Sebum경화 기능형 ZnO powder 특성 연구

전용민 · 권진구 · 유시홍 · 이영철 · 이성의*

한국산업기술대학교 신소재공학과

A Study on Sebum Hardening Effect of ZnO Powder

Yong Min Jeon, Jin Gu Kwon, Si Hong Ryu, Yeong Cheol Lee, and Seong Eui Lee*

Department of Advanced Materials Engineering, Korea Polytechnic University, Siheung 15073, Republic of Korea

Abstract: Zinc oxide is transparent inorganic UV absorber and widely used as a sunscreen. But sunscreen on the skin is easily erased by sebum, so zinc oxide with a sebum curing function was studied. In this study, a zinc oxide powder was prepared using zinc chloride and sodium hydroxide via a hydrothermal synthesis method. The process conditions including reaction temperature and sodium hydroxide ratio were determined. Particle size was determined using XRD and SEM, and process tendencies were checked using the gelling test method. When the sodium hydroxide ratio was lower than 58.7 wt%, the gelling time was reduced, and when the temperature was lower than 60 °, the gelling time decreased. ZnO and Simonkolleite confirmed that the gelling time was reduced when the mixture comes out.

(Received November 2, 2020; Accepted January 11, 2021)

Keywords: ZnO powder, sebum harden, hydrothermal synthesis, oleic acid reaction, ultraviolet blocking

1. 서 론

자외선 차단소재는 일반적으로 자외선을 흡수하여 에너지 변환을 유도하는 유기계인 호모살레이드, 옥틸살리실레이트 등이 있고, 자외선을 산란, 흡수하는 무기계인 TiO_2 와 ZnO가 널리 사용되고 있다. 그 중 ZnO는 무기계 자외선 흡수제 중에서도 투명성이 높고 차단영역이 넓어 자외선 차단제로 많이 쓰이고 있다 [1-3]. 하지만 자외선 차단제는 땀과 피지에 의해 쉽게 지워지는 문제가 있기 때문에 피지경화 특성을 갖는 ZnO가 필요하다. 해서 본 연구는 자외선 차단제의 용도로 사용하기 용이하고 피지경화 특성을 갖는 ZnO powder의 합성에 대하여 연구하였다. 이와 같이 만들어진 ZnO powder는 사람의 피지성분에 대하여 고흡유 특성을 갖고 있기 때문에 사람의 피부와 많이 접촉되는 자외선 차단제 혹은 향균 필름 등에 유용하게 쓰일 수 있다. ZnO powder를 합성하기 위하여 ZnO 합성

에 주로 쓰이는 ZnCl_2 과 NaOH를 사용하였고, 공정방식은 수열합성법을 사용하여 연구를 진행하였다 [4-6]. 제조공정 조건의 변수로는 반응온도와 NaOH의 비율 그리고 합성시의 온도를 변수로 두고 연구를 진행하였다 [7]. 실험의 공정 진행은 ZnCl_2 과 NaOH를 설정조건의 비율대로 만든 용액을 pH농도를 조절한 용액에 동시에 dropping한 후 조건에 따른 온도에서 반응을 시킨다. 반응이 완료된 줄 상태의 ZnO를 여과하여 100 °C에서 건조를 시켜 powder형태로 제조하였다. X-Ray Diffraction (SmartLab Rigaku 9 kW)을 사용하여 ZnO의 결정성을 확인하였고, Scanning Electron Microscope (Nova NanoSEM 450)로 입자의 크기와 형태를 관찰하여 제조공정에 따른 입자크기와 형태의 경향성을 분석하였다. gelling test는 동식물 지방산의 주원소인 oleic acid를 이용하여 powder의 피지경화 속도를 관찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 ZnO powder의 제조

그림 1은 수열합성법을 적용한 ZnO powder 제조를 위한 과정을 모식도로 나타낸 것이다.

- 전용민: 석사과정, 권진구: 연구원, 유시홍: 연구교수, 이영철: 박사과정, 이성의: 교수

*Corresponding Author: Seong Eui Lee

[Tel: +82-31-8041-0588, E-mail: selee@kpu.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Fig. 1. ZnO synthesis method.

Powder의 제조방법은 수열합성법으로, 첨가 수용액은 ZnCl_2 와 NaOH 를 전구체로 사용하고, 시작용액은 NaOH 수용액을 이용하여 pH 13의 염기성 분위기를 유도하였다.

ZnCl_2 용액의 산화반응을 유도하기 위해 시작용액에 NaOH 용액을 같이 넣고 1차 반응을 시켰다. 용액의 dropping 속도는 1 h으로 끝나도록 했고 stirring 속도는 200 RPM으로 교반을 하였다.

1차 반응이 끝난 후에 고온의 온도에서 4 h동안 2차 반응으로 숙성을 진행하였다 [8]. 최종적으로 여과를 통해 수분과 분순물을 제거한 후 100 °C에서 건조하여 powder를 제조하였다.

ZnO powder의 제조를 위한 공정 시스템으로는, 수용액을 dropping하는 Metering pump (Jenie Well사 JWSE-100)는 두 개를 사용하여 동시에 dropping이 끝나도록 하였고, 수용액이 들어있는 용액은 dropping하는 동안 Agitator (IKA사 EUROSTAR 20)을 사용하여 200 RPM으로 교반을 하였다. Dropping이 끝난 후 heating mantle (MTOPS사 MS-DMB)을 사용하여 고온에서 반응하였다.

표 1은 조건변수를 정리한 것으로 조건변수는 1차반응시 첨가 용액인 NaOH 수용액에 들어가는 NaOH 양과 2차반응

Table 1. NaOH rate conditions content.

Reaction Temperature	NaOH	Wt%
60 °C	72 g	52.8%
60 °C	76 g	55.7%
60 °C	80 g	58.7%
60 °C	84 g	61.6%

Table 2. Temperature conditions content.

Reaction Temperature	NaOH	Wt%
40 °C	76 g	55.7%
60 °C	76 g	55.7%
80 °C	76 g	55.7%
100 °C	76 g	55.7%

시 숙성 온도로 두고 진행하였다. NaOH 의 조건은 ZnCl_2 와 mol질량 기준 1:1비율인 84 g을 기준으로 5%씩 줄여 80 g, 76 g, 72 g으로 정하였다.

표 2는 온도조건으로 NaOH 양이 76 g, 온도가 60 °C인 샘플을 기준으로 20 °C씩 올린 80 °C, 100 °C 그리고 20 °C 내린 40 °C로 조건을 정하였다.

2.2 ZnO powder의 특성평가

본 연구에서 사용된 특성평가는 gelling test와 XRD, SEM을 사용하였다. gelling test에 사용된 시약은 지방산 성분인 oleic acid를 사용하였고 oleic acid를 powder와 10:1비율, 200 RPM으로 교반을 하여 반응하여 고체가 되는 시간을 확인하였다. XRD는 ZnO 의 결정성을 확인하기 위해 측정을 하였고 2-Theta는 20부터 80까지, current는 200 mA로 측정을 하였다. SEM은 ZnO 의 형태와 크기를 측정하기 위해 관찰하였고 10 kV에서 약 10000배로 측정을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Zinc oxide powder의 XRD 특성평가를 통한 결정성 확인

그림 2는 NaOH 의 농도 비율에 따른 샘플들의 XRD

Fig. 2. XRD data according to change with variation of NaOH concentration ratio.

Fig. 3. XRD data according to change with variation of reaction temperature.

그래프를 비교한 그래프로 NaOH의 농도가 61.6 wt%, 58.7 wt%는 순수한 ZnO의 peak이 나타난 것을 확인 할 수 있었다 [9-10]. 55.7 wt%와 52.8 wt%는 ZnO peak이 발견되었지만 다른 결정의 peak이 나타났고 Simonkolleite 결정 peak으로 판단되었다 [11-12].

그림 3에서는 80 °C, 100 °C는 ZnO peak만 확인되었지만 40 °C와 60 °C에선 ZnO와 Simonkolleite의 peak이 같이 나온 것을 확인 할 수 있었다.

Simonkolleite와 ZnO peak이 같이 나온 샘플은 NaOH 농도 52.8 wt%, 55.7 wt% 그리고 반응온도 40 °C, 60 °C 인 것으로 확인되었다.

그림 4는 ZnO와 Simonkolleite가 혼재된 샘플의 비율에 따른 XRD 그래프를 비교한 것으로 Simonkolleite, ZnO

Fig. 4. XRD data according to change with variation of ZnO/Simonkolleite ratio.

Fig. 5. Structure of simonkolleite [13].

의 각각의 base peak을 기준으로 Simonkolleite/ZnO을 비율로 정하였다. 혼재된 샘플의 Simonkolleite/ZnO비율은 97.03%, 12.81%, 9.04% 이고 ZnO peak만 확인된 샘플은 2.38%로 나머지 샘플과 비교해 보았을 때 다른 형태의 peak과 낮은 비율로 확인되었다.

ZnO와 Simonkolleite가 혼재된 powder의 분자식은 $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ 로 예상되고 그림 5와 같은 구조로 되어있다 [13]. ZnO와 Simonkolleite의 비율이 gelling time에 영향을 주는 것을 고찰하였다.

3.2 FE-SEM을 통한 powder의 크기 및 형상 특성 관찰

그림 6는 NaOH의 농도 비율에 따른 샘플의 SEM 결과를 정리한 것으로 powder의 결정 형태와 크기를 비교하였다. (a)는 800 nm ~ 1 μ m로 다른 샘플에 비해 큰 크기의 판상의 형상으로 관찰되었다. (b)의 경우 판상과 작은 입자가 같이 분포되는 형상을 보였고 (c), (d)는 작은 크기의 침상과 판상이 혼합된 형상으로 관찰되었다.

그림 7은 온도 따른 샘플의 SEM 결과를 정리한 것으로 (a)가 큰 크기의 판상형 그리고 (d)는 작은 크기의 육각형 형상이 관찰 되었다. (b), (c)는 작은 크기의 입자와 판상형이 혼합된 형상이 관찰 되었다.

NaOH의 비율과 합성 온도가 낮을수록 판상 형태의 큰 크기가 나타나고 NaOH의 비율과 합성 온도가 높을수록 작은 크기가 나타나는 것을 확인하였고 판상이 나타날수록

Fig. 6. SEM data according to change with variation of NaOH concentration ratio. (a) 52.8%, (b) 55.7%, (c) 58.7%, (d) 61.6%.

Fig. 7. SEM data according to change with variation of reaction temperature. (a) 40 °C, (b) 60 °C, (c) 80 °C, (d) 100 °C.

짧은 gelling time을 갖는 것을 고찰하였다.

3.3 Oleic acid 용액을 사용한 ZnO powder의 gelling time test

Gelling time test는 동식물에 존재하는 지방산 성분의 oleic acid에 powder를 10:1의 비율로 교반하여 고체화 하

Fig. 8. Gelling mechanism.

는 시간을 측정한 특성평가 이다. Gelling에 관한 원리는 그림 8과 같이 ZnO의 입자들 사이로 oleic acid의 수소와 탄소 꼬리가 붙어서 반응하는 것으로 보인다.

그림 9는 NaOH의 농도 비율에 따른 gelling time을 비교한 그래프로 NaOH의 농도비가 가장 낮은 52.8 wt%가 gelling time이 30 sec로 가장 짧았고 농도비가 가장 높은 61.6 wt%의 경우 180 min으로 가장 늦은 gelling time이 측정 되었다. 그리고 55.7 wt%는 4 min, 58.7 wt%는 80 min으로 측정 되었다. ZnCl와 NaOH의 농도비가 1:1이 될수록 gelling time은 늘어나는 것으로 확인되었다. 농도 비 52.8 wt%와 55.7 wt%는 큰 차이가 없었고 58.7 wt% 부터는 gelling time이 크게 늦어지는 경향을 확인 할 수 있었다.

그림 10는 온도에 따른 gelling time을 비교한 그래프로 온도가 40 °C로 가장 낮은 (a)가 4 min으로 가장 짧은 gelling time이 나왔다. 60 °C인 (b)는 8 min, 80 °C인 (c)는 13 min로 큰 폭의 차이는 없었고 100 °C인 (d)는 180 min으로 큰 차이의 gelling time이 나타났다.

그림 11은 XRD측정에서 나온 Simonkolleite결정과

Fig. 9. Gelling time according to change with variation of NaOH concentrations ratio.

Fig. 10. Gelling time according to change with variation of reaction temperature.

Fig. 11. Gelling time according to change with variation of ZnO/Simonkolleite ratio.

ZnO결정의 비율에 따른 gelling time을 비교한 것으로 Simonkolleite의 비율이 높을수록 짧은 gelling time이 나오는 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 자외선 차단제의 용도로 사용하기 용이한 고흡유 특성을 갖는 ZnO powder 합성 및 특성 평가 대하여 고찰하였다.

ZnO powder의 합성 시 NaOH 비율과 반응 시 온도를

조절 하여 powder의 크기와 형태 제어가 가능함을 확인하였고, XRD를 통해서 NaOH의 비율이 낮아짐에 따라 gelling time이 줄어들지만 비율이 2.79% 보다 줄어들면 ZnO에 Simonkolleite가 혼재된 powder가 합성되었다. 이러한 Simonkolleite가 포함된 ZnO에서 oleic acid반응 시 고흡유가 일어나는 것으로 나타났다.

또한 반응 시 온도가 60 °C 이하로 줄어들면 ZnO와 Simonkolleite가 혼재된 powder가 만들어 지는 것을 확인하였다. 그리고 ZnO powder 1 µm 크기의 판상이 나타날 수록 흡유가 높아지는 것으로 판단된다.

본 연구에서는 고흡유를 위한 ZnO 합성을 수행하였고, 40 °C, 60 °C의 온도에서 NaOH비율 52.8 wt%, 55.7 wt%에서 최적화된 습윤 특성을 얻을 수 있었다.

기존 ZnO에 없는 흡유 특성을 갖는 것을 gelling time test를 통하여 확인 하였고 XRD를 통해 ZnO의 합성을 확인하였다.

또한 SEM과 XRD를 통하여 gelling time에 영향을 끼치는 요소를 확인하여 경향성을 파악할 수 있었다. gelling time이 짧은 경우 큰 판상이 나타났고 Simonkolleite결정의 peak이 나타난 것으로 확인되었고 작은 판상과 결정성이 높은 XRD의 peak이 나타날수록 긴 gelling time을 갖는 것을 확인하였다.

감사의 글

This work was supported by Priority Research Centers Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the ministry of Education (NRF-2017R1A6A1A03015562).

REFERENCES

1. L. H. Kligman and A. M. Kligman, *Ultraviolet Radiation-induced Skin Aging* (ed. N. J. Lowe and N. Shaath, 190), pp.55-72, Marcel Dekker, New York (1990).
2. H. D. Lee, J. M. Kim, D. H. Son, S. H. Lee, and S. S. Park, *Appl. Chem. Eng.* **24**, 391 (2013).
3. T. V. Torbati and V. Javanbakht, *Colloids Surf. B* **187**, 110652 (2020).
4. S.-E. Na, S.-G. Jeong, G.-S. Jeong, S.-Y. Kim, and C.-S. Ju, *Korean Chem. Eng. Res.* **49**, 752 (2011).
5. H. D. Lee, J. M. Kim, D. H. Son, S. H. Lee, and S. S. Park, *Appl. Chem. Eng.* **24**, 391 (2013).
6. J. H. Koo, J. S. Yang, S. J. Cho, and B. W. Lee, *J. Korean*

- Cryst. Growth Cryst. Technol.* **26**, 175 (2016).
7. T. Takada, M. Kiyama, H. Torii, T. AsAai, M. Takano, and N. Nakanis, *Bull. Inst. Chem. Res.* **56**, 242 (1978).
8. Y. Yang and K. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **58**, 67 (2020).
9. S.-E. Na, S.-G. Jeong, G.-S. Jeong, S.-Y. Kim, and C.-S. Ju, *Korean Chem. Eng. Res.* **49**, 752 (2011).
10. V. Koutu, L. Shastri, and M. M. Malik, *Mater. Sci. Pol.* **34**, 819 (2016).
11. S. Cousy, N. Gorodylova, L. Svoboda, and J. Zelenka, *Chem. Pap.* **71**, 2325 (2017).
12. Y. Li, Y. Zou, and Y. Hou, *Cryst. Res. Technol.* **46**, 305 (2011).
13. J. D. Yoo, P. Volovitch, A. Abdel Aal, C. Allely, and K. Ogle, *Corros. Sci.* **70**, 1 (2013).