

피부 온도 조절을 위한 선스크린용 픽커링 구조 상전이 캡슐

박지윤[#] · 김연경[#] · 이현지 · 송치민 · 강성은 · 조용민[†] · 이주형[†]

명지대학교 화학공학과

(2023년 11월 22일 접수, 2024년 3월 5일 수정, 2024년 3월 6일 채택)

Pickering-type Phase Change Capsules for Skin-temperature-controllable Sunscreen Formulation

Jiyeon Park[#], Yeongyeong Kim[#], Hyunji Lee, Chimin Song, Seongeun Kang, Yongmin Cho[†], and Joohyung Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Myongji University, 116 Myongji-ro, Cheoin-gu, Yongin, Gyeonggi-do, 17058, Korea

(Received November 22, 2023; Revised March 5, 2024; Accepted March 6, 2024)

초록: 본 연구에서는 자외선 차단제(UVF)와 태양광의 상호작용의 결과로 발생하는 열을 잠열의 형태로 흡수하여 선스크린이 도포된 부위에 열적 관성을 부여할 수 있는 유기-무기 복합 조성물을 제조하였다. 구체적으로, 체온 근처(36-38 °C)에서 고체-액체 상전이를 일으키며 잠열을 흡수 및 방출할 수 있는 상전이물질(PCM) 아이코산(C₂₀H₄₂)을 미립화시켜 선스크린에 투입하였으며, 이 때 미립화된 PCM의 안정화를 위해 별도의 계면활성제를 사용하지 않고 UVF 나노입자들의 유체-유체 계면으로의 자기조립 현상을 이용하여 코어-셸 또는 픽커링 구조의 PCM-UVF 하이브리드 물질을 구현하였다. 생체 외 시험을 통해 제조된 하이브리드 물질이 일정 수준 이상의 자외선 차단 지수(SPF)를 가지면서도 태양광 조사 하 선스크린이 도포된 표면의 온도 상승을 유의미하게 지연시킬 수 있음을 확인하였다.

Abstract: In this study, an organic-inorganic hybrid material was produced, which was capable of absorbing heat generated from the interaction between UV filters (UVF) and sunlight in the form of latent heat to provide thermal inertia to the area where the sunscreen was applied. Specifically, eicosane (C₂₀H₄₂), a phase change material (PCM) that can absorb and release latent heat upon its solid-liquid phase transition near body temperature (36-38 °C) was finely particulated and added into sunscreen formulations; here, no external surfactants were used for stabilization of particulated PCM, but UVF nanoparticles were employed to produce PCM-UVF hybrids with core-shell or Pickering structure via their self-assembly to fluid-fluid interfaces. A series of *in vitro* tests were implemented to confirm that the produced hybrids could significantly delay temperature increases of the sunscreen-applied surfaces under solar irradiation while possessing reasonable sun protection factors (SPFs).

Keywords: sunscreen, phase change material, UV filters, Pickering emulsion, skin temperature.

서 론

선블록 또는 선크림으로도 알려진 선스크린은 태양광 자외선(UV) 일부를 흡수하거나 반사하여 기미, 잡티, 화상, 피부암 등으로부터 피부를 보호하는 데 도움을 줄 수 있는 제품이다. 무기물 및 유기물 기반 기존 선스크린의 UV 차단 효과는 오랜 기간 실험을 통해 검증되어 왔으며,^{1,2} 상용화된 제품들은 주로 자외선A 차단 등급(PA) 및 자외선B 차단 지수

(SPF)와 같은 자외선 차단 정도와 관련된 지표들을 바탕으로 분류되어 시장에서 판매되고 있다.

한편, 기존 선스크린 제품들에 대해 아직 상대적으로 널리 알려져 평가된 바가 적고, 개선의 노력이 이루어지지 않은 이슈 중 하나는 선스크린이 도포된 피부에서 느껴지는 열감이다. 몇 가지 상용 선스크린 제품들을 이용한 최근 연구에 따르면,³ 선스크린을 피부에 단순 도포한 경우에도 평균 0.68 °C(전완)~0.76 °C(얼굴)의 피부 온도 상승이 일어날 수 있으며, 이와 같은 온도 상승은 주변 온도 1 °C 증가 시 피지 분비량이 약 10% 증가할 수 있다는 기존 연구 결과에⁴ 비추어 볼 때 무시하지 못할 수준이다. 더욱이, 태양광이 조사되고 있는 야외 환경에서는 보다 큰 폭의 온도 상승이 예상되는데, 이는 선스크린의 주요 조성물 중 자외선 차단제(UV filter, UVF)들의

[#]J. Park and Y. Kim equally contributed to this work.

[†]To whom correspondence should be addressed.

yongmincho@mju.ac.kr, ORCID[®] 0000-0002-8361-9612

ljbro@mju.ac.kr, ORCID[®] 0000-0001-6007-1052

©2024 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

전자기복사선 흡수 및 비복사 이완(non-radiative relaxation) 과정 등을 통한 광열 전환(photothermal conversion) 효과와 관련성이 깊을 수 있다.⁵⁻⁷ 피부 온도의 상승은 단순히 사용자가 느끼는 열감 등 사용감 측면에서의 문제일 뿐만 아니라, 콜라겐 분해촉진 효소 증가에 따른 피부 탄력 저하, 주름 증가, 색소 침착 등 최근 이슈로 지적 받고 있는 열 노화 문제를⁸ 일으킨다는 점에서 장기적으로 반드시 개선이 필요한 부분이다. 그러나, 현재까지 선프스크린이 도포된 피부의 온도 조절은 운동 시 발생하는 땀의 증발에 의존하는 실정이며,^{9,10} 열 관리를 수행할 수 있는 기능성 물질을 선제적으로 선프스크린 포물레이션에 적용한 경우는 드물었다.

본 연구에서는 UVF와 태양광의 상호작용의 결과로 발생하는 열을 잠열(latent heat)의 형태로 흡수하여 선프스크린이 도포된 부위에 열적 관성을 부여, 태양광 조사 아래 해당 부위의 온도 상승을 유의미하게 지연시킬 수 있는 유무기 복합 조성물을 제조하고, 생체 외(in vitro) 시험을 통해 해당 조성물이 포함된 선프스크린의 온도 조절 능력을 평가해 보았다. 보다 구체적으로, 체온 근처(36-38 °C)에서 고체-액체 상전이를 일으키며 잠열을 흡수 및 방출할 수 있는 상전이 물질(phase change material, PCM)인 아이코산(eicosane, C₂₀H₄₂)을 미립화시켜 선프스크린에 투입하였으며, 이때 미립화된 C₂₀H₄₂의 안정화를 위해 별도의 계면활성제를 사용하지 않고 UVF인 이산화 티타늄(titanium dioxide, TiO₂) 나노입자들의 유체-유체 계면으로의 자기조립 현상을 이용해 코어-셸(core-shell) 또는 픽커링(Pickering)¹¹ 구조의 PCM-UVF 하이브리드 물질을 구현, 해당 물질이 온도 조절 기능 외 자외선 차단 기능을 함께 수행할 수 있도록 하였다.

실 험

시약 및 재료. PCM인 아이코산(eicosane, C₂₀H₄₂; 99%)은 Alfa Aesar(미국)에서 구입하였고, UVF인 루틸(rutile)형 이산화 티타늄(titanium dioxide, TiO₂; 100 nm; 99.9%)은 US Research Nanomaterials Inc.(미국)에서 구입하였다. 베이스크림 제조용 글리세린(glycerin, 99%), 스테아르산(stearic acid, 95%), 수산화칼륨(potassium hydroxide, 93%)은 각각 삼전순약공업(대한민국), 덕산약품공업(대한민국), 대정화금(대한민국)에서 구매하였다. 모든 시약은 구매 후 별도의 정제없이 사용하였으며, PCM-UVF 하이브리드 및 베이스크림의 제조 과정에 18.2 MΩ·cm의 탈이온수(Direct-Q, Millipore, 미국)가 사용되었다.

베이스크림 제조. 탈이온수 75 mL에 글리세린 10 mL 및 수산화칼륨 0.7 g을 투입하여 완전히 용해시킨 후, 85 °C에서 녹인 스테아르산 15 g에 해당 혼합물을 소량씩 가하며 교반시킨 후 천천히 식혀 베이스크림을 제조하였다.

PCM-UVF 하이브리드 제조. 코어-셸 구조의 PCM-UVF 하이브리드를 제조하기 위해 우선 문헌에 따라^{12,13} TiO₂ 나노

입자들의 유-수 계면으로의 자발적인 흡착에 의해 안정화된 수-중-유(C₂₀H₄₂) 타입의 픽커링 에멀전을 제조하였다. 구체적인 제조 방법으로, 먼저 UVF인 TiO₂ 1 g을 10 mL의 탈이온수에 투입 후 얼음 중탕에서 20 kHz의 프로브 초음파 분산기(HD 4200, Bandelin, 독일)를 이용하여 약 63 μm의 진폭으로 10분간 분산시켰다. 다음으로 해당 TiO₂ 수분산액에 60 °C에서 녹인 4 g의 용융 C₂₀H₄₂을 투입, 같은 온도에서 시료를 600 rpm으로 자석 교반시키며 추가적으로 2분 동안 프로브 초음파를 가하여 픽커링 에멀전을 제조하였다. 이후 해당 시료를 -84 °C에서 24시간 동결시킨 후 추가로 24시간 진공 건조하여 분말 형태의 PCM-UVF 하이브리드를 수득하였다. 최종적으로 얻은 하이브리드 물질의 형상 및 원소 분석은 에너지 분산형 분광기(energy dispersive spectroscopy, EDS)가 장착된 EM-30(COXEM, 대한민국) 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM)으로 수행하였다. 전자빔에 유도된 대전 현상에 의한 시료 이미지의 왜곡을 방지하기 위해 관찰 전 분말 형태의 하이브리드 시료는 카본 테이프 위에 미량 도포 후 Au로 약 180초 간 코팅 후 관찰을 진행하였다. 하이브리드 물질의 상전이 거동은 Q20(TA Instruments, 미국) 시차 주사 열량계(differential scanning calorimetry, DSC)를 이용하여 분석하였다. 분석은 N₂ 분위기에서 25-80 °C의 온도 범위 내 5 °C/min의 승온 및 냉각 속도로 진행하였다.

선프스크린 제조. 상기 제조한 베이스크림과 PCM-UVF 하이브리드 또는 UVF를 동일한 함량으로 혼합하여 모사 태양광 조사 시 온도 변화 비교를 위한 선프스크린 시료들을 제조하였다. 선프스크린 시료는 총 질량 10 g을 기준으로 베이스크림에 PCM-UVF 하이브리드 또는 UVF 분말을 중량비 10%, 20%, 30%가 되도록 적절하게 투입 및 볼텍스 믹서를 이용 충분한 시간 동안 혼합하여 제조하였다.

모사 태양광 조사에 의한 선프스크린 도포 표면 온도 변화 관찰. 상기 제조한 선프스크린 시료들이 도포된 표면에 모사 태양광을 일정 시간 조사하여 일어나는 온도 변화를 관찰하고자 하였다. Figure 1(a)에 나타낸 바와 같이 시료가 도포되는 기재(substrate)로는 평평한 슬라이드 글라스(Cat. No. 1000412; Marienfeld, 독일)를 사용하였으며, 해당 기재의 2.5 × 2.5 cm 너비에 상기 선프스크린 시료를 6.4 mg/cm² 씩 도포한 후 상온에서 10분간 건조시킨 후 실험을 진행하였다. 체온과 유사한 초기 표면 온도로부터의 온도 상승을 관찰하기 위해 시료가 도포된 슬라이드 글라스를 핫 플레이트 위에 올려놓고 약하게 가열하여 초기 온도를 약 35~36 °C로 조절된 상태에서 최소 5분 이상 대기하였으며, CX320 열화상 카메라(COX, 한국)를 이용하여 주변 온도(26 °C) 조건에서 표면 온도 변화 ΔT가 ±0.5 °C 이내로 안정화되었음을 확인한 후 시편 위에서 모사 태양광을 조사하였다(Figure 1(b)). 이 때, 광 조사를 위해 ASTM G-173-03에 따라 AM 1.5G 필터가 장착된 태양광 모사기(SciSun-300, Sciencetech Inc., 캐나다)를

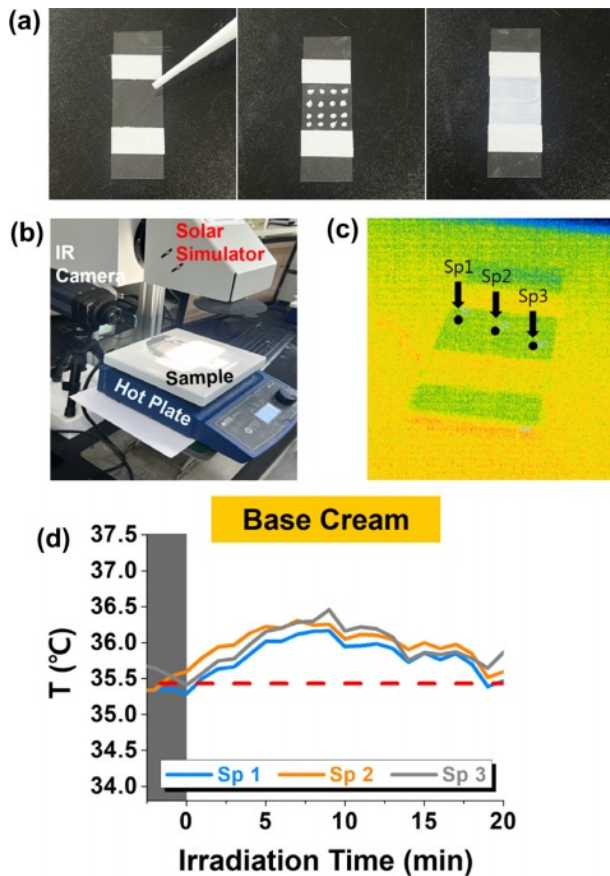


Figure 1. (a) Photographs of sample preparation; (b) Experimental setup for observing temperature variations of the samples under solar irradiation; (c) A representative sample image observed by IR camera. Sp stands for a sampling point; (d) Temperature of the base cream sample under simulated solar irradiation (1 SUN). The dark region indicates the initial temperature stabilization period, at the end of which (0 min) the solar simulator was turned on. The red dashed line indicates the average temperature when the solar irradiation began.

사용하였으며, 이를 통해 조사한 자외선-가시선-근적외선 파장 범위의 모사 태양광 아래 20분간 시편 표면의 온도 변화를 열화상 카메라로 측정하였다. 선스크린 조성 한 종류당 각각 2개의 독립적인 시편들에 대해 실험을 수행하였으며, 이 때, Figure 1(c)에 나타난 바와 같이 각 시편 당 서로 다른 3개의 샘플링 지점에서 온도를 측정, 각 샘플링 지점에서 수집된 분 (min) 당 약 3600개의 온도들의 평균값들을 시간의 함수로 나타냈다.

자외선 차단 지수(SPF) 측정. 몇 가지 선택된 선스크린 시료들에 대하여 생체 외(*in vitro*) 자외선 차단 지수(sun protection factor, SPF) 측정을 수행하였다. SPF 값은 ISO24443에 따라 일정한 거칠기가 있는 폴리메틸 메타크릴레이트(poly(methyl methacrylate), PMMA) 판에 각 시료를 1.3 mg/cm² 씩 도포

및 15분 동안 건조한 후 SPF-290S(A Dynasil company, 미국)를 이용하여 290-400 nm 사이의 파장에서 측정된 흡광도를 기준으로 소프트웨어 상에서 계산되었다. 이 때, 각 시편 당 5개의 서로 다른 위치에서 측정을 수행 및 시료 당 3개의 완전히 독립적인 시편들에 대해 얻은 평균값을 결과값으로 나타냈다.

결과 및 토론

체온 근처의 녹는점을 가지는 파라핀계 PCM인 C₂₀H₄₂와 UVF인 TiO₂가 결합된 PCM-UVF 하이브리드의 제조에 있어, 루틸형 TiO₂의 표면은 물과 액체 파라핀에 일정 수준의 젖음성(wettability)을 가지며,^{12,13} 이에 따라 녹는점 이상에서 용융된 C₂₀H₄₂와 물의 혼합물에 TiO₂ 나노 파우더를 단순 첨가하여 초음파 분산 시, Figure 2(a)에 도시한 바와 같이 TiO₂ 나노 입자들의 물-용융 C₂₀H₄₂의 계면으로의 자발적인 흡착을 통해 C₂₀H₄₂ 액적들이 생성되고, 이러한 액적들은 합일(coalescence)에 대한 안정성을 가질 수 있다. 이와 같이 비혼화성 액체-액체 계면에 흡착된 고체 입자들에 의해 안정화된 에멀전을 픽커링 에멀전이라고 하며,¹¹ 본 연구에서 제조한 에멀전은 용융 C₂₀H₄₂ 액적들이 물 연속상에 분산된 수-중-유 타입에 해당한다. 이렇게 제조된 수-중-유 픽커링 에멀전을

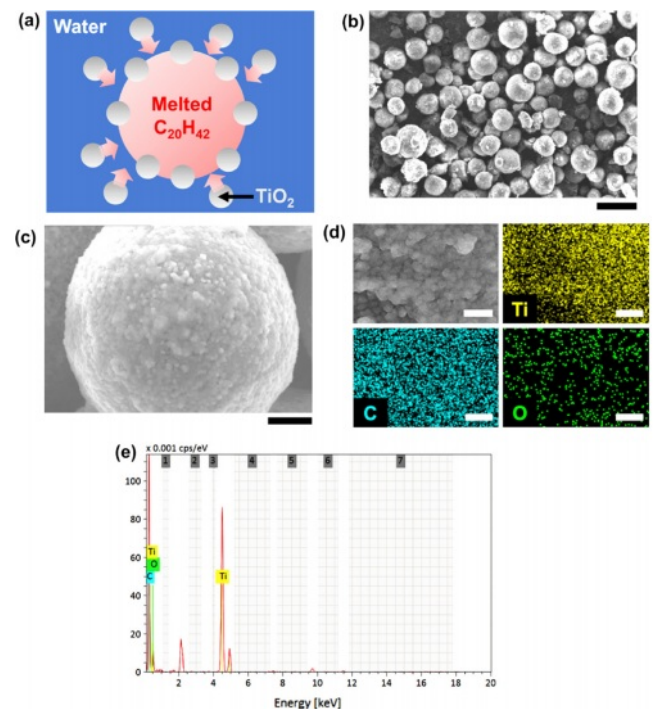


Figure 2. (a) Schematic of producing a PCM-UVF hybrid via Pickering emulsification. SEM images of PCM-UVF hybrids obtained at different magnifications; (b)×290 (scale bar: 100 μm); (c) ×3200 (scale bar: 10 μm). (d) EDS mapping and (e) spectrum for an arbitrary spot on the surface of an isolated PCM-UVF particle (scale bars: 2 μm).

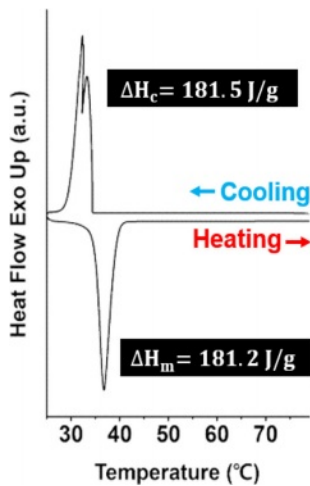


Figure 3. DSC heating and cooling curves for PCM-UVF hybrids.

동결건조 하여 수득한 PCM-UVF 분말 생성물의 대표 SEM 이미지가 Figure 2(b) 및 2(c)에 제시되어 있다. 높은 밀도로 흡착된 나노 크기 UVF로 인해 수십 마이크로미터 크기를 갖는 PCM 입자들은 거친 표면 구조를 나타냈고, 표면 위 UVF의 존재는 EDS를 통해 재확인했다(Figure 2(d) 및 2(e)).

Figure 3는 PCM-UVF에 대해 얻은 상온(25 °C)에서 80 °C 범위 내 DSC 곡선이다. 승온 시 체온과 유사하거나 이보다 약간 높은 온도(36-38 °C)에서 큰 흡열 피크가 나타남을 확인할 수 있었고, 해당 온도는 순수한 PCM의 고체-액체 상전이 온도¹³와 동일하여 이러한 흡열 과정이 하이브리드 물질 내 PCM의 용융에 의한 것임을 추측할 수 있다. 흡열 피크의 적분을 통해 계산된 잠열 흡수량(또는 용융 엔탈피 ΔH_m)은 181.2 J/g으로 순수한 벌크 PCM의 ΔH_m 인 ~240 J/g에 비해 낮으나, 이는 과량의 UVF의 존재에 의한 것으로 놀라운 일이 아니며, 여전히 고분자로 캡슐화된 상용 파라핀계 PCM 제품들과 유사하거나 이를 상회하는 수준의 높은 흡열 능력을 보유하고 있다고 할 수 있다. 또한, 냉각 시에는 35~30 °C 범위에서 PCM의 결정화 과정에 의해 흡수된 것과 거의 유사한 양(결정화 엔탈피 $\Delta H_c = 181.5$ J/g)의 잠열을 다시 방출해 낼 수 있음을 확인하였다. 이와 같이 상전이에 의해 많은 양의 잠열이 흡수 및 방출되는 동안에는 온도의 변화가 일어나지 않기 때문에, 결과적으로 PCM-UVF 하이브리드가 도포된 표면에는 열적 관성이 부여될 수 있을 것임을 예측해 볼 수 있다.

PCM-UVF 하이브리드의 온도조절 능력의 평가에 앞서 우선 베이스크림 및 UVF만을 각기 다른 함량(중량비로 10, 20, 30%)으로 포함한 크림들이 도포된 표면의 1 SUN(1 kW/m²) 강도 모사 태양광 아래 20분간 온도 변화를 측정하였으며 이를 각각 Figure 1(d) 및 4(a)-(c)에 나타냈다. 베이스 크림 (Figure 1(d))의 경우, 모사 태양광 조사 후 초기 10분간 온도

가 상승하다가 이후 주변으로의 열 확산에 의해 다시 온도가 감소하는 경향을 나타냈으며, Figure 1(c)에 표시한 3개 샘플링 지점(Sp)의 초기 온도 대비 모사 태양광 조사 20분 후 최종 온도 변화의 평균값은 $\Delta T = 0.21 \pm 0.25$ °C였다. 한편, UVF가 첨가된 샘플들의 경우(Figure 4(a)-(c)) 장시간 보다 지속적인 온도 상승을 나타냈다. 3개 샘플링 지점의 시간 별 온도 변화 평균값(Figure 5(a)-(c) 및 Table 1)을 비교해보면, UVF 함량 10, 20, 30%일 때 20분 후 최종 ΔT 는 각각 0.48 ± 0.17 , 0.80 ± 0.14 , 0.85 ± 0.25 °C로 UVF의 함량이 증가함에 따라 모사 태양광 아래 화장품 시료의 온도는 태양광 미조사 시 온도 변화의 오차 범위($\Delta T \leq \pm 0.5$ °C)를 벗어나 뚜렷한 증가 추세를 나타냈다. 이러한 온도 상승은 서론에서 기술하였듯이 태양광을 모사한 넓은 파장 영역의 전자기복사선과 UVF 입자들의 상호작용 및 UVF의 비복사 이완 과정에 기인하는 것으로 추측해 볼 수 있다.

다음으로 PCM-UVF 하이브리드를 함유한 화장품 시료의 모사 태양광 아래 온도 변화를 측정해 보고자 하였다. Figure 4(d)-(f)는 PCM-UVF를 각기 다른 함량으로 포함한 시료들이 도포된 표면의 1 SUN 모사 태양광 하 20분간의 온도 변화 곡선을 나타내고 있는데, 동일 함량의 UVF를 함유한 시료들에 대한 곡선(Figure 4(a)-(c)) 대비 온도 상승이 유의미한 수

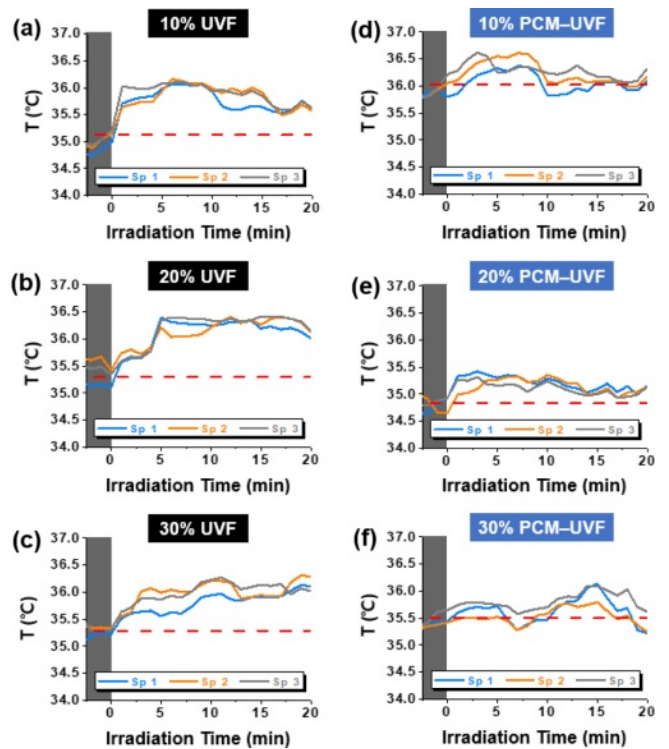


Figure 4. Temperature (T) of the sunscreen samples containing only UVF, with UVF contents of (a) 10%; (b) 20%; (c) 30%, and those containing PCM-UVF hybrid, with hybrid contents of (d) 10%; (e) 20%; (f) 30%, under simulated solar irradiation (1 SUN).

Table 1. Temperature Variations (ΔT) of the Sunscreen Samples with Various Formulations After Irradiating Simulated Sunlight for 20 min

Samples	Solar Intensity	$\Delta T@20$ min
Base Cream	1 SUN	0.21 ± 0.25
UVF 10%	1 SUN	0.48 ± 0.17
UVF 20%	1 SUN	0.80 ± 0.14
UVF 30%	1 SUN	0.85 ± 0.25
UVF 30%	2 SUN	1.90 ± 0.59
PCM-UVF 10%	1 SUN	0.18 ± 0.28
PCM-UVF 20%	1 SUN	0.31 ± 0.35
PCM-UVF 30%	1 SUN	-0.14 ± 0.28
PCM-UVF 30%	2 SUN	0.25 ± 0.09
PCM-UVF 30% + UVF 12%	1 SUN	0.25 ± 0.21

준으로 감소하였음을 알 수 있다. 이는 3개 샘플링 지점의 시간 별 온도 변화 평균값(Figure 5(a)-(c))을 비교함으로써 보다 분명하게 파악할 수 있는데, 구체적으로, 모사 태양광 20분 조사 후 PCM-UVF를 10, 20, 30% 함유한 시료의 최종 ΔT (Table 1)는 각각 0.18 ± 0.28 , 0.31 ± 0.35 , -0.14 ± 0.28 °C로 베이스 크림에 UVF만을 동일 함량으로 첨가한 시료 대비 평균 0.30 °C(62.5%), 0.30 °C(61.3%), 0.99 °C(116%) 만큼 온도 상승이 억제되었음을 확인할 수 있다. 특히 Figure 4(d)-(f)의 세 경우 중 가장 많은 UVF를 포함하는 Figure 4(f)에서 베이스 크림(Figure 1(d)) 보다도 온도 상승이 더디었다는 점은 놀라운데, 이는 해당 시료에 UVF 뿐만 아니라 가장 많은 양의 PCM이 포함되었기 때문일 것이며, UVF를 포함하는 화장품의 태양광 노출 시 온도 조절에 있어 PCM 성분의 효능을 잘 드러낸다.

보다 극한 조건에서의 온도 조절 효과를 확인하기 위해 동일한 함량(30%)의 UVF 및 PCM-UVF를 함유한 시료가 도포된 표면들을 앞선 실험보다 조사 강도가 두 배 높은 2 SUN 강도 모사 태양광 아래 비치하여 20분 동안의 온도 변화를 측정하였다. Figure 6(a) 및 Figure 7(a)(실선)에서 확인할 수 있는 바와 같이 UVF만을 함유한 시료의 경우 1 SUN 모사

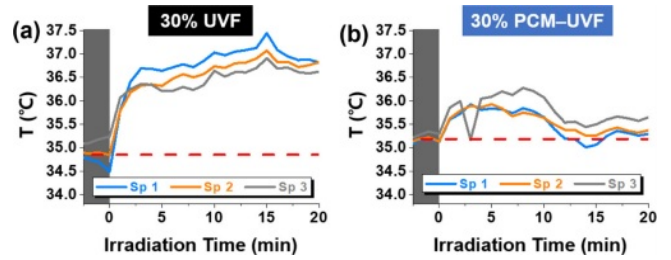


Figure 6. Temperature (T) of the sunscreen samples containing: (a) only UVF (30%); (b) PCM-UVF hybrid (30%) under 2 SUN irradiation.

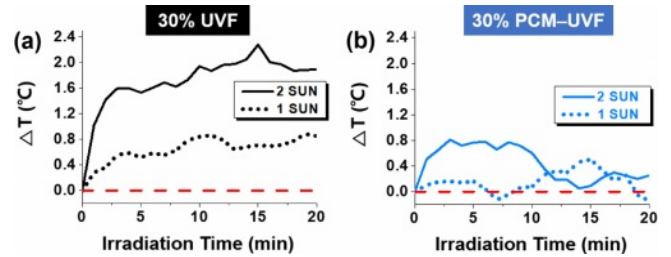


Figure 7. Comparison of the temperature variations (ΔT) of the sunscreen samples under 1 SUN (dashed lines) and 2 SUN (solid lines) irradiation: (a) only UVF (30%); (b) PCM-UVF hybrid (30%).

태양광 조사 시(Figure 4(c) 및 Figure 7(a) 점선) 대비 훨씬 더 빠르고 뚜렷한 온도 상승을 나타냈으며, 20분 후의 3개 샘플링 지점의 최종 평균 온도 변화 ΔT (Table 1)는 무려 1.90 ± 0.59 °C에 이르렀다. 한편, PCM-UVF를 함유한 시료의 경우(Figure 6(b) 및 Figure 7(b) 실선) 같은 시료에 1 SUN 모사 태양광을 조사했을 경우(Figure 4(f) 및 Figure 7(b) 점선) 대비 초기 온도가 비교적 가파르게 상승하였으나 이후 빠른 냉각(PCM의 흡열에 기인)을 통해 UVF만을 함유한 시료 대비 전체적으로 온도 상승이 크게 억제되는 결과를 확인할 수 있었다(Figure 8). 이에 따라 20분 후 3개 샘플링 지점 최종 평균 온도 변화 ΔT (Table 1)는 0.25 ± 0.09 °C에 그쳤으며, 이는 UVF만을 함유한 시료 대비 평균 1.65 °C(86.8%) 만큼의 큰 온도상승 억제 효과가 있었음을 가리킨다. 결론적으로 PCM-UVF 하이브리드는 2 SUN의 극한 조건에서도 도포된 표면의

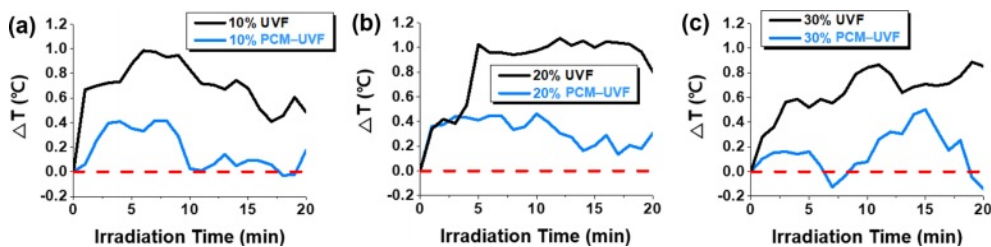


Figure 5. Temperature variations (ΔT) of the sunscreen samples containing only UVF (black) and PCM-UVF hybrid (blue) with various contents: (a) 10%; (b) 20%; (c) 30%, under simulated solar irradiation (1 SUN).

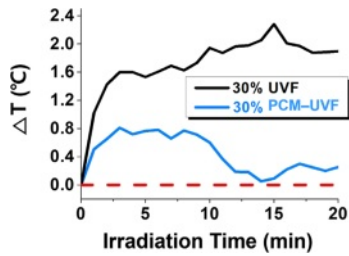


Figure 8. Comparison of the temperature variations (ΔT) of the sunscreen samples containing only UVF (30%, black) and PCM-UVF hybrid (30%, blue) under 2 SUN irradiation.

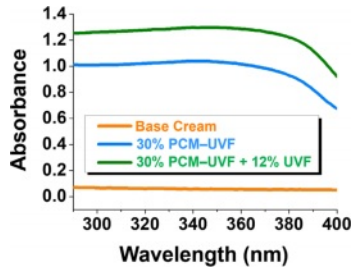


Figure 9. Absorbance of the base cream, sunscreen sample with PCM-UVF hybrid (30%), and that with PCM-UVF hybrid (30%) plus extra UVF (12%) in the UV region.

온도 상승을 효과적으로 조절할 수 있음을 확인할 수 있었다.

마지막으로 상기에서 평가한 PCM-UVF 하이브리드가 포함된 시료들 중 PCM 함유량이 가장 높은 시료(30% PCM-UVF)에 추가적으로 UVF를 첨가하여 원 시료 대비 UVF 함량이 3배 많은 시료를 제조하였다. 해당 실험의 목적은 일정 함량의 PCM-UVF 하이브리드 물질을 포함한 화장품에 별도로 UVF를 추가하는 방식으로 자외선 차단 지수(SPF)를 독립적으로 조절할 수 있는지 여부를 알아보기 위함이다. Figure 9는 베이스 크림, 30%의 PCM-UVF가 함유된 시료, 30%의 PCM-UVF 및 추가적으로 전체 시료 질량의 12%에 해당하는 UVF가 새로이 첨가된 시료의 자외선 영역(파장 290 nm-400 nm 범위) 흡광도 측정 결과이며, Table 2는 이로부터 계산된 SPF 값들을 나타낸다. 베이스 크림의 경우 자외선 차단 효과가 거의 없어 매우 낮은 SPF 값(1.16 ± 0.02)을 나타내는 반면, PCM-UVF가 포함된 시료의 경우 SPF 값이 10.27 ± 0.71 로 증가하였다. 여기에 UVF가 추가적으로 12% 첨가된 시료의

Table 2. Inferred SPF Values of the Base Cream, Sample with PCM-UVF Hybrid (30%), and that with PCM-UVF Hybrid (30%) and Extra UVF (12%)

Samples	SPF
Base cream	1.16 ± 0.02
PCM-UVF 30%	10.27 ± 0.71
PCM-UVF 30% + UVF 12%	18.69 ± 3.41

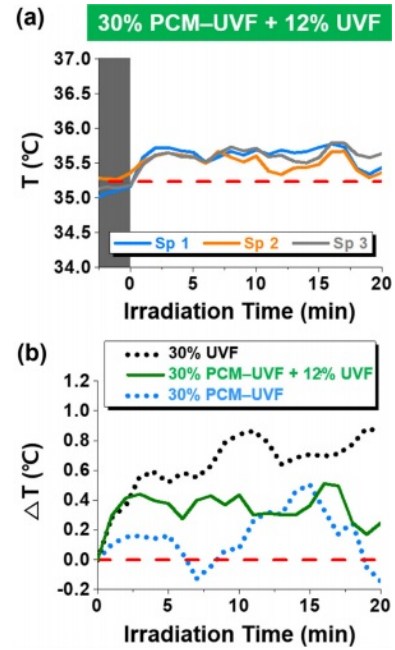


Figure 10. (a) Temperature (T) of the sunscreen sample with PCM-UVF hybrid (30%) and extra UVF (12%) under 1 SUN irradiation. (b) Comparison of the temperature variations (ΔT) of the sunscreen samples with only UVF (30%, black), PCM-UVF hybrid (30%, blue), and PCM-UVF hybrid (30%) plus extra UVF (12%) (green).

경우 보다 향상된 SPF 값(18.69 ± 3.41)을 가질 수 있음을 확인할 수 있었다. 한편, Figure 10(a)는 PCM-UVF(30%) 및 UVF(12%)를 모두 포함한 시료가 도포된 표면의 1 SUN 모사 태양광 하 20분간 온도 변화를 측정된 자료이다. 3개 샘플링 지점의 평균 시간별 온도 변화(Figure 10(b))를 보면, PCM-UVF(30%)만을 함유하고 있는 원 시료 대비 초반 온도 상승이 빠르게 진행되나, PCM-UVF 없이 UVF만을 유사한 함량(10%, Figure 4(a)의 결과로부터 재구성)으로 포함한 시료 대비 여전히 온도 상승이 크게 지연되고 있음을 알 수 있다. 20분 후 최종 ΔT (Table 1)은 0.25 ± 0.21 °C로 과량의 UVF를 포함하고 있음에도 Figure 1d에서 보인 바 있는 베이스 크림의 ΔT 와 유사하다는 점을 주목할 만하다. 이는 베이스 크림에 UVF와 PCM을 적절하게 배합함으로써 태양광 아래 베이스 크림과 유사한 정도의 온도를 유지하면서도 우수한 자외선 차단 능력을 갖는 화장품 조성물을 설계할 수 있음을 시사한다.

결론

본 연구에서는 체온 근처($36-38$ °C)에서 고체-액체 상전이를 일으키며 잠열을 흡수 및 방출할 수 있는 PCM($C_{20}H_{42}$)과 자외선 차단 능력을 가진 UVF(TiO_2)와의 유무기 복합 조성물

로 픽커링 구조를 갖는 PCM-UVF 하이브리드를 제조하여 이의 효능을 평가해 보았다. PCM-UVF 하이브리드 물질이 30% 함유된 선스크린 시료의 경우 10.27 ± 0.71 의 양호한 SPF 값(자외선 차단율 90.0% 이상)을 가지면서도 1 SUN 강도 모사 태양광을 20분 동안 조사 시 오직 -0.14 ± 0.28 °C의 낮은 최종 온도 변화를 나타냈으며, 이는 동일한 함량의 순수한 UVF만을 포함한 선스크린 시료에 대해 관찰된 온도 변화인 0.85 ± 0.25 °C와 비교하였을 때, 하이브리드 물질이 유의미한 수준의 온도 상승 억제 효과를 제공해 줄 수 있음을 가리킨다. 2 SUN 강도의 모사 태양광을 동일한 시간 동안 조사하였을 경우에는, UVF만을 포함한 선스크린 시료의 경우 1.90 ± 0.59 에 이르는 큰 폭의 온도 상승을 나타낸 반면, PCM-UVF 하이브리드 물질을 함유한 시료의 경우 온도 변화는 오직 0.25 ± 0.09 °C에 그쳤으며, 이는 극한 일사 환경에서 본 하이브리드 물질이 순수한 UVF 대비 더욱 높은 온도 조절 효과를 제공할 것임을 가리킨다. 마지막으로, 하이브리드 물질이 30% 함유된 선스크린에 추가적으로 12%의 UVF를 추가했을 경우, SPF를 18.69 ± 3.41 까지 향상(자외선 차단율 93.3% 이상) 시키면서도, 온도 상승을 여전히 낮은 수준으로 유지할 수 있음을 확인하였다. 결론적으로, 본 연구에서는 UVF와 하이브리드화 시킨 PCM이 모사 태양광 조사 아래 선스크린의 온도를 효과적으로 조절할 수 있음을 확인하였으며, 후속 연구에서 보다 높은 자외선 차단 능력을 갖도록 정밀하게 설계된 다양한 종류의 엔지니어드 UVF 종들과의 포물레이션을 통해 태양광 아래 낮은 온도 상승을 유지하면서도 더욱 높은 SPF 수치를 갖는 선스크린을 구현할 수 있기를 기대해본다.

감사의 글: 이 논문은 2023년도 정부재원(과학기술정보통신부 여대학원생 공학연구팀제 지원사업)으로 과학기술정보통신부와 한국여성과학기술인육성재단의 지원을 받아 연구되었습니다(WISET-2023-109). 또한 이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(RS-2023-00259994). 마지막으로 본 연구에 대해 유익한 토론을 해주신 코스맥스(주) 이준배 박사님 및 김수지 연구원님께 깊이 감사드립니다.

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

참 고 문 헌

1. Gasparro, F. P.; Nash, M. M. J. A Review of Sunscreen Safety and Efficacy. *Photochem. Photobiol.* **1998**, 68, 243-256.
2. Sander, M.; Sander, M.; Burbidge, T.; Beecker, J. The Efficacy and Safety of Sunscreen Use for the Prevention of Skin Cancer. *Can. Med. Assoc. J.* **2020**, 192, E1802-E1808.
3. Gonzalez-Bravo, A.; Montero-Vilchez, T.; Arias-Santiago S.; Buendia-Eisman, A. The Effect of Sunscreens on the Skin Barrier. *Life* **2022**, 12, 2083.
4. Narang, I.; Sardana, K.; Bajpai, R.; Garg, V. K. Seasonal Aggravation of Acne in Summers and the Effect of Temperature and Humidity in a Study in a Tropical Setting. *J. Cosmet. Dermatol.* **2019**, 18, 1098-1104.
5. Berger, T.; Diwald, O.; Knozinger, E.; Sterrer, M.; Yates, J. T. UV Induced Local Heating Effects in TiO₂ Nanocrystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1822-1826.
6. Lettieri, S.; Pavone, M.; Fioravanti, A.; Amato, L. S.; Maddalena, P. Charge Carrier Processes and Optical Properties in TiO₂ and TiO₂-Based Heterojunction Photocatalysts: A Review. *Materials* **2021**, 14, 1645.
7. Song, C.; Wang, Z.; Yin, Z.; Xiao, D.; Ma, D. Principles and Applications of Photothermal Catalysis. *Chem. Cat.* **2022**, 2, 52-83.
8. Seo, J. Y.; Chung J. H. Thermal Aging: A New Concept of Skin Aging. *J. Dermatol. Sci.* **2006**, 2, S13-S22.
9. Connolly, D. A.; Wilcox, A. R. The Effects of an Application of Suncream on Selected Physiological Variables During Exercise in the Heat. *J. Sports Med. Phys. Fitness* **2000**, 40, 35-40.
10. Ou-Yang, H.; Meyer, K.; House, T.; Grove, G. Sunscreen Formulations Do Not Interfere with Sweat Cooling During Exercise. *Int. J. Cosmet. Sci.* **2018**, 40, 87-92.
11. Chevalier, Y.; Bolzinger, M.-A. Emulsions Stabilized with Solid Nanoparticles: Pickering Emulsions. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng.* **2013**, 439, 23-34.
12. Kwak, C.; Park, H.; Kim, J. H.; Lim, S.; Yang, J.; Kim, J.; Kim, J.; Lee, J. H.; Lee, J. Surfactant-Free Fabrication of Phase Change Material Emulsions (PCMEs) Using Mineral Oxide Pickering Emulsifiers. *Korean J. Chem. Eng.* **2020**, 37, 736-741.
13. Kang, S.; Kim, W.; Song, C.; Hong, Y.; Kim, S.; Goh, M.; Chung, S. K.; Lee, J. Novel Latent Heat Storage Systems Based on Liquid Metal Matrices with Suspended Phase Change Material Microparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 15, 36781-36791.

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