

고굴절 다공성 하이브리드 실리카 입자의 다중 광산란 효과를 이용한 근적외선 차단 소재

박찬범 · 김상희 · 이금정 · 이지현* · 이준배* · 권혁희 · 이준협[†]

송실대학교 공과대학 화학공학과, *코스맥스 R&I 센터 기반기술연구원
(2022년 10월 31일 접수, 2022년 11월 13일 수정, 2022년 11월 13일 채택)

Near-infrared Protection Materials Based on the Multiple Light Scattering from Highly Refractive Porous Hybrid Silica Particles

Chan Beom Park, Sang Hee Kim, Keumjung Lee, Ji Hyun Lee*,
Jun Bae Lee*, Heock-Hoi Kwon, and Jun Hyup Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Soongsil University, Seoul 06978, Korea
*Innovation Lab, Cosmax R&I Center, Cosmax, Seongnam 13486, Korea

(Received October 31, 2022; Revised November 13, 2022; Accepted November 13, 2022)

초록: 파장이 긴 근적외선은 산란 효과가 작고 공기 중에 잘 투과하기 때문에 피부에 직접 노출될 경우 피부 깊숙한 곳까지 침투해 피부 온도를 높이고 노화를 촉진시키며 주름을 생성한다. 따라서 근적외선을 차단할 수 있는 새로운 소재 기술이 필요하다. 본 연구에서는 다공성 실리카 분체의 표면에 고굴절 TiO₂ 나노입자를 섬 형태로 물리적 코팅하여 다중 광산란 효과로 높은 근적외선 차단 특성을 나타내는 새로운 코어-셸 타입의 하이브리드 소재를 제안하고자 한다. 간단한 용액 분산법을 통해 다공성 실리카 표면에 TiO₂ 나노입자를 도입하여 고굴절 하이브리드 실리카를 제조하였다. 근적외선 반사율 측정을 통해 제조된 하이브리드 입자 뿐만 아니라 입자가 적용된 썬크림 제형에서의 적외선 차단 성능을 분석한 결과, 우수한 근적외선 차단 성능을 나타냄을 확인하였다.

Abstract: Since near-infrared rays have long wavelengths, they typically show low light scattering effect and easily penetrate the air. Consequently, when directly irradiated on the skin, they penetrate deep into the skin to raise the skin temperature, accelerate aging, and create wrinkles. Therefore, a new material technology is essential for near-infrared protection. In this study, we intend to propose a new core-shell type hybrid material that exhibits high near-infrared blocking properties through multiple light scattering effect by physically coating high-refractive index TiO₂ nanoparticles on the surface of porous silica microparticle in an island form. Highly refractive hybrid silica particles were prepared by introducing TiO₂ nanoparticles into the porous silica surface through a simple solution dispersion method. Near-infrared reflectance measurements confirmed that the actual sunscreen formulation as well as the prepared pristine hybrid silica particles exhibited excellent near-infrared blocking performance.

Keywords: hybrid particle, light scattering, near-infrared reflectance, porous silica, titanium oxide nanoparticle.

서 론

오존층이 파괴되면서 피부에 닿게 되는 빛의 양이 증가하고 있다. 태양에서 발생하는 빛은 크게 자외선, 가시광선, 적외선으로 분류되는데 특히 자외선과 적외선은 인간의 피부에 유해하게 작용을 한다.^{1,2} 자외선은 가시광선보다 짧은 파장으로 인해 피부에 주근깨, 각막 손상, 피부암 등을 유발하기 때

문에 차단을 해야 한다.^{3,4} 근적외선(near-infrared, NIR)은 760-1400 nm의 파장을 가지며 반사, 산란 효과가 적고 투과율이 높기 때문에 피부에 조사되었을 때 피하 지방층까지 깊이 침투하여 콜라겐 파괴 및 피부의 탄력 저하 등 열 노화 현상을 야기한다.^{5,6} 또한 주름, 피부 온도 증가 등을 유발하여 피부에 악영향을 미치기 때문에 근적외선을 차단하는 연구가 필요하다. 자외선 차단제의 보급화로 자외선 차단에 관한 개발 및 연구는 기존에 활발히 진행되어 왔지만, 근적외선 차단에 관한 연구는 자외선을 차단하는 연구에 비해 기존에 보고된 연구의 수가 매우 적다.^{7,8}

실리카는 무독성, 비응집 등의 특성으로 인해 의약품, 접

[†]To whom correspondence should be addressed.
junhyuplee@ssu.ac.kr, ORCID[®] 0000-0002-6200-0079
©2023 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

착재료, 기초 화장품 등에 널리 사용되고 있으며, 특히 화장품에 사용될 때 피부의 발림성과 부착성 및 커버력을 유지하는 효과가 있다.⁹ 하지만, 일반적인 비다공성 실리카는 자외선과 근적외선 두가지 빛의 차단 성능이 우수하지 않기 때문에 기공이 존재하는 다공성 실리카를 사용하면 표면의 불규칙적인 구조로 인해 우수한 자외선, 근적외선 차단 특성을 보유했을 수 있다.¹⁰ 입자 표면의 많은 기공으로 인해 비다공성 실리카보다 빛 산란을 잘 유도하여 자외선과 근적외선을 효과적으로 차단할 수 있기 때문에 피부의 건강을 유지시켜 주는 광차단 특성을 제공할 수 있다. 또한 다공성 실리카는 비다공성 실리카보다 자연스럽게 도포되며 우수한 오일 흡수력을 갖고 있기 때문에 피부 표면에서 자발적으로 발생하는 유분에 의해 화장이 무너지는 것을 방지할 수 있는 장점이 있다.

이산화 티타늄(TiO₂)은 3.0-3.2 eV의 밴드갭을 가지기 때문에 280-320 nm의 짧은 파장 영역에서 자외선을 흡수할 수 있으며, 또한 고굴절 특성을 지닌 안료로 장파장인 적외선을 산란시키는 두가지 특성을 보유한 대표적인 물질이다.^{11,12} 하지만, 나노 크기의 TiO₂ 무기입자들은 분산성이 매우 낮기 때문에 매트릭스 내부에서 나노 무기입자들끼리 스스로 뭉쳐 백탁 현상을 유발하는 문제점을 가지고 있다.¹³

본 연구에서는 나노입자인 TiO₂의 자가 응집현상을 방지하고 다중 광산란 효과를 부여하기 위해 다공성 실리카의 표면에 TiO₂ 나노입자를 섬 형태로 도입한 코어-셸 타입의 고굴절 다공성 하이브리드 실리카 입자를 제조하였다. 다공성 하이브리드 실리카의 표면에 형성된 수많은 TiO₂ 나노입자 돌기들로 인해 빛이 닿는 계면의 수를 증가시켜 빛 산란 특성을 극대화하였다. 이를 통해 실리카의 장점을 갖는 동시에 다공성 구조와 고굴절을 TiO₂ 나노입자에 의한 다중 광산란 효과를 부여하였다. 합성된 고굴절 하이브리드 실리카 입자는

비다공성 실리카에 비해 근적외선에 대한 높은 차단 효과를 가질 수 있으며, 제조된 입자는 무기 입자간 굴절을 차이, 다공성 형태로 인한 표면적 증가, 나노 TiO₂ 코팅에 의한 거친 고굴절률 표면의 시너지 효과를 통해 근적외선 산란 특성을 극대화할 수 있다. 본 연구의 코어-셸 타입의 고굴절 하이브리드 실리카의 합성 방법은 간단하고 경제적이며, 용매 분산 상에서 간단한 물리적 교반을 통해 마이크로 크기의 다공성 실리카 표면에 나노 크기의 TiO₂를 결합시켜 제조하였다. Figure 1은 코어-셸 타입의 고굴절 다공성 하이브리드 실리카 입자의 합성 모식도와 썬크림 제형에 적용시 근적외선을 산란하는 모식도를 나타낸 것이다.

실 험

시약 및 재료. 고굴절 하이브리드 실리카 입자의 코어로 사용되는 다공성 실리카(H-52)와 비교물질인 비다공성 실리카(L-51)는 코스맥스(성남, 대한민국)로부터 제공받았다. 또한 고굴절 하이브리드 실리카 입자의 셸로 사용되는 TiO₂ 나노입자는 21 nm(T20, Aeroxide P25)와 300 nm(T300, CR-50)로 크기가 다른 2가지 종류의 TiO₂를 코스맥스로부터 제공받아 사용하였다. pH 조절을 위해 사용된 hydrogen chloride (HCl, 36.5 wt%)와 0.1 M nitric acid solution(HNO₃)은 Duksan pure chemicals(안산, 대한민국)에서 구입하였고, acetic acid는 Sigma-Aldrich(서울, 대한민국)에서 구입하였다. 용액 분산법을 통한 하이브리드 실리카 제조를 위해 초순수(deionized water)가 사용되었다. 근적외선 차단 성능 평가를 위해 사용된 썬크림 제형은 코스맥스로부터 제공받았다.

고굴절 하이브리드 실리카 입자의 제조. 우선 21 nm의 TiO₂ 나노입자(Aeroxide P25) 1 g을 초순수 50 mL에 분산시킨 뒤, 0.1 M HNO₃ 1 mL와 acetic acid 10 mL를 투입하여 10분간 초음파 처리를 하였다. 이후 HCl을 첨가하여 pH를 2로 조절한 뒤 다공성 실리카 입자(H-52) 2.3 g을 첨가 후 300 rpm으로 30분 교반시키고 다시 초음파 처리를 30분간 진행하였다. 이후 24시간 동안 유지 후 생성된 백색 용액을 4000 rpm에서 15분간 3회 초순수로 세척하여 정제하였으며, 여과지로 생성물을 여과 후 진공 오븐에서 60 °C로 건조하였다. 마지막으로 450 °C에서 3시간 동안 공기 조건하에서 하소(calcination)하여 코어-셸 타입의 고굴절 다공성 하이브리드 실리카를 제조하였다. 300 nm TiO₂ 나노입자(CR-50)와 비다공성 실리카(L-51)에 대해서도 동일한 방법을 적용하여 구조가 다른 4가지의 하이브리드 실리카 입자를 얻었으며,¹⁴ 그 특성을 Table 1에 나타내었다.

고굴절 하이브리드 실리카 입자의 특성 평가. 합성된 구조가 다른 4가지 하이브리드 실리카 입자의 화학적 구조를 분석하기 위해 적외선 분광법(Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR; Jasco, FTIR-460 plus, 일본)을 사용하였

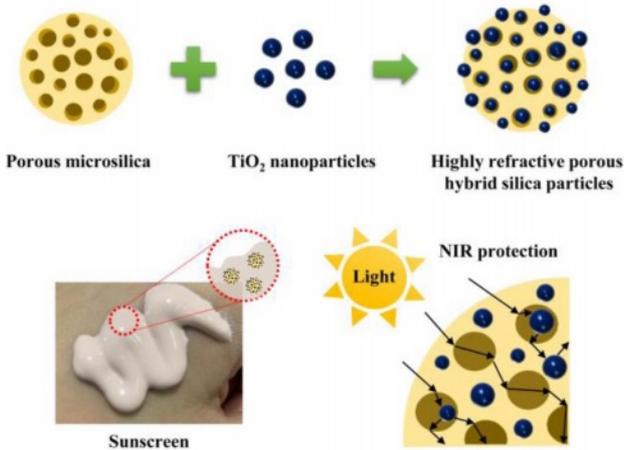


Figure 1. Preparation of highly refractive porous hybrid silica particles and schematic of NIR protection in the sunscreen containing the hybrid particles.

Table 1. Characteristics of Hybrid Silica Particles

Name	Core material (Silica)	Shell material (TiO ₂)
H20	Porous (H-52)	21 nm (T20)
H300	Porous (H-52)	300 nm (T300)
L20	Non-porous (L-51)	21 nm (T20)
L300	Non-porous (L-51)	300 nm (T300)

다. 전계방사형 주사 전자 현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM; Hitachi, SU-70, 일본) 장비를 사용하여 각 입자의 표면 형태를 분석하였고, 15 kV의 가속기 전압을 갖는 에너지 분산 X선 분광법(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS; Bruker, XFlash 6130, 독일) 장치를 이용하여 입자 내 구성원소를 분석하였다. 합성된 고굴절 하이브리드 실리카 입자들의 근적외선 차단 성능을 분석하기 위해 접촉 probe가 장착된 가시광선 및 근적외선 분광기(visible-near-infrared spectrophotometer; Malvern Panalytical, ASD LabSpec 4, 영국)를 이용하여 근적외선 영역에서 각 입자들의 확산 반사율을 측정하였다. 입자 8 mg을 가로세로 2 cm의 면적으로 검정판에 도포한 후 근적외선 반사율을 측정하였다.¹⁵

결과 및 토론

고굴절 하이브리드 실리카 입자의 표면 분석. 용액 분산법을 이용해 합성한 코어-셸 타입의 하이브리드 실리카 입자의 크기와 표면 형태 변화를 확인하기 위해 전계방사형 주사 전자 현미경 분석을 수행하였다. Figure 2(a)는 직경이 각각 20 nm(T20)와 300 nm(T300)인 순수한 TiO₂ 나노입자, 비다공성 실리카 입자(L-51)와 다공성 실리카 입자(H-52)의 FE-SEM 이미지를 보여준다. T20과 T300의 TiO₂ 나노입자들은 입체에서 제시된 약 20 nm와 300 nm의 평균 입자 크기를 나타냈으며, L-51과 H-52의 실리카 입자는 3-8 μm 범위의 다소 넓은 입자 크기 분포를 갖는 구형의 입자 형태를 나타냈다. 특히 H-52 실리카 입자의 경우, 표면에서 나노미터 크기의 작은 기공들이 관찰되어 다공성 표면 구조를 가지고 있음을 확인하였다. Figure 2(b)는 두 종류의 비다공성 또는 다공성 실리카 입자 표면에 20 nm와 300 nm 크기의 TiO₂ 나노입자를 각각 도입한 하이브리드 실리카 입자의 FE-SEM 이미지를 보여준다. 비다공성 실리카 입자(L-51)의 표면에 약 20 nm 크기의 TiO₂ 나노입자(T20)가 코팅된 하이브리드 입자(L20)와 300 nm 크기의 TiO₂가 코팅된 입자(L300), 다공성 실리카 입자(H-52)의 표면에 T20이 코팅된 입자(H20)와 T300이 코팅된 입자(H300)의 경우 모두에서 코어-셸 타입의 구형의 하이브리드 구조가 확인되었다. 그리고 순수한 실리카 입자와 유사하게 합성 후 4종류의 하이브리드 실리카 입

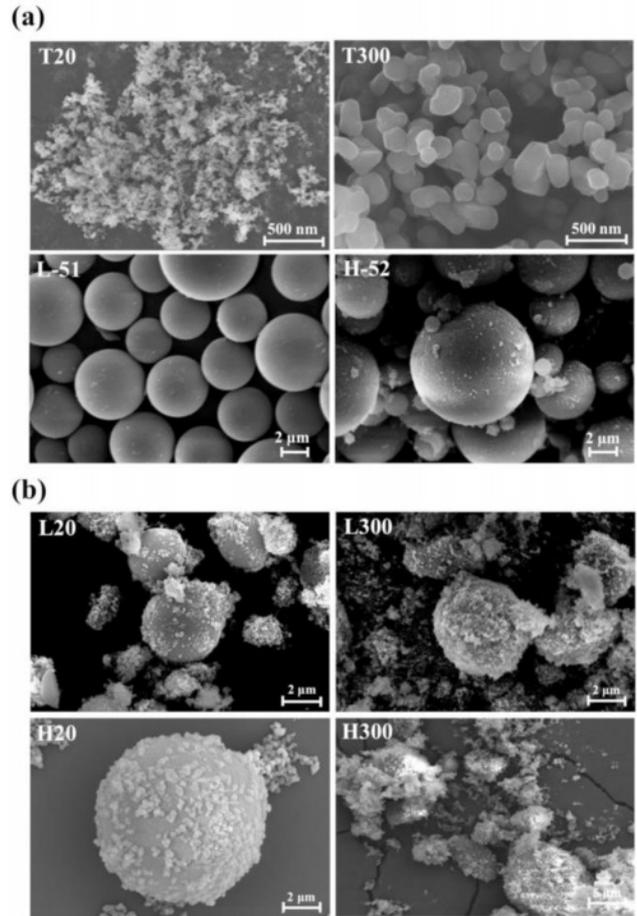


Figure 2. FE-SEM images of (a) pure TiO₂ or silica particles; (b) the synthesized hybrid silica particles.

자들 모두 평균적으로 약 5 μm의 입자 직경을 보였으며, 하이브리드 입자의 코어로 사용되는 L-51과 H-52 실리카 입자의 넓은 입도 크기 분포로 인해 합성된 하이브리드 실리카 입자들의 크기 또한 균일하지 않았다. 또한 TiO₂ 나노입자 코팅 후에도 대부분의 실리카 입자들은 구형을 유지한 것을 확인하였으며, 실리카 입자의 표면에 TiO₂ 나노입자가 섬 형태로 형성된 것을 확인하였다. 이는 산 조건에서 양전하를 띠는 Ti의 표면과 음전하를 띠는 실리카 표면의 정전기적 결합이 성공적으로 이루어져 코어-셸 타입의 섬 형태의 하이브리드 구조가 형성됨을 시사하였다.¹⁶

비다공성 또는 다공성 실리카 입자의 표면에 TiO₂ 나노입자를 코팅한 후 코어-셸 타입의 하이브리드 실리카 입자의 구성원소를 확인하기 위해 에너지 분산 X선 분광법 분석을 수행하였다. Figure 3(a)와 3(b)는 각각 20 nm와 300 nm 크기의 TiO₂ 나노입자를 비다공성 실리카 입자 표면에 코팅한 하이브리드 실리카의 EDS 이미지를 보여준다. Si는 하이브리드 입자의 코어인 실리카의 원소이며, Ti는 하이브리드 입자의 셸인 이산화 티타늄의 원소이며, O는 코어와 셸 모두에서

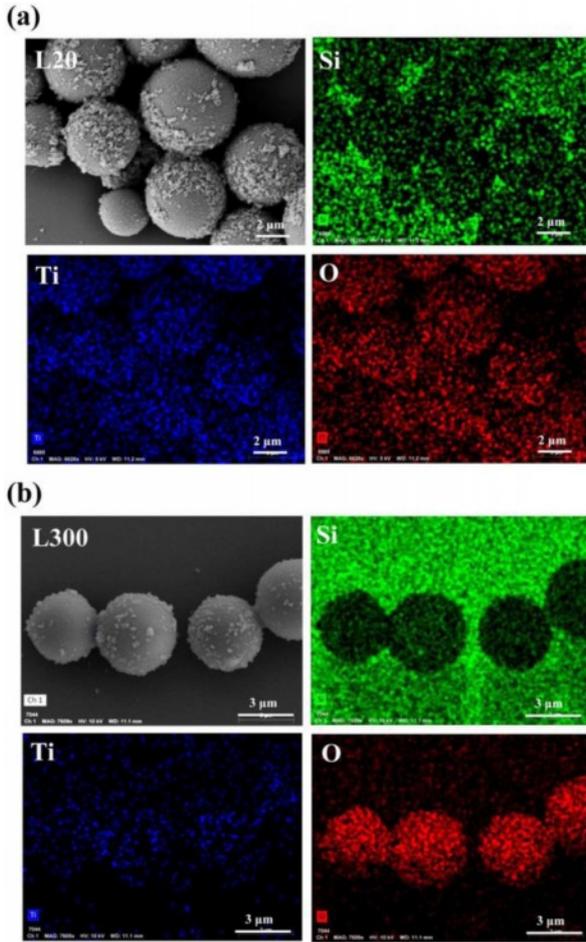


Figure 3. EDS images of (a) L20; (b) L300 hybrid particles.

관찰되는 공통 원소이다. L20과 L300 입자 모두 FE-SEM 이미지의 입자 형태와 유사한 Ti 원소와 O 원소의 매핑(mapping)을 나타냈으며, Si 원소의 매핑 형태의 경우 FE-SEM 이미지상 입자 형태의 역상으로 나타났다. 이는 TiO₂ 나노입자가 코어로 사용되는 실리카 입자 표면에 안정적으로 결합되어 있고 그 분포가 입자 표면에 집중되어 있음을 의미하였다. 특히 EDS 분석 시 하이브리드 실리카 입자들은 실리콘 웨이퍼 위에 도포되었기 때문에 모든 샘플의 배경에서 Si 원소가 다수 검출되었고, TiO₂ 나노입자로 표면이 개질된 하이브리드 실리카의 경우 가리움 효과로 인해 상대적으로 Si 원소의 검출비가 낮은 것으로 나타났다. 이러한 EDS 결과들은 실리카 코어와 TiO₂ 셸의 Si, Ti, O 원소만으로 구성된 합리적인 원소 조성을 보여주며, TiO₂ 나노입자가 비다공성 실리카 코어에 성공적으로 코팅되어 코어-셸 타입의 하이브리드 구조를 형성함을 보여주었다. Figure 4(a)와 4(b)는 각각 20 nm와 300 nm 크기의 TiO₂ 나노입자를 다공성 실리카 입자 표면에 도입한 하이브리드 실리카의 EDS 이미지를 보여주며, Figure 3의 결과와 유사하게 구형의 입자 형태에서 Ti

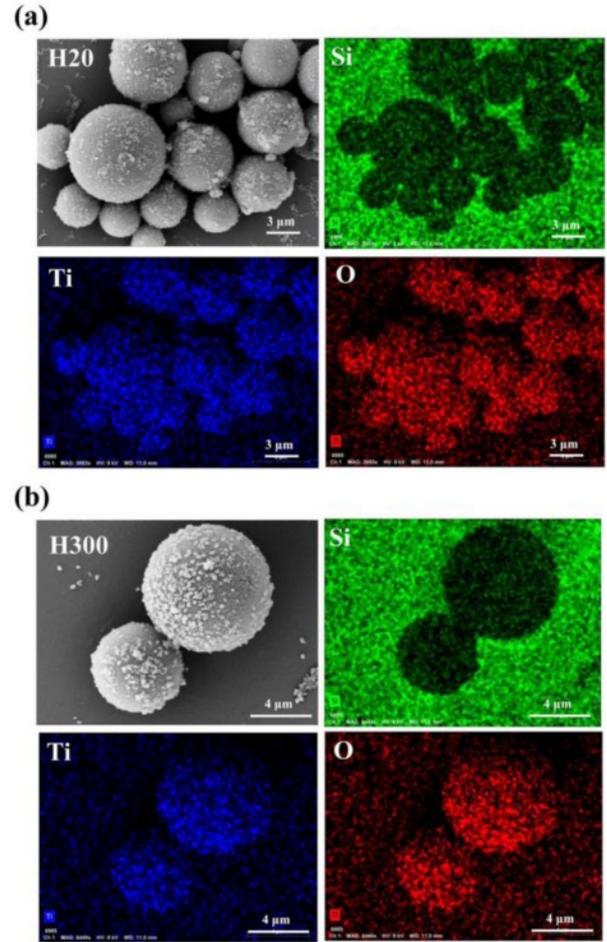


Figure 4. EDS images of (a) H20; (b) H300 hybrid particles.

와 O 원소가 검출되었으며 입자 형태의 역상으로 Si 원소가 검출되었다. 이는 다공성 실리카 입자 표면에 구형 형태로 TiO₂ 나노입자가 성공적으로 코팅됨을 의미하며 코어-셸 구조가 안정적으로 형성됨을 의미하였다.

고굴절 하이브리드 실리카 입자의 구조 분석. 합성된 구조가 다른 4가지 코어-셸 형태의 하이브리드 실리카 입자들의 화학적 구조를 분석하기 위해 적외선 분광법 분석을 수행하였다. Figure 5(a)는 합성에 사용된 직경이 다른 순수한 TiO₂ 나노입자들(T20와 T300)과 실리카 입자들(L-51과 H-52)의 FTIR 스펙트럼을 보여준다. L-51과 H-52 실리카 입자들의 스펙트럼에서 공통적으로 약 1100 cm⁻¹의 파수에서 SiO₂의 특징적인 피크가 관찰되었으며, 이는 실리카 입자 내부에 존재하는 Si-O-Si 결합의 특징적인 신축 진동에 해당하였다.¹⁷ T20과 T300 이산화 티타늄 입자들의 스펙트럼에서도 공통적으로 약 600 cm⁻¹의 파수 근처에서 TiO₂의 특징적인 피크가 관찰되었으며, 이는 TiO₂의 Ti-O-Ti 결합의 스트레칭 진동에 기인한 피크였다.¹⁸ 용액 분산법을 이용해 합성한 코어-셸 형태의 하이브리드 실리카 입자의 경우, 입자 코어와 표면에 SiO₂

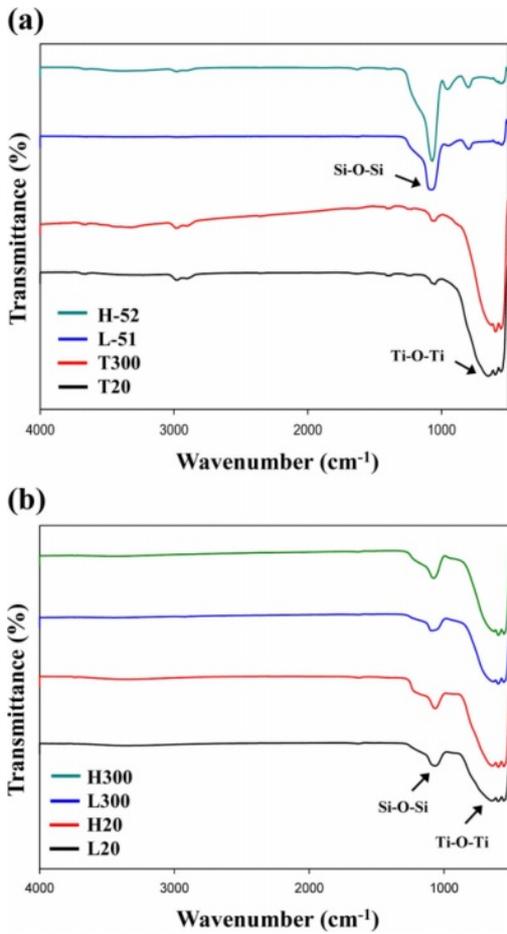


Figure 5. FTIR spectra of (a) pure TiO₂ or silica particles; (b) the synthesized hybrid silica particles.

와 TiO₂가 각각 존재하기 때문에 Figure 5(b)의 스펙트럼과 같이 입자 크기와 표면 기공 형태에 관계없이 약 1100 cm⁻¹와 600 cm⁻¹의 파수 근처에서 모두 Si-O-Si 결합과 Ti-O-Ti 결합의 특징적인 피크들이 관찰되었고, 이를 제외한 추가적인 피크는 검출되지 않았다. 이러한 결과는 간단한 물리적 용액 분산법을 통해 비다공성 또는 다공성 실리카 입자의 코어 표면에 TiO₂ 나노입자들이 효과적으로 셀층을 형성할 수 있음을 나타내며, 이로부터 고굴절 하이브리드 실리카 입자들이 성공적으로 합성됨을 확인하였다.

고굴절 하이브리드 실리카 입자의 근적외선 차단 성능. 합성된 코어-셀 형태의 고굴절 하이브리드 실리카 입자들의 근적외선 차단 성능을 확인하기 위해 가시광선 및 근적외선 분광기를 이용하여 근적외선 영역에서 각 입자들의 확산 반사율을 측정하였다. Figure 6은 760-1400 nm의 근적외선 영역에서 순수한 비다공성(L-51) 또는 다공성(H-52) 실리카 입자와 이를 포함하는 하이브리드 실리카 입자들(L20, H20, L300, H300)의 확산 반사율 스펙트럼을 보여준다. 또한 입자들의

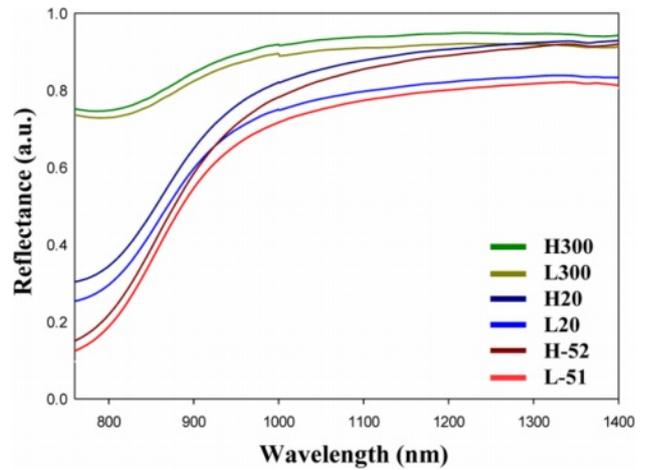


Figure 6. Near-infrared diffuse reflectance spectra of pure silica particles and the synthesized hybrid silica particles.

Table 2. Integrated Reflectance Values of Pure Silica and Hybrid Silica Particles

Name	L-51	H-52	L20	H20	L300	H300
Value	421.9	476.3	463.8	513.6	603.4	620.5

근적외선 차단 성능을 정량적으로 비교하기 위해 760-1400 nm의 근적외선 영역의 확산 반사율을 적분하여 그 값을 Table 2에 정리하였다. 먼저 실리카 표면의 다공성 구조에 따른 확산 반사율 영향을 확인하기 위해 비다공성 L-51과 다공성 H-52의 스펙트럼을 비교한 결과, 760-1400 nm의 전체 근적외선 영역에서 L-51보다 H-52의 확산 반사율이 더 높게 측정되었으며, 그 적분 면적의 경우 421.9의 L-51보다 476.3의 H-52 입자가 1.13배 우수한 근적외선 차단 성능을 보였다. 이는 H-52 실리카 입자 표면의 많은 기공으로 인해 비다공성 실리카보다 효과적으로 근적외선 산란을 유도하여 차단 성능을 개선하는 것으로 생각되었다.

하이브리드 실리카 입자 표면에 형성된 고굴절률 TiO₂ 나노입자의 영향을 확인하기 위해 순수한 H-52 실리카 입자와 20 nm의 TiO₂가 코팅된 H20 하이브리드 실리카의 스펙트럼을 비교한 결과, 760-1400 nm 전체 영역에서 H-52보다 H20의 근적외선 확산 반사율이 더 높게 나타났으며, 그 적분 면적 또한 476.3의 H-52보다 513.6의 H20 하이브리드 입자가 1.08배 높아 더 우수한 근적외선 차단 성능을 보임을 확인하였다. 이는 다공성 하이브리드 실리카의 표면에 형성된 수많은 고굴절률 TiO₂ 나노입자 돌기들로 인해 빛이 닿는 계면의 수가 증가되어 근적외선 산란 특성이 향상되는 것으로 생각되었다. 이러한 TiO₂ 나노입자의 영향은 비다공성 실리카(L-51)와 비다공성 하이브리드 실리카(L20)의 비교에서도 동일한 경향으로 나타났다.

실리카 표면에 코팅된 TiO₂의 입자 크기에 따른 확산 반사

을 영향을 확인하기 위해 20 nm와 300 nm의 TiO₂가 각각 코팅된 H20과 H300 하이브리드 실리카의 스펙트럼을 비교한 결과, 전체 근적외선 영역에서 H20보다 H300의 확산 반사율이 더 높게 측정되었으며, 특히 760-900 nm의 비교적 낮은 근적외선 파장 영역의 차단율이 높게 나타났다. 또한 근적외선 적분 면적의 경우, 513.6의 H20보다 620.5의 H300 입자가 1.21배 우수한 확산 반사율을 보였다. 이는 고굴절률 TiO₂의 입자 크기 증가에 따른 근적외선 산란 면적 증가로 인해 효과적으로 근적외선을 차단하는 것으로 생각되며, 특히 비교적 낮은 파장대의 근적외선 차단율에 큰 TiO₂ 나노입자들이 효과적으로 작용함을 알 수 있었다. 이러한 근적외선 차단효과에 대한 TiO₂의 입자 크기 영향은 비다공성 하이브리드 실리카(L20과 L300)에서도 유사하게 나타났다.

Figure 6과 Table 2의 결과를 통해 합성된 구조가 다른 4가지 코어-셸 형태의 하이브리드 실리카 입자들의 근적외선 확산 반사율을 비교하였을 때, 다공성 실리카 입자(H-52)를 코어로 갖고 크기가 큰 TiO₂(T300)를 셸로 갖는 다공성 고굴절 하이브리드 입자(H300)가 가장 우수한 근적외선 차단 특성을 나타냄을 실험적으로 확인할 수 있었다. 또한 실리카 표면의 다공성 구조 유무보다 셸로 코팅된 TiO₂의 크기 차이가 근적외선 차단 특성에 더 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었고, 이는 기공에 의한 빛 산란 효과보다 TiO₂에 의한 고굴절 효과가 NIR을 차단하는데 더 큰 역할을 한다는 것을 알 수 있었다. 확산 반사율의 적분 수치로 비교했을 때, 가장 효과가 뛰어난 H300은 L-51에 비해 1.47배 우수한 근적외선 차단 성능을 나타냈으며, 이러한 극대화된 근적외선 산란 특성은 코어-셸 입자간 굴절률 차이, 다공성 표면 구조, 크기가 큰 TiO₂ 코팅에 의한 고굴절률 표면의 시너지 효과에 기인한 것으로 생각되었다.

최종적으로 가장 성능이 우수한 H300 고굴절 다공성 하이브리드 실리카 입자를 썬크림 제형에 적용하여 근적외선 차단 성능을 평가하였다. 썬크림 제형에 H300 입자를 3, 10 wt% 적용 후 근적외선 확산 반사율을 측정하여 순수한 썬크림 제형과 비교 분석하였다. Figure 7에 순수한 썬크림 제형과 H300 입자가 첨가된 썬크림 제형의 확산 반사율 스펙트럼을 나타내었다. H300 입자의 함량이 높아질수록 전체 근적외선 영역에서 썬크림 제형의 확산 반사율이 증가됨을 확인할 수 있었다. 썬크림 제형의 근적외선 차단 지수(protection factor of infrared rays, PFI)는 스펙트럼으로부터 근적외선 파장대의 확산 반사율 적분값을 구한 후 아래 식을 이용하여 계산되었다.¹⁹

$$PFI = \frac{\int_{760\text{ nm}}^{1400\text{ nm}} \text{Reflectance}(\text{sample})d\lambda - \int_{760\text{ nm}}^{1400\text{ nm}} \text{Reflectance}(\text{control})d\lambda}{\int_{760\text{ nm}}^{1400\text{ nm}} \text{Reflectance}(\text{control})d\lambda} \times 100 \quad (1)$$

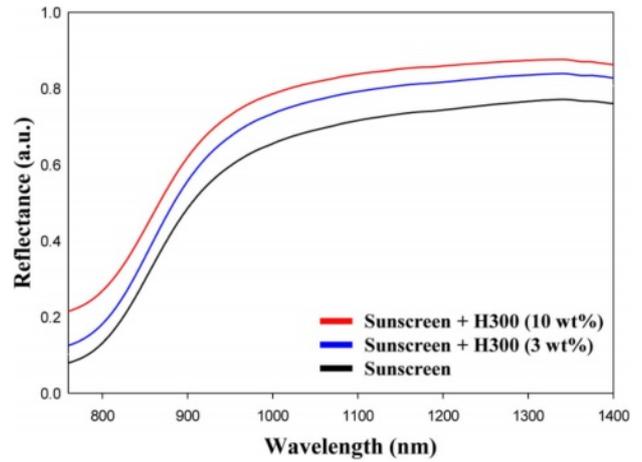


Figure 7. Near-infrared diffuse reflectance spectra of the sunscreens depending on the concentration of H300.

Table 3. Near-infrared Protection Factors of the Sunscreens Containing Hybrid Silica Particle (H300)

Content of H300	Integrated values	PFI	PI
0 wt%	391.6	-	-
3 wt%	439.1	12.1	PI+++
10 wt%	478.1	22.1	PI++++

이 식에서 control과 sample은 순수한 썬크림 제형과 H300이 첨가된 썬크림 제형을 각각 나타낸다. Table 3에 H300 함량에 따른 썬크림 제형의 근적외선 반사 적분값과 PFI 수치를 나타내었다. H300 함량이 3에서 10 wt%로 증가함에 따라 PFI 수치는 12.1에서 22.1로 크게 증가되었고, 근적외선 차단능력을 등급화한 protection grade of infrared rays(PI) 등급은 PI+++ (10 이상 20 미만)에서 최고 등급인 PI++++ (20 이상)로 매우 우수한 등급으로 개선되었다.¹⁹ 따라서 합성된 코어-셸 타입의 고굴절 다공성 하이브리드 실리카 입자는 기존 썬크림 제형에 적용되어 자외선 차단과 함께 근적외선의 파장도 차단할 수 있음을 확인하였다.

결론

본 연구에서는 다공성 실리카 입자 표면에 크기가 다른 TiO₂ 나노입자를 썬 형태로 코팅하여 TiO₂의 응집 현상을 개선하고 TiO₂의 고굴절 효과와 실리카의 다공성 하이브리드 구조로 인한 다중 광산란 효과로 높은 근적외선 차단 특성을 가진 코어-셸 형태의 고굴절 다공성 하이브리드 실리카 입자를 제조하였다. 고굴절 하이브리드 실리카는 분산제가 사용

되지 않는 간단한 용액 분산법을 통해 다공성 실리카 입자의 표면에 TiO_2 나노입자를 도입하여 코어-셸 구조로 합성하였다. 주사 전자 현미경, 에너지 분산 X선 분광법, 적외선 분광법을 통해 고굴절 다공성 하이브리드 실리카의 구조를 분석하였으며, 근적외선 반사율 측정을 통해 하이브리드 입자의 근적외선 차단효율을 확인하였다. 다공성 표면구조를 갖는 실리카 입자를 코어로 사용하고, 크기가 큰 300 nm의 TiO_2 나노입자를 셸로 갖는 H300 하이브리드 입자가 가장 우수한 근적외선 차단 성능을 나타냈으며, 이 입자를 실제 썬크림 제형에 10 wt%로 적용했을 때 적외선 차단 지수인 PFI가 20 이상으로 최고 적외선 차단 등급인 PI++++를 확보할 수 있음을 확인하였다. 본 연구에서 개발된 고굴절 다공성 하이브리드 입자는 피부에 유해한 자외선을 차단하는 동시에 근적외선도 차단할 수 있기 때문에 기능성 화장품 소재로 널리 사용될 수 있을 것이다.

감사의 글: 이 논문은 코스맥스(주) 지원에 의한 연구임. 또한 이 논문은 2022년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(P0012770, 2022년 산업혁신인재성장지원사업). 또한 이 논문은 2018년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2018R1A5A1024127).

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

참 고 문 헌

1. Ichihashi, M.; Ueda, M.; Budiayanto, A.; Bitto, T.; Oka, M.; Fukunaga, M.; Tsuru, K.; Horikawa, T. UV-induced Skin Damage. *Toxicology* **2003**, 189, 21-39.
2. McDaniel, D.; Farris, P.; Valacchi, G. Atmospheric Skin Aging-Contributors and Inhibitors. *J. Cosmet. Dermatol.* **2018**, 17, 124-137.
3. Brash, D. E.; Rudolph, J. A.; Simon, J. A.; Lin, A.; McKenna, G. J.; Baden, H. P.; Halperin, A. J.; Ponten, J. A Role for Sunlight in Skin Cancer: UV-induced p53 Mutations in Squamous Cell Carcinoma. *PANS* **1991**, 88, 10124-10128.
4. Taylor, H. R.; West, S. K.; Rosenthal, F. S.; Munoz, B.; Newland, H. S.; Emmett, E. A. Corneal Changes Associated with Chronic UV Irradiation. *Arch. Ophthalmol.* **1989**, 107, 1481-1484.
5. Cho, S.; Shin, M. H.; Kim, Y. K.; Seo, J.; Lee, Y. M.; Park, C.; Chung, J. H. Effects of Infrared Radiation and Heat on Human Skin Aging in vivo. *J. Investig. Dermatol. Symp. Proc.* **2009**, 14, 15-19.
6. Scott, J. A. The Computation of Temperature Rises in the Human Eye Induced by Infrared Radiation. *Phys. Med. Biol.* **1988**, 33, 243.
7. Becheri, A.; Dürr, M.; Nostro, P. L.; Baglioni, P. Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles: Application to Textiles as UV-absorbers. *J. Nanoparticle Res.* **2008**, 10, 679-689.
8. Riva, A.; Algaba, I. M.; Pepió, M. Action of a Finishing Product in the Improvement of the Ultraviolet Protection Provided by Cotton Fabrics. Modelisation of the Effect. *Cellulose* **2006**, 13, 697-704.
9. Kani, T.; Tamonoki, M.; Suzuki, T.; Tsukada, M.; Kamiya, H. Influence of Surface-adhered Nanoparticles and Nanoporous Structure on Particle-Particle Interaction of Silica. *Powder Technol.* **2007**, 176, 99-107.
10. Malinka, A. V. Light Scattering in Porous Materials: Geometrical Optics and Stereological Approach. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **2014**, 141, 14-23.
11. Zhu, C. K.; Kwon, H. J.; Ahn, S. R. The Optical Characteristics of Titanium Dioxide and UV-block Effect. *Asian J. Beauty Cosmetol.* **2011**, 9, 1-8.
12. Gil, H. S.; Rhee, S. W. Synthesis and Infrared Light Reflecting Characteristics of TiO_2 /Mica Hybrid Composites. *Appl. Chem. Eng.* **2016**, 27, 16-20.
13. Park, O. K.; Kang, Y. S. Preparation and Characterization of Silica-coated TiO_2 Nanoparticle. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **2005**, 257, 261-265.
14. Wahyuni, S.; Kunarti, E. S.; Swasono, R. T.; Kartini, I. Study on the Properties and Photoactivity of TiO_2 (Nanorod)- SiO_2 Synthesized by Sonication Technique. *Oriental J. Chem.* **2017**, 33, 249-257.
15. Kim, S. J.; Lee, J. B.; Park, C. H.; Kim, Y. J.; Yoo, K. J.; Park, M. S.; Cho, E. C.; Kim, S. U.; Kim, M. G.; Han, N. R. Cosmetic Composition Containing Organic-Inorganic Composite Particles for Blocking Near Infrared Rays. US Patent 10,806,684 B2, 2020.
16. Sirimahachai, U.; Ndiege, N.; Chandrasekharan, R.; Wongnawa, S.; Shannon, M. A. Nanosized TiO_2 Particles Decorated on SiO_2 Spheres ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$): Synthesis and Photocatalytic Activities. *J. Sol Gel Sci. Technol.* **2010**, 56, 53-60.
17. Muratov, D. S.; Kuznetsov, D. V.; Il'Inykh, I. A.; Burmistrov, I. N.; Mazov, I. N. Thermal Conductivity of Polypropylene Composites Filled with Silane-modified Hexagonal BN. *Compos. Sci. Technol.* **2015**, 111, 40-43.
18. Aqeel, M.; Anjum, S.; Imran, M.; Ikram, M.; Majeed, H.; Naz, M.; Ali, S.; Ahmad, M. (TiO_2 @RGO(Reduced Graphene Oxide) Doped Nanoparticles Demonstrated Improved Photocatalytic Activity. *Mater. Res. Express* **2019**, 6, 086215.
19. Kim, S. J.; Lee, J. B.; Jang, J. H.; Song, D. H.; Kang, S. H.; Kim, Y. J.; Yoon, M. S.; Ryoo, H. C.; Yoo, K. J. Method for Evaluation of Near-Infrared Ray Blocking Effect. PCT/KR2016/000527, 2016.

출판자 공지사항: 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.