

전구체 비율에 따른 실리카-폴리메틸실세스퀴옥세인(PMSQ) 복합분체의 형태 제어

최이건[†] · 최종민 · 김효중

코스맥스비티아이(주)

(2019년 10월 29일 접수, 2019년 12월 29일 수정, 2019년 12월 30일 채택)

Shape Control of Silica-Polymethylsilsesquioxane (PMSQ) Composites by Varying Ratios of Precursors

Yigun Choi[†], Jongmin Choi, and Hyojoong Kim

Cosmax BTI, Pangyo Innovalley E 902, 255, Pangyo-ro, Bundang-gu, Seongnam-si, Gyeonggi-do 13486, Korea
(Received October 29, 2019; Revised December 29, 2019; Accepted December 30, 2019)

요약: 실리카와 폴리메틸실세스퀴옥세인(polymethylsilsesquioxane, PMSQ)은 화장품 원료로 널리 쓰이는 실리콘 분체이다. 본 연구팀은 각각 실리카와 PMSQ의 전구체로서 테트라에톡시실란(tetraethoxysilane, TEOS)과 메틸트라이메톡시실란(methyltrimethoxysilane, MTMS)을 사용하여 졸-겔 법(sol-gel method)을 통해 실리카-PMSQ 복합분체를 합성하였다. 또한, 합성에 사용된 실란 단량체인 TEOS와 MTMS의 단순한 비율 조절만으로 복합분체의 형태 제어에 성공하였다. 실리카-PMSQ 복합분체는 구형, 라즈베리형, 도넛형, 총 3가지 형태를 띠었고, 공통적으로 사용감이 부드럽고 수분산에 용이하며 소프트 포커스 효과를 나타내었다. 복합분체의 형태에 따라서 사용감과 밀착력, 소프트 포커스 효과의 강도에 차이가 있었다. 라즈베리형 복합분체는 가장 강한 소프트 포커스 효과를 보였고, 도넛형 복합분체는 가장 강한 밀착력을 보였으며, 구형 복합분체는 가장 부드러운 사용감을 보였다. 본 연구 결과를 바탕으로, 실리카-PMSQ 복합분체를 원하는 형태로 간편하게 합성할 수 있을 것이다. 더 나아가, 목적에 맞는 복합분체를 선택하여 화장품에 적용할 수 있을 것이다.

Abstract: Silica and polymethylsilsesquioxane (PMSQ) are silicone powders widely used as cosmetics. We synthesized silica-PMSQ composites via sol-gel method using tetraethoxysilane (TEOS) and methyltrimethoxysilane (MTMS) as precursors of silica and PMSQ, respectively. Shape of the composites was controlled by varying the ratios of TEOS and MTMS, which were used as silane monomers. Silica-PMSQ composites showed three different shapes, which were sphere-shape, raspberry-shape, and donut-shape. All of them had soft touch, easy water dispersion, and soft focus effect in common. However, each shape showed some differences in sense of use, adhesion, and strength of the soft focus effect. Raspberry-shape composite had the strongest soft focus effect, donut-shape one had the strongest adhesion, and sphere-shape one had the best in softness. Thus, it is concluded that by varying the ratios of TEOS and MTMS silica-PMSQ composites could be easily synthesized into different shapes, providing various functions. This method can be applied to manufacture functional cosmetics.

Keywords: silica, polymethylsilsesquioxane, composite, morphology control, soft focus effect

[†] 주 저자 (e-mail: ygchoi@cosmax.com)
call: 031-8018-0141

1. 서 론

화장품은 오늘날 인간의 삶에 빼놓을 수 없을 만큼 중요한 소비재로 인식되고 있다. 화장품은 크게 기초화장품과 색조화장품으로 분류할 수 있는데, 색조화장품은 피부의 결점을 감추고 더 아름답게 표현하는 것을 주 목적으로 한다[1,2]. 따라서 사용감과 발색, 지속력, 밀착력 등이 핵심적인 요소인데, 저마다의 특징을 가진 원료들을 적절한 비율로 배합하여 화장품을 제조한다. 하지만 단순 배합만으로는 한계가 있기 때문에, 표면 개질(surface treatment), 코팅(coating), 복합분체(composite) 등의 다양한 분체 관련 기술 연구가 활발히 이루어지고 있다.

폴리메틸실세스퀴옥세인(polymethylsilsesquioxane, PMSQ)은 색조화장품에 자주 쓰이는 실리콘의 한 종류로, 실리콘 T-레진이라고도 한다. 사슬 구조의 표면에 메틸기를 보유하고 있기 때문에(Figure 1), 응집이 덜 되고 분산성이 뛰어나다[3]. 따라서 화장품에 적용했을 때, 사용감이 부드러우며 지속력이 높다는 장점이 있다. 또한 소프트 포커스 효과가 있어[4,5], 제형에 적용 시 주름이나 피부 결점을 흐려 보이게 할 수 있다. 하지만 메틸기의 영향으로 소수성을 띠기 때문에, 수분산 제형에서의 사용에는 제약이 있다. 메틸기가 없는 실리카의 경우, 표면이 하이드록시기로 구성되어 높은 친수성을 갖고 있다[6]. PMSQ와 실리카를 이용해 복합분체를 형성하면, PMSQ의 장점을 가져옴과 동시에 수분산에 훨씬 더 용이해지는 효과가 있다.

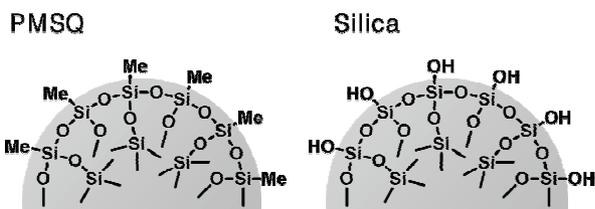


Figure 1. General structures of PMSQ and silica powder.

분체의 형태에 따라서도 특성을 달리할 수 있다. 예를 들면, 일반적으로 구상 분체는 피부 도포 시 잘 구르기 때문에 퍼짐성이 좋고 실키한 촉감을 가지며, 판상 분체는 겹겹이 쌓여있는 층이 퍼지기 때문에 매우 부드럽고 크림미한 촉감을 갖는다. 또한, 같은 구상이라도 다공성, 중공성, 혹은 반구형 등의 세부적 형태를 띌 수 있으며, 이에 따라 서로 다른 특성을 갖게 된다. PMSQ와 실리카는 기본

적으로 구상 분체에 속한다. 복합분체의 형태를 조절할 수 있다면, 각 형태에 따라 다른 특징을 갖게 할 수 있다고 생각하여 이를 시도하였다.

PMSQ와 실리카의 합성은 모두 졸-겔 법을 바탕으로 한 Stöber 공정을 기본으로 한다[7]. 이는 실란 단량체를 가수 분해 및 축합반응하여 분체를 수득하는 방법인데, PMSQ는 메틸트라이알콕시실란(methyltrialkoxysilane), 실리카는 테트라알콕시실란(tetraalkoxysilane)을 전구체로 한다. 그 중 메틸트라이메톡시실란(methyltrimethoxysilane, MTMS)과 테트라에톡시실란(tetraethoxysilane, TEOS)을 동시에 사용하여 졸-겔 법을 통해 실리카-PMSQ 복합분체를 합성하는데 성공하였다. 또한, 간단한 MTMS와 TEOS의 당량 조절만으로 복합분체의 형태를 구형, 라즈베리형, 도넛형, 총 3가지로 결정됨을 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)으로 확인하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시 약

실험에 사용된 시약은 소듐도데실벤젠설포네이트(sodium dodecylbenzenesulfonate; SDBS, Sigma-Aldrich, USA), 메틸트라이메톡시실란(methyltrimethoxysilane; MTMS, Dow, USA), 테트라에톡시실란(tetraethoxysilane; TEOS, Dow, USA), 소듐하이드록사이드(sodium hydroxide; NaOH, Samchun, Korea), 나이트로셀룰로오스(nitrocellulose, Dow, USA)을 사용하였다.

2.2. 합성 방법

2.2.1. 구형(Sphere-type) 실리카-PMSQ 복합분체

40 g의 2.5% SDBS 수용액을 3000 g의 증류수와 혼합한다. 별도의 용기에 759 g의 MTMS와 73 g의 TEOS를 혼합한 후, 위 수용액에 첨가한다. 42 g의 6% NaOH 수용액을 첨가한다. 75 °C에서 5 h 동안 교반한 후, 여과 및 건조하여 실리카-PMSQ 복합분체를 수득한다.

2.2.2. 라즈베리형(Raspberry-type) 실리카-PMSQ 복합분체

40 g의 2.5% SDBS 수용액을 3000 g의 증류수와 혼합한다. 별도의 용기에 613 g의 MTMS와 218 g의 TEOS를 혼합한 후, 위 수용액에 첨가한다. 42 g의 6% NaOH 수용액

을 첨가한다. 75 °C에서 5 h 동안 교반한 후, 여과 및 건조하여 실리카-PMSQ 복합분체를 수득한다.

2.2.3. 도넛형(Donut-type) 실리카-PMSQ 복합분체

40 g의 2.5% SDBS 수용액을 3000 g의 증류수와 혼합한다. 별도의 용기에 541 g의 MIMS와 291 g의 TEOS를 혼합한 후, 위 수용액에 첨가한다. 42 g의 6% NaOH 수용액을 첨가한다. 75 °C에서 5 h 동안 교반한 후, 여과 및 건조하여 실리카-PMSQ 복합분체를 수득한다.

2.2.4. 반응 온도의 영향을 알아보기 위한 비교 실험

위 2.2.1, 2.2.2, 2.2.3의 합성 방법에서 온도만 75 °C에서 상온으로 변경한다. 나머지 모든 반응 조건은 동일하게 실험을 진행한다.

2.3. 밀착력 및 사용감 비교를 위한 전문가 관능평가

관능평가를 위한 남녀 제형 전문가 10인을 모집한다. 패넌의 성비는 동등하게, 연령대는 다양하게 한다. 실리카-PMSQ 복합분체를 10% 함유하는 팩트 3종을 제조한다. 이때, 복합분체의 종류 외에 모든 구성은 동일하게 처방한다. 제조한 팩트를 제형 전문가들이 사용해 보고, 밀착력과 사용감에 대해 각각 5점 만점(1점: 매우 나쁨, 2점: 나쁨, 3점: 보통, 4점: 좋음, 5점: 매우 좋음)으로 평점을 매긴다.

2.4. 고니오광도계(goniophotometer)를 이용한 소프트 포커스 효과 측정

Merck사의 소프트 포커스 효과 측정 방법을 일부 변형

하여 사용하였다[8,9]. 0.2 g의 실리카-PMSQ 복합분체와 2 g의 나이트로셀룰로오스 용액을 혼합한 후, 필름 어플리케이션을 사용하여 은폐율 측정지에 200 μM 두께로 도포한다. 용액이 도포된 은폐율 측정지를 40 °C에서 1 h 동안 완전히 건조한다. 건조된 필름을 포함한 은폐율 측정지를 고니오광도계(GP-5, Murakami Color Research Laboratory, Japan)에 장착하고, 입사각 45°, 경사각 0°에서 반사광의 밝기(luminance, L)를 측정한다. 65°의 L값을 135°의 L값으로 나눈 값을 SFF (soft focus factor)로 정의하는데, SFF가 0.5 이상이면 소프트 포커스 효과가 있고, 1에 가까울수록 그 효과가 뛰어나다고 볼 수 있다.

3. 결과 및 고찰

동일한 실험 방법 하에서 실란 단량체의 비율 조절만으로 실리카-PMSQ 복합분체의 형태 제어가 가능했다. 합성한 각 실리카-PMSQ 복합분체를 SEM (VEGA3, TESCAN, Czech)으로 분석한 결과, MIMS와 TEOS의 비율이 10 : 1 부터 4 : 1까지는 표면이 반질반질한 구형을 띠었으며 (Figure 2), 3 : 1의 비율에서는 구형 베이스에 주름이 많이 잡힌 라즈베리형을 띠었다(Figure 3). 2 : 1의 비율에서는 반구형 베이스에 속이 빈 도넛형을 띠었다(Figure 4). 이는 최초의 실리카-PMSQ 복합분체의 형태 제어이며, 그 방법이 매우 간편하다는 장점을 갖는다.

각 형태의 실리카-PMSQ 복합분체는 사용감에서도 유의미한 차이를 보였다. 구형 복합분체는 실리카 특유의 거친

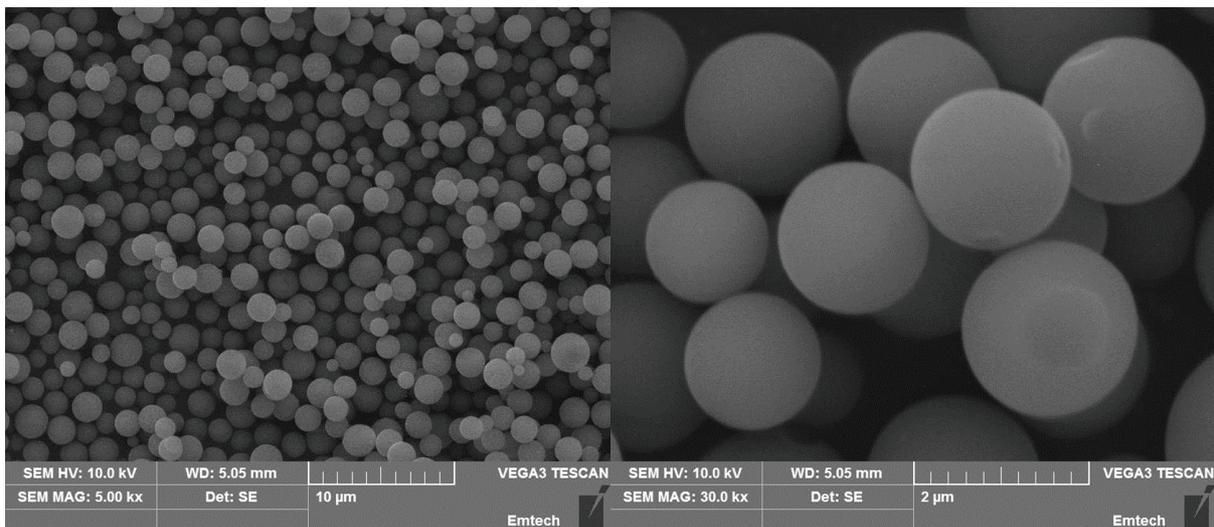


Figure 2. SEM images of sphere-type silica-PMSQ composite.

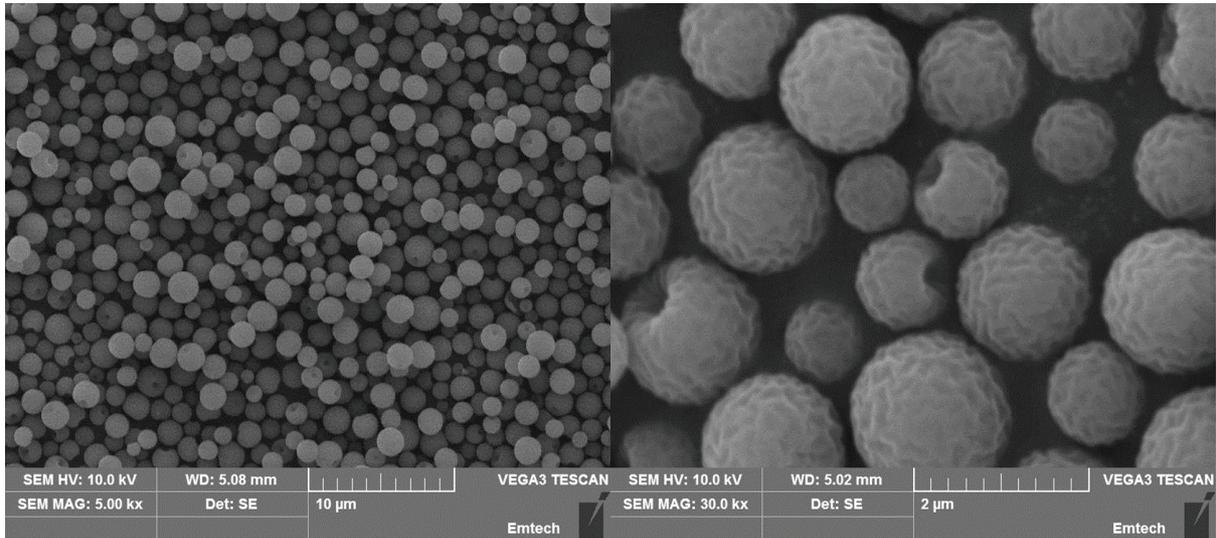


Figure 3. SEM images of raspberry-type silica-PMSQ composite.

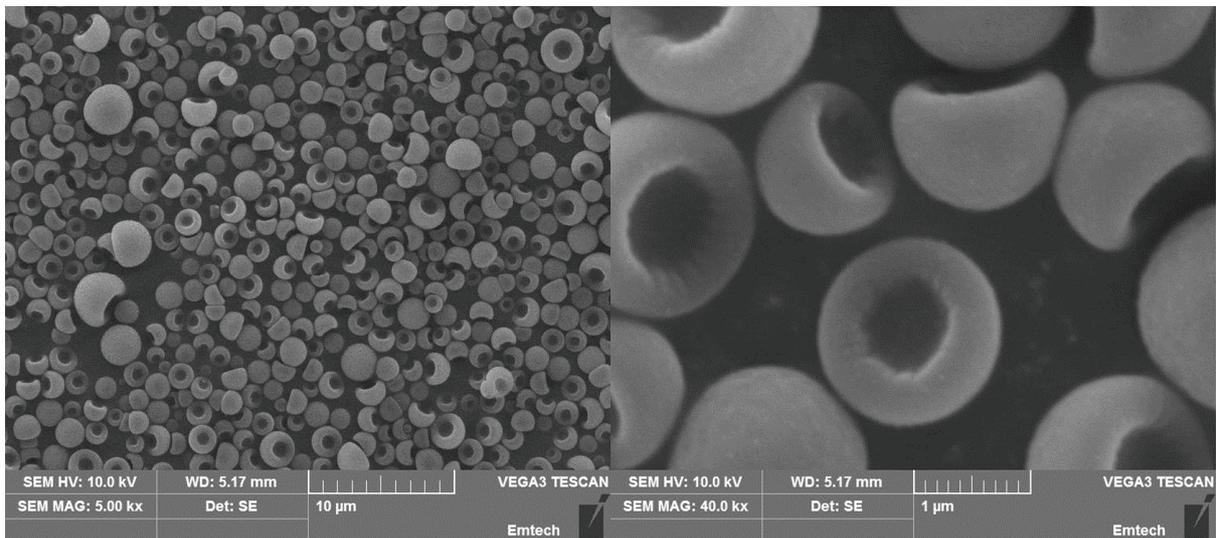


Figure 4. SEM images of Donut-type silica-PMSQ composite.

사용감은 거의 느껴지지 않았고, PMSQ의 부드러운 사용감이 느껴졌다. 라즈베리형 복합분체 또한 약간 더 거친 느낌은 있지만, 전반적으로 구형 복합분체와 유사한 사용감을 보였다. 아마 라즈베리형 자체가 구형에 가깝기 때문에 사용감이 유사하지만, TEOS의 함량 차이로 인해 약간의 거칠음이 느껴진 것으로 추측된다. 도넛형 복합분체는 앞선 두 형태의 복합분체와 사용감의 차이가 컸는데, 피부에 걸리는 느낌이 강했다. 도넛형은 속이 빈 반구의 형태이므로, 구형과 비교하여 피부에 훨씬 더 잘 밀착될 것이다. 따라서 도넛형 복합분체는 구형 및 라즈베리형 복합분체보

다는 사용감이 떨어지지만, 화장품의 밀착력을 높이는 데는 더 효과적일 것이다.

제형에 적용했을 경우의 차이를 알아보기 위해, 다양한 연령층의 남녀 제형 전문가 10인에게 관능평가를 실시하였다(Table 1). 그 결과 밀착력에서는 도넛형이 평균 4.25점으로 가장 높은 평가를 받았고, 뒤이어 라즈베리형이 3.90점, 마지막으로 구형이 3.45점으로 가장 낮은 평가를 받았다. 사용감에서는 반대로 구형이 4.15점으로 가장 높은 평가를 받았고, 뒤이어 라즈베리형이 4.05점, 마지막으로 도넛형이 3.15점으로 가장 낮은 평가를 받았다. 밀착력 항목

에서는 각 형태의 복합분체가 유의미한 평가의 차이가 있었는데, 사용감에서는 구형과 라즈베리형의 평가가 크게 차이나지 않았다. 이는 기본적으로 구형을 베이스로 한 라즈베리형 복합분체의 특징에서 기인한 것으로 보인다.

Table 1. Sensory Evaluation Result of Silica-PMSQ Composites-containing Pacts

Morphology	Adhesion	Softness
Sphere-type	3.45 ± 0.52	4.15 ± 0.50
Raspberry-type	3.90 ± 0.44	4.05 ± 0.52
Donut-type	4.25 ± 0.60	3.15 ± 0.45

반응 온도가 실리카-PMSQ 복합분체의 형태 제어에 미치는 영향을 알아보기 위하여 추가 실험을 진행하였다. 기존의 합성 방법과 모든 조건을 동일하게 설정하되, 반응 온도만 상온으로 변경하여 실험하였다. 그 결과, 75 °C 조건과 비교하여 각 복합분체의 형태 발달이 미흡함을 알 수 있었다(Figure 5). 상온에서 합성한 라즈베리형 복합분체는 주름이 굴곡이 훨씬 더 작았으며, 도넛형 복합분체는 뚜렷한 반구의 형태가 잘 나타나지 않고 모호한 형태를 띠었다. 구형 복합분체는 기준과 같이 구형을 띠었다. 형태 발달의 정도가 차이 나더라도 근본적인 형태는 온도와 상관 없이 동일하였다. 따라서 반응 온도는 복합분체의 형태 결정에는 영향을 끼치지 않고, 형태 발달의 정도, 즉 반응 속도에만 영향을 끼친다는 것을 알 수 있다.

각 복합분체의 소프트 포커스 효과를 고니오광도계를 이용해 분석하였다. 그 결과 구형, 라즈베리형, 도넛형 복합분체의 SFF는 각각 0.63, 0.81, 0.74로 모두 0.5 이상이었다(Table 2). 따라서, 공통적으로 실리카-PMSQ 복합분체는 모두 준수한 소프트 포커스 효과를 갖고 있음을 보였다. 특히 라즈베리형 복합분체는 0.81로 매우 높은 SFF 값을 보였는데, 이는 표면에 잡힌 주름에 의해 난반사가 강하게 일어난 것으로 추측된다. 도넛형 복합분체는 구형 복합분체보다 높은 0.74의 SFF 값을 보였다. 이 역시 반구형의 안쪽 면에서 일어난 난반사 때문이라고 추측된다. 하지만 반구형은 주름진 표면보다는 난반사가 약하게 일어날 것이기 때문에, 라즈베리형 복합분체보다는 낮은 값을 보였다.

Table 2. SFF Values of Silica-PMSQ Composites by Goniometry

Morphology	L (65 °C)	L (135 °C)	SFF
Sphere-type	13.55	21.46	0.63
Raspberry-type	17.07	21.09	0.81
Donut-type	14.37	19.34	0.74

4. 결 론

간단한 비율 조절만으로 PSMQ-실리카 복합분체의 형태 제어에 성공하였다. 또한, 각 형태의 복합분체는 서로 다른 강도의 소프트 포커스 효과를 나타내었고, 사용감에도

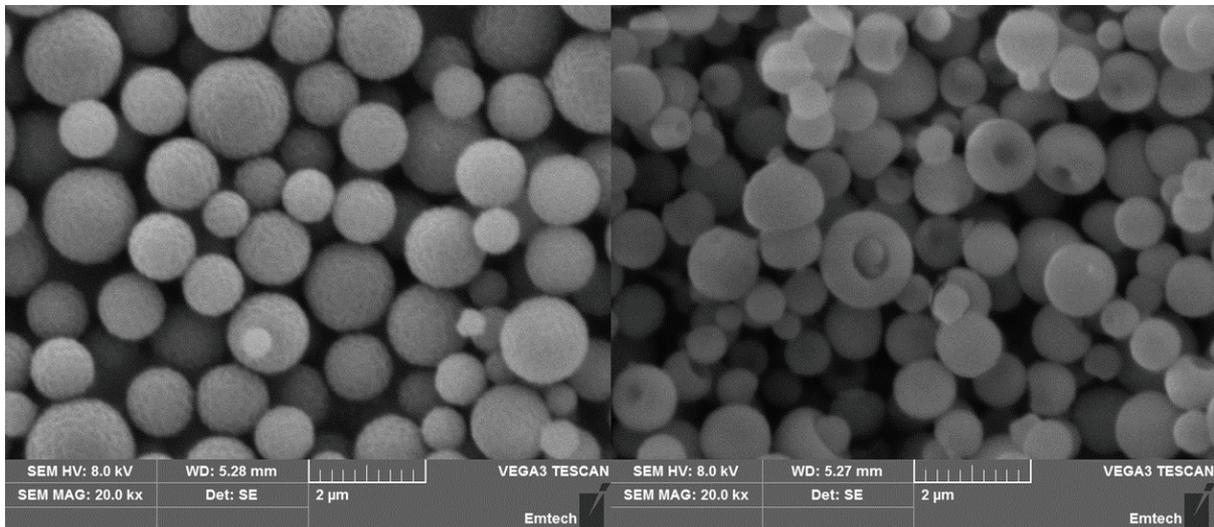


Figure 5. SEM images of raspberry-type (left) and donut-type (right) silica-PMSQ composites which were synthesized at room temperature.

차이를 보였다. 각각의 특성을 통해 사용 목적에 맞는 복합분체를 선택할 수 있다. 예를 들어 매우 높은 소프트 포커스 효과가 필요할 경우에는 라즈베리형 복합분체를, 높은 소프트 포커스 효과와 밀착력이 필요할 경우에는 도넛형 복합분체를 제형에 적용하면 효과적일 것이다. 소프트 포커스 효과보다는 분산성과 사용감에 집중할 경우에는 구형 복합분체가 적합할 것이다. 본 연구팀은 현재 실리카-PMSQ 복합분체의 형태가 TEOS와 MIMS의 비율에 따라 변하는 메커니즘을 연구 중이며, 향후 다른 복합분체의 형태 제어 연구도 진행할 예정이다.

Reference

1. J. S. Ko, J. H. Lee, and K. C. Sung, A study on the powders for makeup cosmetics, *J of Korean Oil Chemists' Soc.*, **29**(2) 286 (2012).
2. T. Minami, Utilization of color materials for cosmetics, *J. Japan Soc. Colour Material*, **84**(8), 288 (2011).
3. D. H. Lee and S. M. Koo, Preparation of PMSQ/TiO₂ composite fine powder by sol-gel process, *J. of Korean Ind. Eng. Chem.*, **9**(5), 634 (1998).
4. H. S. Chae, S. J. Song, and Y. H. Park, Preparation of spherical poly (methylsilsesquioxanes) beads and their properties, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **492**(1), 28 (2008).
5. T. Shimizu, K. Kanamori, and K. Nakanishi, Silicone-based organic-inorganic hybrid aerogels and xerogels, *Chem.: Eur. J.*, **23**(22), 5176 (2017).
6. M. L. Hair, Hydroxyl groups on silica surface, *J. Non-Cryst. Solids*, **19**(10), 299 (1975).
7. W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**(1), 62 (1968).
8. M. Becker, C. Schmidt, V. Hochstein, and X. Petsitis, A novel method to measure and pre-select functional filler pigments, *Cosmetics & Toiletries*, **127**(5), 390 (2012).
9. U.S. Patent. 13, 820,548 (2013).