마이크로 이산화티탄과 나노 이산화티탄을 하이브리드 시킨다면 선스크린제와 색조 화장품류에서 요구되는 잡티, 주근깨, 홍조 등을 커버하는 화장효과 및 자외선 차단 효과를 극대화 시킬 것으로 전망한다.

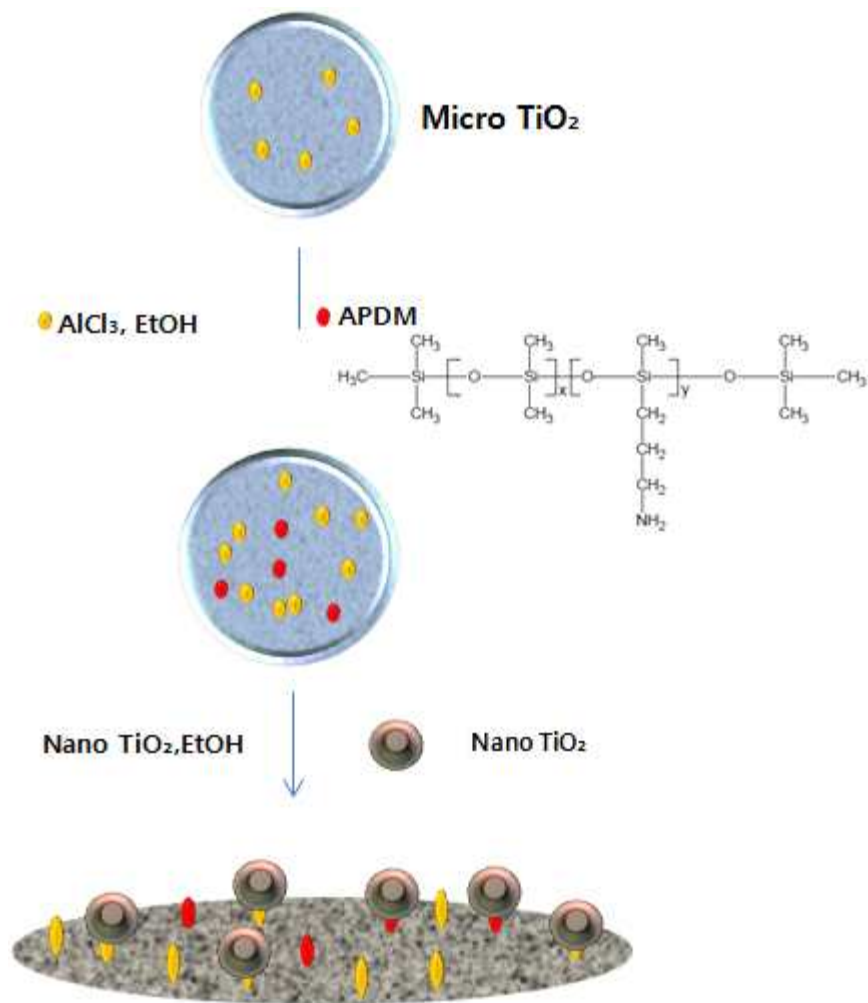


Fig. 2.1 Hybrid TiO₂ coating mechanism

III. 실험 장치 및 실험방법

1. 실험 장치

본 실험은 마이크로 이산화티탄과 나노 이산화티탄의 두 성분을 양이온성 물질을 이용하여 하이브리드 시키기 위해서 분산 장치와 분쇄장치를 사용하였다.

본 연구에 사용된 시료와 장치는 다음과 같다.

시료는 마이크로 이산화티탄(CR-50, 이시하라 산교, 일본), 나노 이산화티탄(TTO-S-4, 이시하라 산교, 일본), $AlCl_3$, 에탄올, Dimethicone & Amino Propyl Dimethicone(KF-8020, Shinetsu, Japan), Deionized water.

장치로는 Vacuum oven, Homogenizer, Atomizer, Agitator, Three Roll Mill, Scanning Electron Microscope(MIRA3/VEGA3, TESCAN), Zeta-potential Analyzer(ELSZ-1000, OTSUKA ELECTRONICS, Japan), SPF Analyzer(SPF-290S, Optometrics, USA), Particle Size Analyzer(HELOS (H1756) & RODOS, Sympatec, Germany), ICP(Genesis ICP-OES, SPECTRO, Germany).

2. 실험 방법

본 실험은 마이크로 이산화티탄 대 나노 이산화티탄의 하이브리드 최적 조건을 확인하고 그 조건에서 획득한 하이브리드 이산화티탄의 물성 및 효과를 확인하는 것이다.

1) 원시 원료의 확인(마이크로 & 나노 이산화티탄)

(1) 마이크로 & 나노 이산화티탄의 광학분석

마이크로와 나노 이산화티탄의 정보는 Table 3.1, Table 3.2, Table 3.3, Table 3.4와 같으며, 광학분석(SEM, EDS)을 통하여 성상, 크기, 표면상태 등을 확인하고 차후 하이브리드 이산화티탄의 시료와의 비교 확인에 사용된다.

(2) 마이크로 & 나노 이산화티탄의 EDS 정량분석

하이브리드 이산화티탄을 제조하기 전에 원시원료의 성분을 확인한다.

Table 3.1 Component composition of micro TiO₂

INCI NAME	wt%	CAS No.
Titaniumdioxide	Min 95.00	13463-67-7
Aluminum Hydroxide	Max 3.00	21645-51-2

Table 3.2 Basic information of micro TiO₂

Items	Contents
Appearance	Powder
Color	White
Volatile by Volume	Not applicable
Boiling Point	Not applicable
Specific Gravity	3.9 ~ 4.0
Bulkdensity	0.2 ~ 1.2

Table 3.3 Component composition of nano TiO₂

INCI NAME	wt%	CAS No.
Titaniumdioxide	84.00	13463-67-7
AluminumHydroxide	9.00	21645-51-2
Stearicacid	7.00	57-11-4

Table 3.4 Basic information of nano TiO₂

Items	Contents
Appearance	Solid, White fine powder
Odor	No
Odor threshold	No data
pH	Underwater, becomes soil suspension, and neutrality and alkalinity are shown.
Melting point	1,823°C
Initial boiling point and boiling range	2,500 ~ 3,000°C
Flash point	Not applicable
Evaporation rate	Not applicable
Flammability(solid, gas)	Non flammability
Explosion limits	Not applicable
Vapor density	Not available
Relative density	4
Solubility	Insoluble in water
Partition coefficient	n-octanol/water, No data
Auto-ignition temperature	No burning

2) 하이브리드 이산화티탄 제조의 최적조건 확인

(1) 하이브리드 이산화티탄의 조건 별 제조

제조공정인 Fig. 3.1에 맞추어 Table 3.5의 조합으로 AlCl_3 (양이온 매개체)의 함량과 두 가지 이산화티탄의 비율에 따라 Table 3.6의 시료를 제조한다.

(2) 하이브리드 이산화티탄의 분석

① 공정 확인분석

(가) Zeta Potential 분석

마이크로 이산화티탄, 마이크로 이산화티탄과 AlCl_3 & 양이온계면활성제, 하이브리드 이산화티탄의 제조 공정별 zeta potential 수치를 확인함으로써 양이온매개체(AlCl_3)와 양이온계면활성제의 마이크로 이산화티탄 표면의 코팅 여부를 확인하고 또한 하이브리드 이산화티탄의 생성여부 또한 확인할 수 있다.

② 광학분석

(가) 하이브리드 이산화티탄의 SEM 분석

하이브리드 이산화티탄의 광학적 표면형태를 확인함으로써 코팅여부 및 하이브리드 제조공정의 적용여부도 확인할 수 있다.

③ 정량분석

(가) 하이브리드 이산화티탄의 ICP분석

하이브리드 이산화티탄의 ICP분석을 통해 이산화티탄의 정량확인

④ 하이브리드 이산화티탄의 입도 분석

3) 제형적용 및 SPF Boosting 효과 확인

(1) 시료별 화장료 제형 적용

대조군과 Table 3.6의 시료별 실험군을 Table 3.7과 같이 배합하여 화장료 제조. 이산화티탄의 원시원료 총량을 15%로 고정

(2) SPF *in vitro* 측정 및 Boosting 효과 확인

위 시료별 화장료 제형시료의 SPF *in vitro* 측정값을 확인하고 Boosting 여부와 정도를 파악한다.

(3) 두 이산화티탄의 배합 비율에 따른 은폐력 비교

마이크로 이산화티탄과 나노 이산화티탄의 비율에 따른 하이브리드 이산화티탄의 은폐력을 비교하여 화장료에 사용하기 적합한 비율의 하이브리드 이산화티탄을 선별한다.

① 분석 시료의 제조

(가) 하이브리드 이산화티탄 & 오일 배합

Table 3.5 Samples for skin coverage test

Materials		Sample1	Sample2	Sample3
AlT1		5.0 %	-	-
AlT2		-	5.0 %	-
AlT3		-	-	5.0 %
Vaseline	40%	95.0 %	95.0 %	95.0 %
Polyglyceryl-2 Triisostearate	60%			

(나) 시료의 안료분산을 고르게 하기 위해 Agitator 500rpm 5분 처리 후 Three Roll Mill 2회 처리한다.

② 은폐력의 비교

(가) 평평한 곳에 A5 크기의 투명 OHP 필름을 올려놓고, 중앙 부위에 0.3g의 시료를 Drop시킨다.

(나) 스프레딩 바(약 100g)를 이용하여 약 5cm의 폭으로 10회 정도 균일하게 도포한다.

(다) 문자가 인쇄된 종이 위에 각각의 시료가 도포된 OHP필름을 올려 문자가득으로 은폐력을 비교한다.

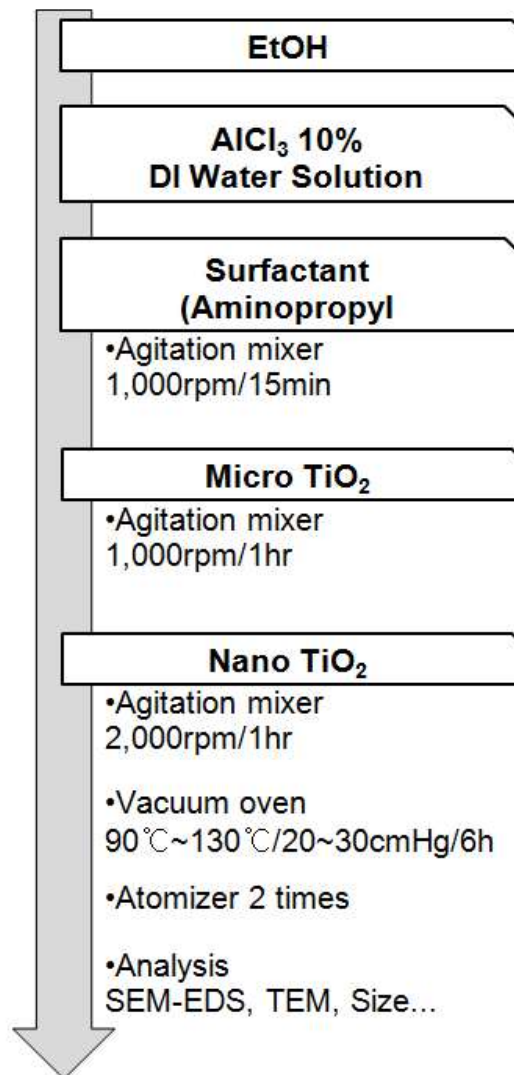


Fig. 3.1 Preparing method of hybrid coating between micro titanium dioxide and nano titanium dioxide

Table 3.6 Hybrid titanium dioxide information by AlCl_3 input percentage and nano & micro TiO_2 ratio

Items	Ex. No.	Contents	Notice
Raw Materials	R1	Micro TiO_2	raw material test
	R2	Nano TiO_2	
AlCl_3 composition	A1	AlCl_3 0.05g	check for hybrid
	A2	AlCl_3 0.10g	
	A3	AlCl_3 0.20g	
	A4	AlCl_3 0.40g	
Micro TiO_2 :Nano TiO_2	T1	2:1	mixed ratio
	T2	1:1	
	T3	1:2	

Table 3.7 Information of final hybrid titanium dioxide

Sample No.	Contents
R1	Micro TiO_2
R2	Nano TiO_2
A1T1	AlCl_3 0.05g, TiO_2 ratio 2:1
A1T2	AlCl_3 0.05g, TiO_2 ratio 1:1
A1T3	AlCl_3 0.05g, TiO_2 ratio 1:2
A2T1	AlCl_3 0.1g, TiO_2 ratio 2:1
A2T2	AlCl_3 0.1g, TiO_2 ratio 1:1
A2T3	AlCl_3 0.1g, TiO_2 ratio 1:2
A3T1	AlCl_3 0.2g, TiO_2 ratio 2:1
A3T2	AlCl_3 0.2g, TiO_2 ratio 1:1
A3T3	AlCl_3 0.2g, TiO_2 ratio 1:2
A4T1	AlCl_3 0.4g, TiO_2 ratio 2:1
A4T2	AlCl_3 0.4g, TiO_2 ratio 1:1
A4T3	AlCl_3 0.4g, TiO_2 ratio 1:2
Blank1	TiO_2 ratio 2:1, normal mixture
Blank2	TiO_2 ratio 2:1 without AlCl_3 , SAA

Table 3.8 Composition of cosmetic application with hybrid titanium dioxide

No.	Ingredients name	Sample name					
		A1T1-H	A1T2-H	A1T3-H	A1T1-M	A1T2-M	A1T3-M
1	Hybrid TiO2 (A1T1)	15.00					
	Hybrid TiO2 (A1T2)		15.00				
	Hybrid TiO2 (A1T3)			15.00			
	Micro TiO2				10.00	7.50	5.00
	Nano TiO2				5.00	7.50	10.00
2	Glycerin	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
3	Cyclopentasiloxane	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50
4	Phenyl Trimethicone	5.50	5.50	5.50	5.50	5.50	5.50
5	Dimethicone	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
6	Lauryl PEG-10 Tris (Trimethylsiloxy)silylethyl Dimethicone	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
9	Niacinamide	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
10	Sodium Chloride	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80
11	Disteardimonium Hectorite	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
12	Hydrogenated Polydecene	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
13	Sorbitan Isostearate	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
14	Cetyl Dimethicone	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
15	CetylPEG/PPG-10/1 Dimethicone	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
16	Polyglyceryl-4 Isostearate	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
17	Adenosine	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
18	Caprylyl Glycol	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
19	Ethylhexylglycerin	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
20	Iron Oxides (CI 77491)	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
21	1,2-Hexanediol	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
22	Fragrance	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
23	D.IWater	TO100	TO100	TO100	TO100	TO100	TO100

IV. 실험 결과 및 고찰

1. 실험결과

1) 원시 원료의 확인(마이크로 & 나노 이산화티탄) 결과

(1) 마이크로 & 나노 이산화티탄의 광학 분석 결과

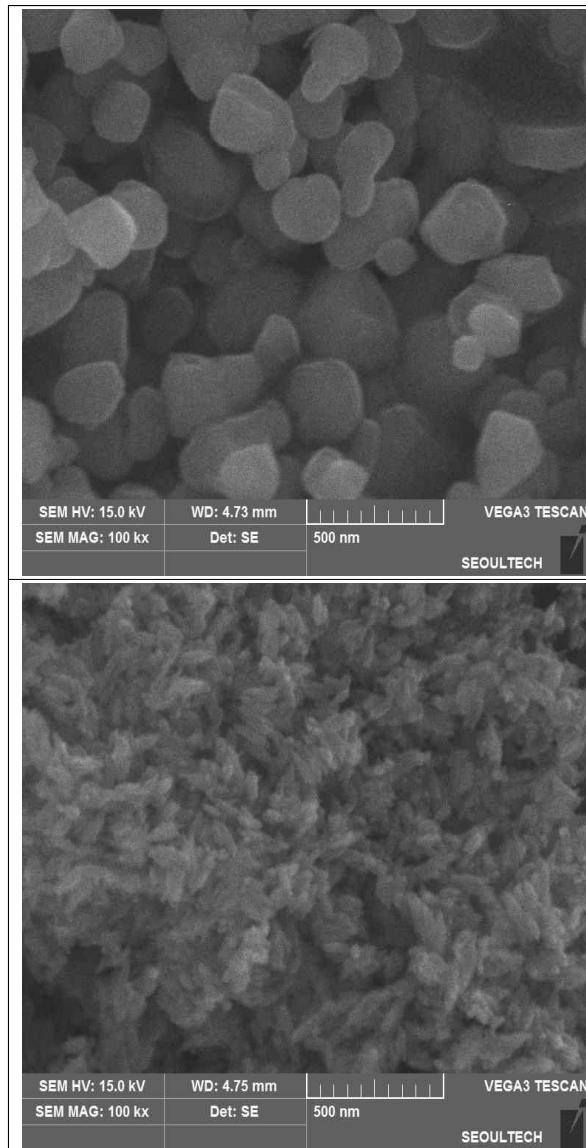


Photo 4.1 Micro & nano titanium dioxide SEM images

원시 원료인 마이크로와 나노 이산화티탄은 위 Photo 4.1과 같이 SEM으로 관찰되었다. 기본 정보와 같이 마이크로 이산화티탄은 500nm이하의 입도를 갖고 나노 이산화티탄은 50nm이하의 기둥 형태를 보이는 것으로 관찰되었다.

(2) 마이크로 & 나노 이산화티탄의 EDS 정량 분석 결과

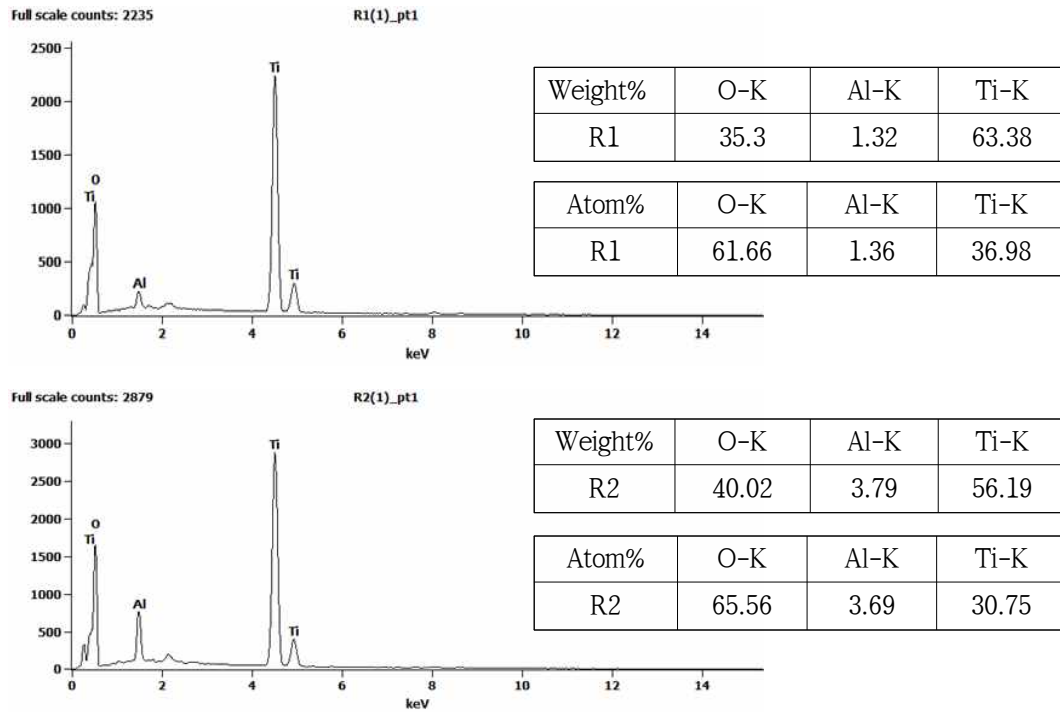


Fig. 4.1 EDS analysis of micro(up) & nano(bottom) titanium dioxide

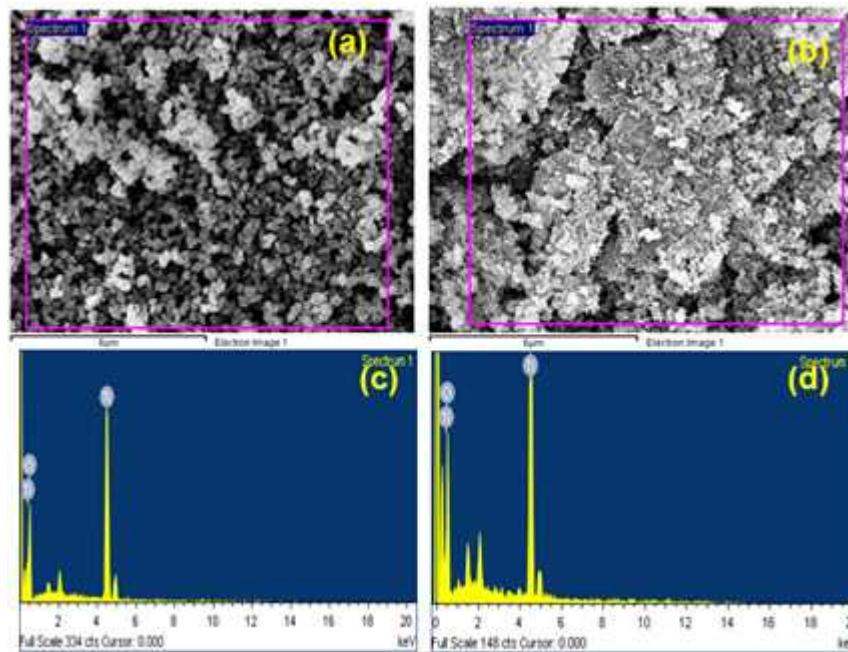


Fig. 4.2 EDS analysis result of hybrid titanium dioxide; (a) and (c): micro titanium dioxide, (b) and (d): hybrid titanium dioxide

하이브리드 코팅이 성공적으로 이루어졌는지를 평가하기 위하여 EDS정량분석을 실시한 결과를 Fig. 4.2에 나타내었다. Fig. 4.2의 (a)와 (c)는 control로 사용된 마이크로 이산화티탄의 결과를 보여준다. 입자의 모양은 판상형의 입자로 그대로 보이며, EDS 결과에서도 Ti의 함량이 보이고 있다. 그 외에 다른 피크가 여러 개 보이는데 이것은 Al, Ti-O가 결합된 피크로 예측할 수 있다. Fig. 4.2의 (b)와 (d)는 하이브리드 이산화티탄의 EDS결과이다. 이 결과에서는 콘트롤의 결과보다는 큰 피크가 나타남을 볼 수 있는데, Fig. 4.1의 결과에서 마이크로 이산화티탄은 Al이온이 weight 1.32%, atom 1.36%가 검출되었고, 나노 이산화티탄에서는 Al이온이 3.79%, 3.69% 각각 검출되었다. 이는 양쪽 이산화티탄 모두에 Al이온이 존재함으로써 하이브리드 코팅을 수행할 수 있음을 증명하는 결과라고 여겨진다.

2) 하이브리드 이산화티탄 제조의 최적 조건 확인

(1) 하이브리드 이산화티탄의 분석 결과

① 공정 확인 분석

(가) Zeta Potential 분석 결과

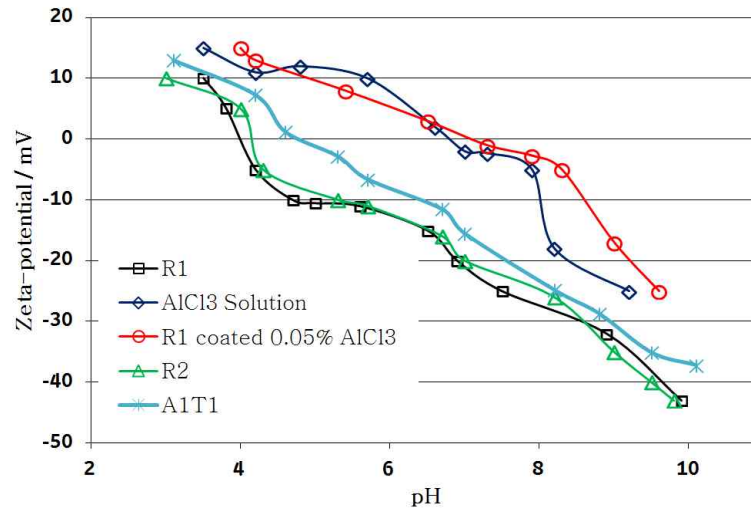


Fig. 4.3 Zeta potential graph of preparing process depend on pH value between simple adding system and coating system

상기 Fig. 4.3에서 보듯이 raw material인 마이크로 이산화티탄 R1과 나노이산화티탄 R2의 pH에 따른 zeta potential 수치는 아래쪽에 위치해 있고, AlCl_3 는 높게 위치해 있다. 마이크로 이산화티탄에 AlCl_3 를 코팅하면 AlCl_3 와 유사한 방향으로 zeta potential 수치를 나타내는 것으로 확인되며, 이것은 하이브리드 이산화티탄의 제조 공정에서 AlCl_3 가 마이크로 이산화티탄에 코팅이 되었다는 것을 의미하는 것으로 판단된다. 또한, AlCl_3 solution 값과 유사한 범위 값을 보여 줌으로써 코팅의 외각(zeta)이 (+)charge로 양이온화 됨을 보여준다. (<pH 7). 이 같은 pH 7 이하의 조건은 하이브리드 TiO_2 제조를 위한 공정 중 우선적으로 진행되는 AlCl_3 의 마이크로 이산화티탄 코팅 공정에 중요한 조건이 된다. AlCl_3 코팅 후 다시 나노 이산화티탄을 코팅하게 되면 다시 아래쪽으로 수치가 떨어지는 것이 관찰되었다. 이 경우는 이론적으로 raw material인 R2정도의 수치를 보일 것으로 예상하였으나 방향성은 보이고 있으며 R2(녹색선)보다는 좀 더 높은 수치를 보였다. 그 이유는 Photo 4.2의 하이브리드 이산화티탄의 광학사진에서 보듯 나노 이산화티탄이 완벽히 마이크로 이산화티탄에 코팅이 되지 않으면서 마이크로 이산화티탄에 코팅된 Al 이온의 zeta potential 값의 영향인 것으로 판단된다.

pH에 따른 zeta potential값은 코팅 공정에서의 코팅의 여부 및 균질도 정도를 확인하는데 중요한 요소인 것을 알 수 있다.

② 광학분석 결과

(가) 하이브리드 이산화티탄의 SEM 분석 결과

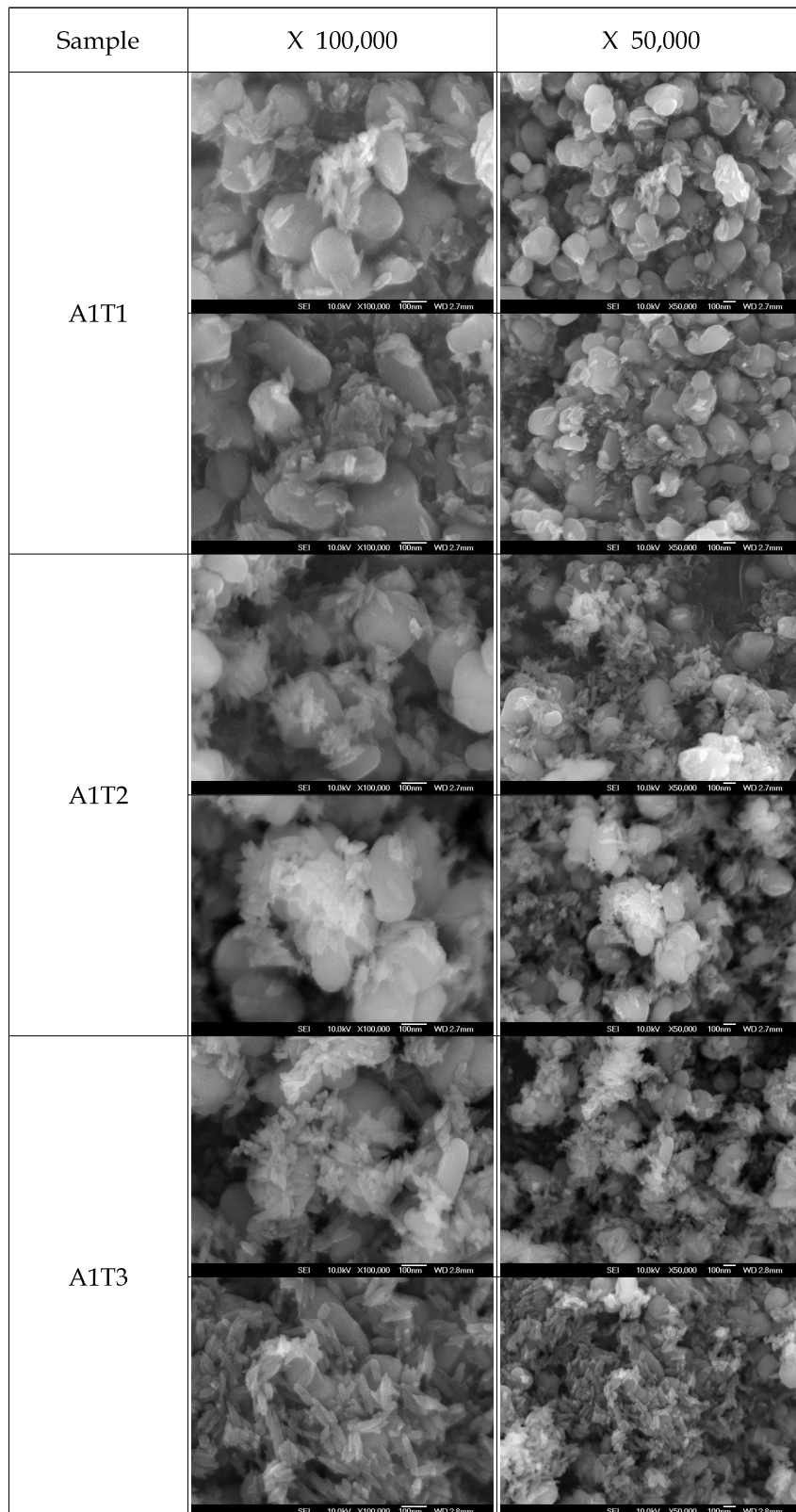


Photo 4.2 Hybrid titanium dioxide SEM Image

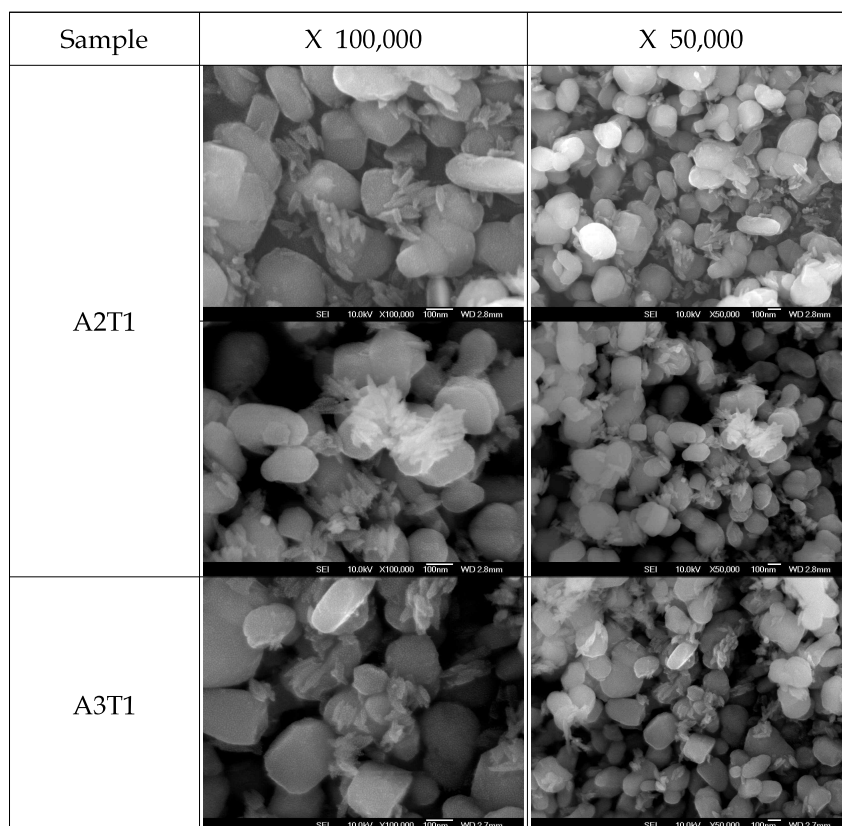


Photo 4.2 Hybrid titanium dioxide SEM Image

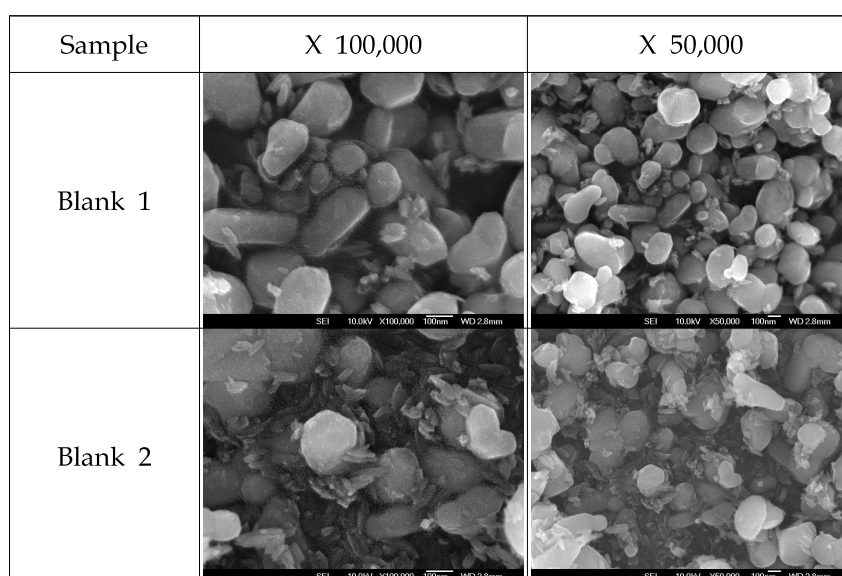


Photo 4.3 SEM Images of Blank 1 & Blank 2

Photo 4.2는 마이크로 이산화티탄의 함량은 고정하고 나노 이산화티탄의 함량을 변화시키면서 하이브리드 상태를 관찰하였고(A1T1, A1T2, A1T3) 또한, 마이크로 이산화티탄의 함량을 변화시키면서 나노 이산화티탄의 함량을 고정한 상태로 하이브리드 된 상태를 관찰 하였다(A2T1, A3T1). Photo 4.3은 Blank 1(단순혼합), Blank 2(습식혼합)상태도 측정하였다. 상기 그림에서 볼 수 있듯이 하이브리드 된 이미지와 단순혼합, 일반 습식 혼합한 이미지를 살펴보면 단순 혼합과 일반 습식 혼합한 이산화티탄은 하이브리드 이산화티탄에 비해서 마이크로 이산화티탄의 표면에 코팅되어 있지 않음을 알 수 있었고, 나노 이산화티탄의 함량을 변화시키면서 코팅한 하이브리드 이산화티탄은 비율이 1:2(A1T3)에서는 클러스트 형상이 관찰되었다. 결과적으로 하이브리드 이산화티탄의 하이브리드 공법은 1:1(A1T2)가 이상적인 배합 비율임을 알 수 있다.

③ 정량분석 결과

(가) 하이브리드 이산화티탄의 ICP분석 결과

Table 4.1 ICP analysis result

Sample	Contents(%)
R1	99.08
R2	98.77
A1T1	98.35
A1T2	98.95
A1T3	97.22
A2T1	98.04
A2T2	99.22
A2T3	97.39
A3T1	98.35
A3T2	97.92
A3T3	97.89
A4T1	97.52
A4T2	97.11
A4T3	98.70

Table 4.1은 하이브리드 이산화티탄의 시료들에 함량을 ICP로 정량 분석을 하였고 순도에는 이상이 없음을 확인하였다

④ 하이브리드 이산화티탄의 입도분석

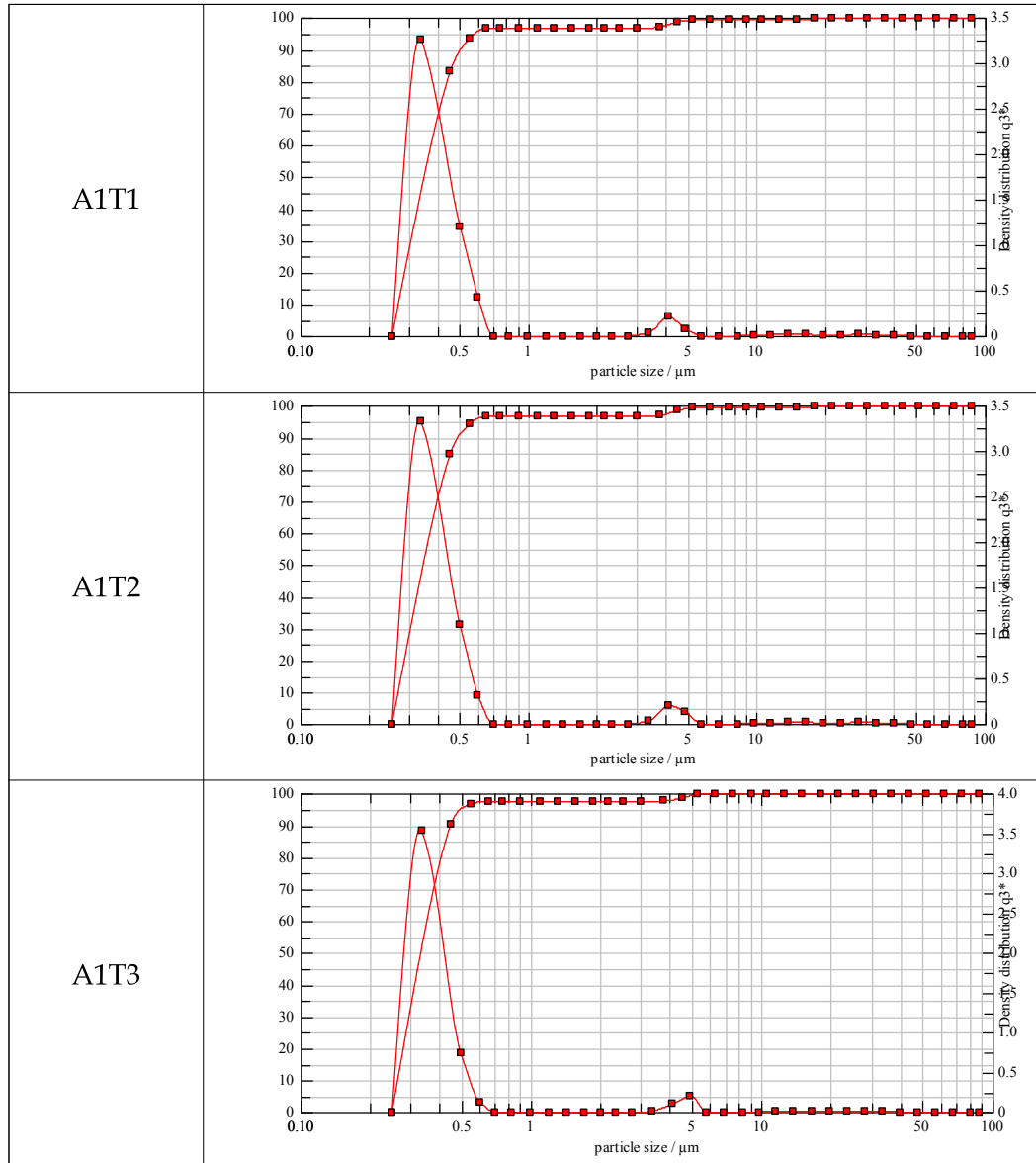


Fig. 4.4 Hybrid-TiO₂A1T1(top), Hybrid-TiO₂ A1T2(middle) and Hybrid-TiO₂ A1T3(top) measured by dried particle sizer

Fig. 4.4는 나노 이산화티탄의 함량을 증가하면서 입도를 분석한 데이터인데 마이크로 이산화티탄의 함량을 일정하게 고정하고, 나노 이산화티탄의 함량을 증가시키면서 입도를 분석하였으나 각각의 실험에서는 입도 분포도가 큰 차이가 없음을 보여 준다. 이는 나노 이산화티탄의 함량을 증가시키면서 하이브리드 제조공법을 적용하더라도 나노 이산화티탄의 코팅이 마이크로 표면 양이온과의 부착이 일부분만 진행된다는 것으로 추론한다.

3) 제형적용 및 SPF Boosting 효과 확인 결과

(1) SPF *in vitro* 측정 결과

Table 4.2 SPF *in vitro* test result

Item Sample	SPF	PA	UVA/UVB ratio
A1T1_M (Control)	24.49	16.06	0.819
A1T1	23.08	15.42	0.838
A1T2_M (Control)	29.23	16.39	0.761
A1T2	33.99 (↑)	19.2 (↑)	0.763
A1T3_M (Control)	35.01	18.6	0.739
A1T3	46.84 (↑)	23.07 (↑)	0.726

Table 4.2는 단순 혼합한 시료와 하이브리드 시료 중 제조 공정 중의 $AlCl_3$ 투입량을 0.05g으로 고정시키고 마이크로 이산화티탄과 나노 이산화티탄의 투입 비율만 변화시킨 시료의 SPF *in vitro* 측정값이다.

SPF *in vitro* 측정값을 보면 A1T1대조군 과 하이브리드 A1T1의 SPF/PA값은 별 차이가 없다. 이는 마이크로 이산화티탄과 나노 이산화티탄의 하이브리드 비율이 2:1 에서는 자외선 차단 상승 효과가 없음을 의미한다. 그러나 A1T2_M(대조군)과 하이브리드 A1T2를 보면 SPF 값은 16% 상승하고 PA 값은 17% 정도 상승하였다.

A1T3_M(대조군)과 하이브리드 A1T3를 비교하면, SPF 값은 33.8%, PA는 24% 상승 효과를 나타냈다. 상기 결과 값을 살펴보면 하이브리드 이산화티탄의 혼합 비율에서 나노 이산화티탄의 함량이 증가할수록 자외선 차단 효과는 상승한다는 것을 알 수 있다.

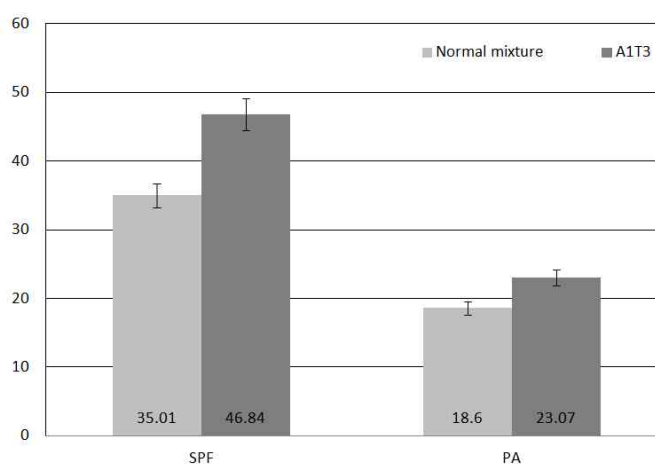


Fig. 4.5 In-vitro SPF activity compared hybrid system with only mixing system

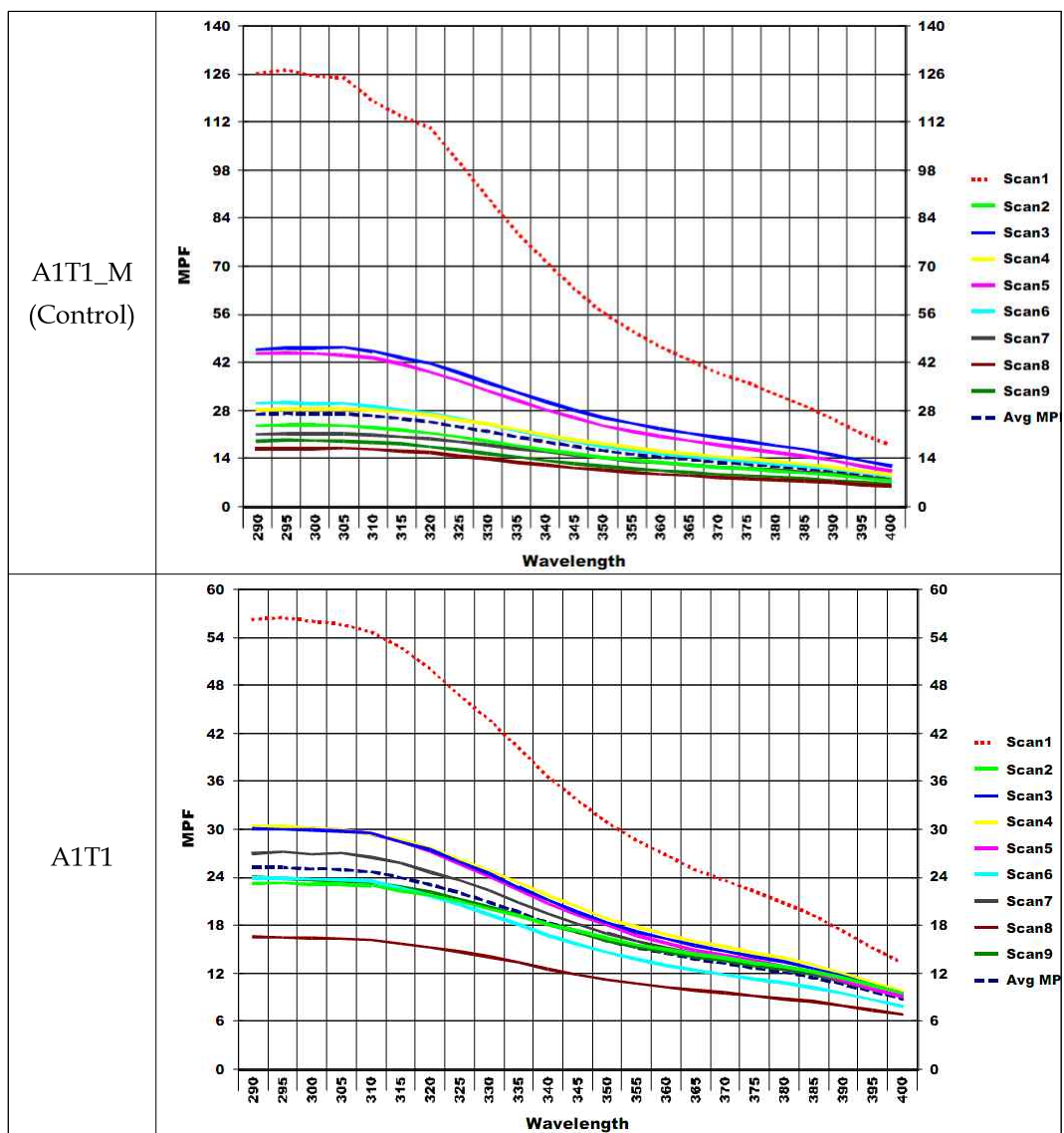


Fig. 4.6 SPF in vitro data graph

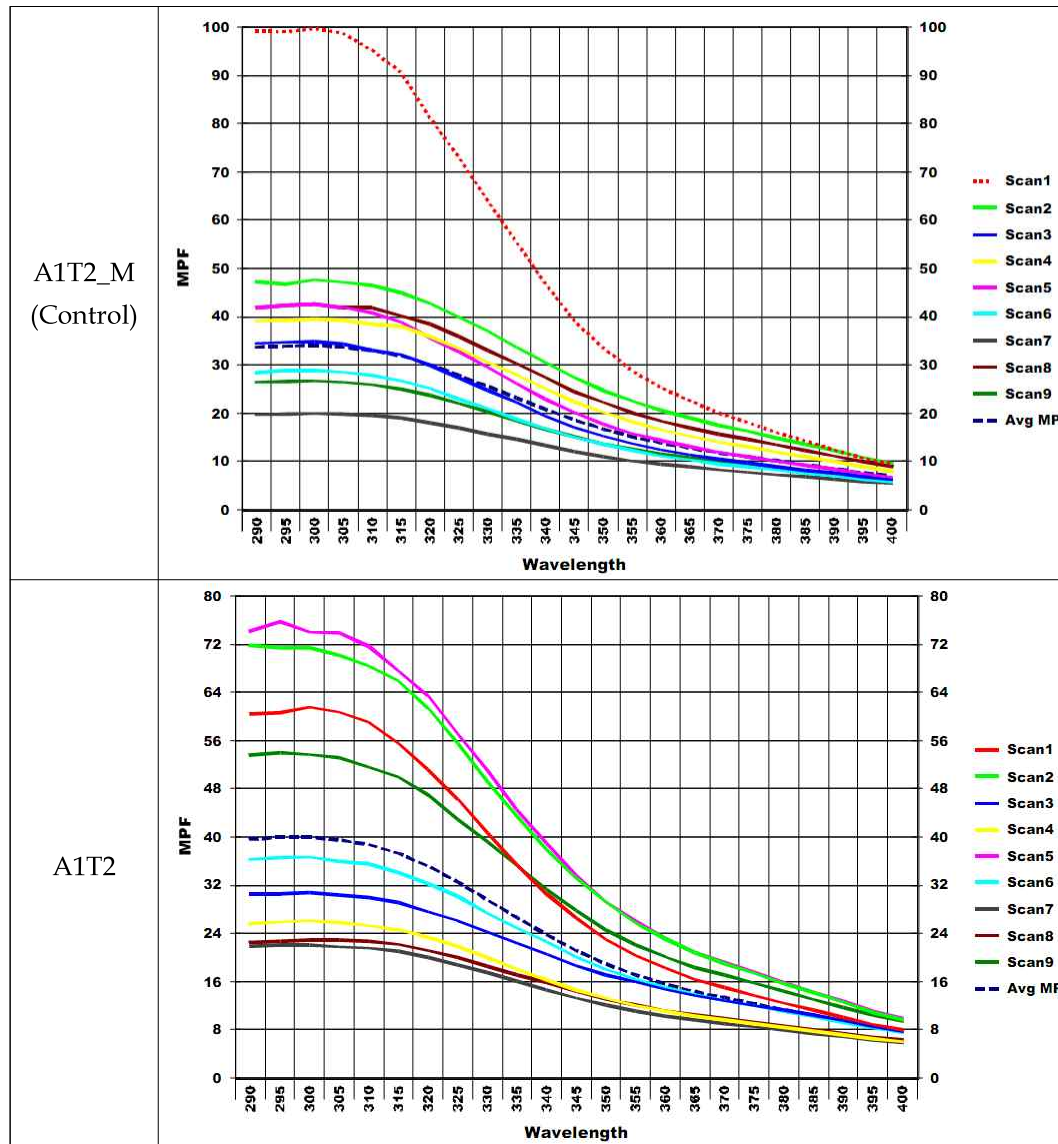


Fig. 4.6 SPF in vitro data graph

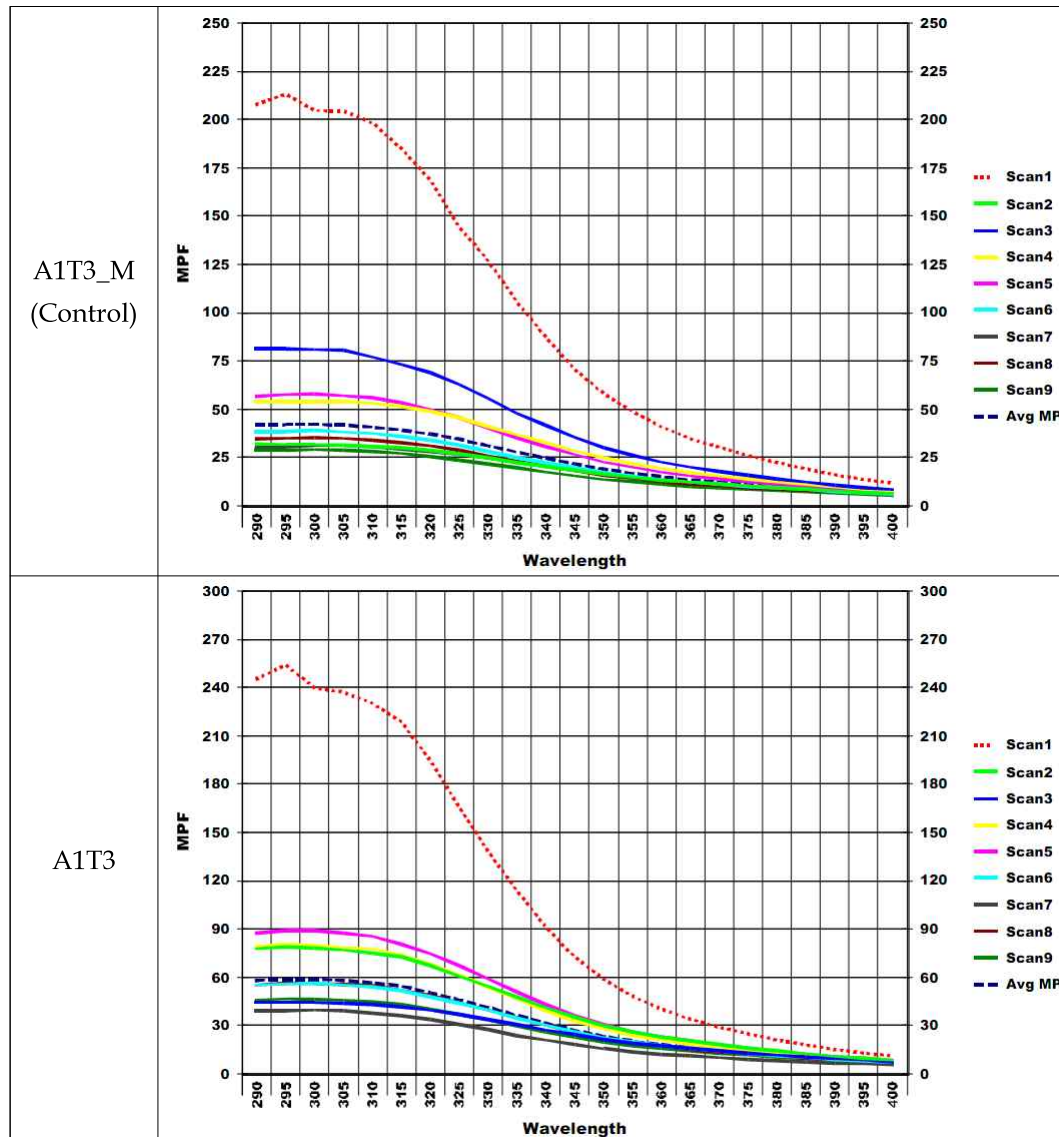


Fig. 4.6 SPF in vitro data graph

(2) 두 이산화티탄의 배합비율에 따른 은폐력 비교 결과

Sample1	Sample2	Sample3
occur naturally in some types of foods. Formaldehyde does not accumulate in the body because it is metabolized quickly to sodium formate and is rapidly excreted. Similarly, it does not accumulate in the environment. When present in air, formaldehyde is broken down within a few hours by sunlight; in soil or water, bacteria initiate the breakdown.²⁵ However, because carcinogenicity is associated with the inhalation of free formaldehyde gas,^{26-28,29} the assessment of formaldehyde concentration in products is critically important to evaluate the potential health effects of FD preservatives. The most commonly used analytical methods for qualitative and quantitative detection of formaldehyde are high performance liquid chromatography (HPLC) separation followed by ultraviolet/visible light (UV-Vis) detection, which are not specific for non-hydrated formaldehyde. They can, however, accurately describe the presence and quantity of formaldehyde equivalents (both non-hydrated formaldehyde and methylene glycol).²⁶⁻²⁸ Accordingly, published values for "formaldehyde" levels should be taken to mean formaldehyde equivalents. Nuclear magnetic resonance (NMR) spectrometry techniques have also been used to measure formaldehyde,²⁶ although the experimental conditions employed (e.g.,	occur naturally in some types of foods.²⁵ Formaldehyde does not accumulate in the body because it is metabolized quickly to sodium formate and is rapidly excreted. Similarly, it does not accumulate in the environment. When present in air, formaldehyde is broken down within a few hours by sunlight; in soil or water, bacteria initiate the breakdown.²⁵ However, because carcinogenicity is associated with the inhalation of free formaldehyde gas,^{26-28,29} the assessment of formaldehyde concentration in products is critically important to evaluate the potential health effects of FD preservatives. The most commonly used analytical methods for qualitative and quantitative detection of formaldehyde are high performance liquid chromatography (HPLC) separation followed by ultraviolet/visible light (UV-Vis) detection, which are not specific for non-hydrated formaldehyde. They can, however, accurately describe the presence and quantity of formaldehyde equivalents (both non-hydrated formaldehyde and methylene glycol).²⁶⁻²⁸ Accordingly, published values for "formaldehyde" levels should be taken to mean formaldehyde equivalents. Nuclear magnetic resonance (NMR) spectrometry techniques have also been used to measure formaldehyde,²⁶ although the experimental conditions employed (e.g.,	occur naturally in some types of foods.²⁵ Formaldehyde does not accumulate in the body because it is metabolized quickly to sodium formate and is rapidly excreted. Similarly, it does not accumulate in the environment. When present in air, formaldehyde is broken down within a few hours by sunlight; in soil or water, bacteria initiate the breakdown.²⁵ However, because carcinogenicity is associated with the inhalation of free formaldehyde gas,^{26-28,29} the assessment of formaldehyde concentration in products is critically important to evaluate the potential health effects of FD preservatives. The most commonly used analytical methods for qualitative and quantitative detection of formaldehyde are high performance liquid chromatography (HPLC) separation followed by ultraviolet/visible light (UV-Vis) detection, which are not specific for non-hydrated formaldehyde. They can, however, accurately describe the presence and quantity of formaldehyde equivalents (both non-hydrated formaldehyde and methylene glycol).²⁶⁻²⁸ Accordingly, published values for "formaldehyde" levels should be taken to mean formaldehyde equivalents. Nuclear magnetic resonance (NMR) spectrometry techniques have also been used to measure formaldehyde,²⁶ although the experimental conditions employed (e.g.,

Photo 4.4 Coverage test

위의 Photo 4.4와 같이 마이크로 이산화티탄의 비율이 높은 Sample1의 은폐력이 가장 우수했으며, 나노 이산화티탄의 비율이 높은 Sample3의 경우는 은폐력이 낮아 문자가 완벽히 가독될 정도였다. 색조화장료에 사용되는 이산화티탄은 적절한 은폐력을 가져야 하기 때문에 Sample2 정도의 비율(마이크로 이산화티탄:나노 이산화티탄=1:1)이 색조화장료에는 가장 적합한 것이라 판단할 수 있다.

V. 결 론

본 연구에서는 하이브리드 이산화티탄을 만듦으로써 여러 가지의 화장품에서의 특·장점을 개선하였다.

화장품 제형에 있어서 이산화티탄은 여러 가지 작용을 한다. 특히 선스크린제와 색조 화장품류에 있어서는 그 사용 목적이 상당히 중요함을 지니고 있다. 선스크린제에 있어서는 자외선 차단을 주목적으로 하며 색조 화장품에 있어서는 선스크린제와 동일하게 자외선 차단을 주목적으로 하지만 여기에 색조 화장품 고유의 결점 커버력과 피부색 보정을 소비자에게 주게 된다. 특히, 이산화티탄의 제형 처방에서의 함량은 사용감에 아주 큰 영향을 끼친다. 많은 양을 사용하게 되면 사용감이 뻣뻣해지고 무거운 느낌을 부여한다. 물론, 화장품법에 있어서 이산화티탄의 사용함량에 제한을 두고 있다. 현재의 소비자 사용감 패턴은 가벼운 사용감을 원하고 있는 바, 이산화티탄의 함량은 사용감에 있어서 아주 큰 영향을 끼치고 있다. 그러나 이산화티탄의 함량을 줄이게 되면 커버력은 물론 자외선 차단 효과가 떨어지게 된다.

본 연구는 마이크로 이산화티탄과 나노 이산화티탄을 하이브리드화 시켜 이와 같은 문제를 해결하고자 하였다. Table 4.2의 결과에서 보듯이 UVB 차단 효과가 33%, UVA 차단 효과가 24% 상승함을 볼 수 있었는데 이는 이산화티탄의 함량을 줄이면서 사용감을 부드럽게 할 수 있다는 아주 중요한 결과이다. 나노 이산화티탄의 함량을 증가 하면 자외선 차단 효과가 상승하는데 코팅 비율이 1:1(마이크로 이산화티탄:나노 이산화티탄)가 적당하다고 서술하였으나 자외선 차단효과를 보면 1:2의 비율이 더 적합할 것으로 본다. 그래서 자외선차단 목적 및 사용감 개선의 처방을 작성하고자 할 경우에는 적절한 코팅 비율을 결정하는 것이 중요하다.

본 연구를 통해서 좀 더 효과적인 하이브리드 메커니즘의 개발과 심화연구가 이루어진다면 화장품 처방을 구성하는데 많은 도움이 될 것이며, 또한 화장품 소재 개발 측면에 새로운 방향을 제시할 것이라 확신한다.

참고문헌

- [1] Threes G Smijs, Stanislav Pavel. (2011). "Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: focus on their safety and effectiveness", *Nanotechnol Sci. Appl.*, 4, pp. 95-112.
- [2] Jochen Winkler. (2003). "Titanium dioxide", Vincentz Network, p. 5.
- [3] Wokovich A, Tyner K, Doub W, Sadrieh N, Buhse LF. (2009). "Particle size determination of sunscreens formulated with various forms of titanium dioxide", *Drug Dev. Ind. Pharm.*, 35(10), pp. 1180-1189.
- [4] Tan MH, Commens CA, Burnett L, Snitch PJ. (1996). "A pilot study on the percutaneous absorption of microfine titanium dioxide from sunscreens", *Australas. J. Dermatol.*, 37(4), pp. 185-187.
- [5] Newman MD, Stotland M, Ellis JI. (2009). "The safety of nanosized particles in titanium dioxide- and zinc oxide-based sunscreens", *J. Am. Acad. Dermatol.*, 61(4), pp. 685-692.
- [6] Han Gao, Bing Qiao, Ting-Jie Wang, Dezheng Wang, Yong Jin. (2014). "Cerium Oxide Coating of Titanium Dioxide Pigment to Decrease Its Photocatalytic Activity", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53(1), pp. 189-197.
- [7] Byeongkil Shin, Teng Wan Dung, Heesoo Lee. (2014). "Structure, surface acidity and catalytic activity of $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ catalyst for $\text{NH}_3\text{-SCR}$ of NO_x ", *Journal of Ceramic Processing Research*, 15(2), pp. 125-129.
- [8] Wei BX, Wang TJ, Zhao L, Chen L, Jin Y. (2012). "Photocatalytic reaction process on titania particle surface", *Pet. Technol.*, 41, pp. 219-223.
- [9] Li CC, Chen YT, Lin YT, Sie SF, Chen-Yang YW. (2014). "Mesoporous silica aerogel as a drug carrier for the enhancement of the sunscreen ability of benzophenone-3", *Colloids Surf B Biointerfaces*, 115, pp. 191-196.
- [10] Venditti E, Spadoni T, Tiano L, Astolfi P, Greci L, Littarru GP, Damiani E. (2008). "In vitro photostability and photoprotection studies of a novel 'multi-active' UV-absorber", *Free Radic Biol Med*, 45(3), pp. 345-354.
- [11] Nikolić S, Keck CM, Anselmi C, Müller RH. (2011). "Skin photoprotection improvement: synergistic interaction between lipid nanoparticles and organic UV filters", *Int. J. Pharm.*, 414(1-2), pp. 276-284.

- [12] Köppen S, Langel W. (2010). "Simulation of adhesion forces and energies of peptides on titanium dioxide surfaces", *Langmuir*, 26(19), pp. 15248–15256.
- [13] Wu HX, Wang TJ, Jin Y. (2006). "Film-Coating Process of Hydrated Alumina on TiO₂ Particles", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45(4), pp. 1337–1342.
- [14] Lin YL, Wang TJ, Jin Y. (2002). "Surface characteristics of hydrous silica-coated TiO₂ particles", *Powder Technology*, 123(2-3), pp. 194–198.
- [15] Buruni M, Visca M. (1985). "Precipitation of aluminosilicates on the surface of titanium dioxide", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 24(4), pp. 579–586.
- [16] Popov AP, Priezzhev AV, Lademann J, Myllylä R. (2005). "TiO₂ nanoparticles as an effective UV-B radiation skin-protective compound in sunscreens", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38, pp. 2564–2570.
- [17] Egerton TA, Everall NJ, Tooley IR. (2005). "Characterization of TiO₂ nanoparticles surface modified with aluminum stearate", *Langmuir*, 21(7), pp. 3172–3178.
- [18] Miller LW, Tejedor-Tejedor MI, Nderson MA. (1999). "Titanium Dioxide-Coated Silica Waveguides for the Photocatalytic Oxidation of Formic Acid in Water", *Environ. Sci. Technol.*, 33, pp. 2070–2075.
- [19] Torma H, Berne B, Vahlquist A. (1988). "UV irradiation and topical vitamin A modulate retinol esterification in hairless mouse epidermis", *Acta. Derm. Venereol.*, 68(4), pp. 291–299.
- [20] Santaella C, Allainmat B, Simonet F, Chanéac C, Labille J, Auffan M, Rose J, Achouak W. (2014). "Aged TiO₂-Based Nanocomposite Used in Sunscreens Produces Singlet Oxygen under Long-Wave UV and Sensitizes *Escherichia coli* to Cadmium", *Environ. Sci. Technol.*, 48(9), pp. 5245–5253.
- [21] Beilstein J. (2011). "Self-assembled monolayers and titanium dioxide: From surface patterning to potential applications", *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2, pp. 845–861.

Abstract

A Study on the Synergy Effect of Sun Protective Factor Using Method of Forming Self-Assembly of Hybrid Titanium Dioxide

Cho, Hyun Dae

(Supervisor Park, Soo Nam)

Dept. of Chemical Engineering

Graduate School of Industry

Seoul National University of Science and Technology

'Hybrid' issues has emerged in recent years in all technology areas. Hybrid is useful in the treatment of a cosmetic pigments to give better functions such like skin care, anti-pollution, antioxidant, emulsion stabilization etc. Micro and Nano particle TiO_2 are used widely in cosmetics for skin coverage and UV screening. Ideal TiO_2 is having high UV screening effect, good homogeneity in the formulation, low coverage and good spreadability on the skin. In this study, we developed new coating method using both micro(0.2~1.0 μm) and nano(15~50nm) TiO_2 with SAA(Surface Active Agent) and AlCl_3 as Fig1. This expected effects is as follows. First; SAA and AlCl_3 help electrical bonding of micro and nano TiO_2 , Second: Hybrid TiO_2 make SPF efficacy increase, Fourth; get better dispersion in cosmetics. Fifth; improves the homogeneity of the contents. Sixth; having the effect of color cosmetics skin care development. Hybrid technology is a source technologies, as well as in development of Korea cosmetics, it can contribute to the raw material industries.

감사의 글

논문이 완성되기까지 많은 지도와 조언을 해주신 지도 교수 박수남 교수님께 진심으로 감사의 마음을 전합니다.

부족함이 많은 저에게 항상 연구하는 자세를 심어 주셨고, 항상 열정을 다해서 지도해 주셔서 다시 한 번 감사드립니다. 그리고 바쁘신 와중에도 논문을 심사해 주시고 많은 조언을 해주신 이동국 교수님, 조은범 교수님께도 감사의 마음을 전합니다.

학교 생활에 도움을 주신 김준오 박사님과 노호식 박사님, 김은종 연구원에게도 진심의 감사를 전합니다.

학업 때문에 기술 연구원 연구원들에게 더 많은 관심을 갖지 못해서 미안한 마음이 들고, 밤늦게 까지 연구와 실험, 회사 사업계획을 도와 준 김종근 수석연구원과 더불어 기술연구원 모든 분들께 감사드립니다.

서울과학기술대학 정밀화학과 특히 나노 바이오 화장품 연구실 연구원생 학우 여러분 모두에게도 감사드립니다. 늦은 나이에 배움의 학문에 열중할 수 있도록 언제나 사랑과 관심으로 아낌없이 지지해 준 가족에게 고마운 마음을 전합니다.