

Polymethylmethacrylate 입자에 표면에 비타민 C의 코팅

김경희 · 최성호*

한남대학교 생명나노과학대학 화학과
(2006. 10. 9. 접수. 2006. 10. 31. 승인)

The coating of vitamin C on the surface of polymethylmethacrylate microsphere

Kyung-Hee Kim and Seong-Ho Choi*

Department of chemistry, BK21 NanoBiosensor Research Team, Hannam University
(Received October 9, 2006; Accepted October 31, 2006)

요 약: 기능성 화장품 원료로서 관심을 갖는 비타민 C(L-ascobic acid)는 피부에 대한 안전성, 항산화성으로 인해 노화방지 및 미백, 잔주름개선 등의 효능을 갖지만 화학적으로 쉽게 산화된다. 따라서 본 연구에서는 비타민 C의 안정성에 대한 단점을 보완하기 위하여, 에멀전 중합법으로 다양한 마이크론 크기의 Polymethylmethacrylate(PMMA)입자를 제조하고, 제조된 PMMA의 입자 표면에 코팅용액(물과 에탄올 혼합용매에 cyclodextrin과 비타민 C를 녹인 용액)을 이용하여 비타민 C를 코팅처리 하였다. 코팅처리 후, 실온 및 40°C에서 시간에 따른 비타민 C의 함량을 조사한 결과, 56일이 경과후에도 비타민 C가 86.4%가 잔존함을 확인 할 수 있었다.

Abstracts: This paper was described that the preparation of polymethylmethacrylate (PMMA) microsphere and coating of vitamin C onto surface of the prepared PMMA microsphere for application of cosmetic materials. The PMMA microsphere with various sizes can be obtained by change of reaction condition such as reaction temperature and reaction time. The coating of vitamin C on the surface of PMMA microsphere by using cyclodextrin as binder can be achieved to 30 wt-% in water/ethanol mixture. The vitamin C coated with cyclodextrin was stabilized during 56 days at 40°C. The color of the coated Vitamin C was changed from white to dark yellow after 14 days at 40°C. The vitamin C coated with cyclodextrin on the surface of PMMA microsphere can be sufficiently used for cosmetic materials.

Key words: polymethylmethacrylate, vitamin C, cyclodextrin, cosmetic materials, coating, stability

1. 서 론

비타민 C는 대표적인 수용성 비타민으로서 항산화 특성 및 다양한 신진대사에서의 역할로 인해 인체에

필수불가결한 물질이다. 그러나 영양류의 인간은 식물이나 기타동물과는 달리 비타민 C의 체내 합성이 불가능하기 때문에 반드시 음식을 통한 섭취가 필요하다. 비타민 C는 이렇게 체내 신진대사 및 촉매로써

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-629-7467 Fax : +82-(0)42-629-7469

E-mail: shchoi@hannam.ac.kr

의 역할을 수행할 뿐만 아니라 사람의 피부에 있어서는 콜라겐 합성의 필수적인 성분이며, 노화방지, 피부 주름개선, 기미, 주근깨 등의 색소 침착개선, 피부 수분 조절 및 자외선 차단에 매우 효과가 큰 것으로 잘 알려져 있다. 특히 색소 침착의 원인이 되는 멜라닌 색소의 환원을 통한 탈색반응 또는 멜라닌 색소 침착에 관여하는 효소인 타이로시나제의 활성을 억제함으로써 색소 침착을 방지하고 미백효과를 나타낸다. 이러한 탁월한 피부개선 효과에도 불구하고, 비타민 C는 활성 산소, 햇빛, 수분, 열, 금속이온, 염기성 물질 등 외부환경에 극히 불안정하여 쉽게 분해되어 생리적 활성을 잃고, 변색 및 변취가 발생하는 단점을 가지고 있어 화장품 제품응용에 많은 문제점을 가지고 있다.¹⁻⁶

한편, PMMA는 MMA (Methylmethacrylate)를 주원료로 제조되는 열가소성 수지로서 투명성, 내후성이 뛰어나고 착색이 용이하면서도 외관이 아름다워 다양한 용도로 사용되고 있다. 또한 인체에 무해한 특성을 가지고 있어서 립스틱, 파우더, 아이세도우, 파운데이션 등의 화장품 재료로 널리 응용되고 있다. 그러나, 마이크론 크기의 PMMA의 제조에 관한 연구는 미미할 뿐 아니라, 화장품의 응용연구에 대하여는 전무한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 안정화 된 비타민 C를 제조하기 위하여, 먼저, 반응시간 및 온도의 조건을 조절하여 다양한 크기의 마이크론 크기의 PMMA를 제조하고, 이 제조된 PMMA 마이크론입자 표면에 비타민

C를 코팅하여, 비타민의 안정성을 평가하고 화장품 재료로의 가능성을 평가하였다.

2. 실험

2.1. 시약

비타민 C는 Aldrich-Sigma사, methylmethacrylate (MMA)은 DC 화학 (대한민국), α, α' -azobisisobutyronitrile (AIBN, 일본)과 polyvinylpyrrolidone(PVP, MW =40.000)은 Junsei사 (일본), 그리고 cyclodextrin은 대 상주식회사 (대한민국)에서 구입하여 사용하였다. 에탄올 및 메탄올 (삼정, 대한민국)은 정제 없이 사용하였다.

2.2. 마이크론 크기의 PMMA입자의 제조 및 비타민 C 코팅

PMMA에의 제조는 Four-neck 반응용기(1.00 L)에, 메탄올 254.8 g과 MMA(25.0 g), AIBN(0.25 g), PVP (0.5 g)를 넣고, 60°C, 질소 기류하에서, 140-145 rpm으로 교반하면서 수행하였다. 일정시간 후, 소량의 HCl/MeOH을 첨가하여, 중합을 정지 후, 반응을 실온으로 냉각시킨 후, 필터페이퍼를 이용하여 회수하였다. 다양한 반응조건은 Table 1에 나타내고 있다.

비타민 C 코팅은 비타민 C와 cyclodextrin을 증류수와 에탄올 혼합용매에 녹인 후, 유동층 건조기(Uni-Glatt, Glatt GmbH사, 독일)를 이용하여 코팅을 수행

Table 1. Polymerization of MMA as function of reaction time and temperature¹⁾

No.	Time (hr)	Temp. (°C)	Yield(%)	No.	Time	Temp. (°C)	Yield(%)
1	12	50	NO	8	24	50	NO
2	12	55	65.4	9	24	55	40.0
3	12	60	56.0	10	24	60	81.4
4	12	65	38.0	11	24	65	76.5
5	12	70	gel	12	24	70	gel
6	12	75	gel	13	24	75	gel
7	12	80	gel	14	24	80	gel
15	36	50	NO	22	48	50	NO
16	36	55	76.5	23	48	55	87.7
17	36	60	73.9	24	48	60	84.0
18	36	65	58.4	25	48	70	60.0
19	36	70	gel	26	48	70	gel
20	36	75	gel	27	48	75	gel
21	36	80	gel	28	48	80	gel

¹⁾Reaction Condition: MMA (25.0 g), PVP (0.5 g), AIBN (0.25 g), MeOH (257.7 g), Stirring speed = 140-145 rpm.

NO = Not obtained.

Table 2. Ingredient composition for coating materials

Ingredients	Weight(g)	Total(%)	Ratios to PMMA(%)
Seed(PMMA)	200	22.1	50.0
Vitamin C	100	11.0	25.0
Cyclodextrin	100	11.0	25.0
H ₂ O	270	29.8	-
EtOH	237	26.1	-

하였다. 자세한 코팅 조건은 Table 2에 나타내었다.

2.3. 측정기기

에멀전 중합으로부터 얻어진 PMMA 및 비타민 코

팅 PMMA의 morphology는 Scanning Electron Microscope(SEM, S-3000N, Hitachi Science Systems, Ltd, 일본)으로 측정하였고, PMMA의 열적성질은 Thermo-gravimetric Analyzer(TGA, TGA1000, Sinco, 대한민국), Differential Scanning Calorimeter(DSC, DSC-S650, Sinco, 대한민국)을 통하여 측정하였다. 비타민의 함량은 ODS 컬럼을 사용하여 RI검출기가 장착된 고성능 액체크로마토그래피(HPLC)를 통하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 온도와 시간에 변화를 주며, 마이크

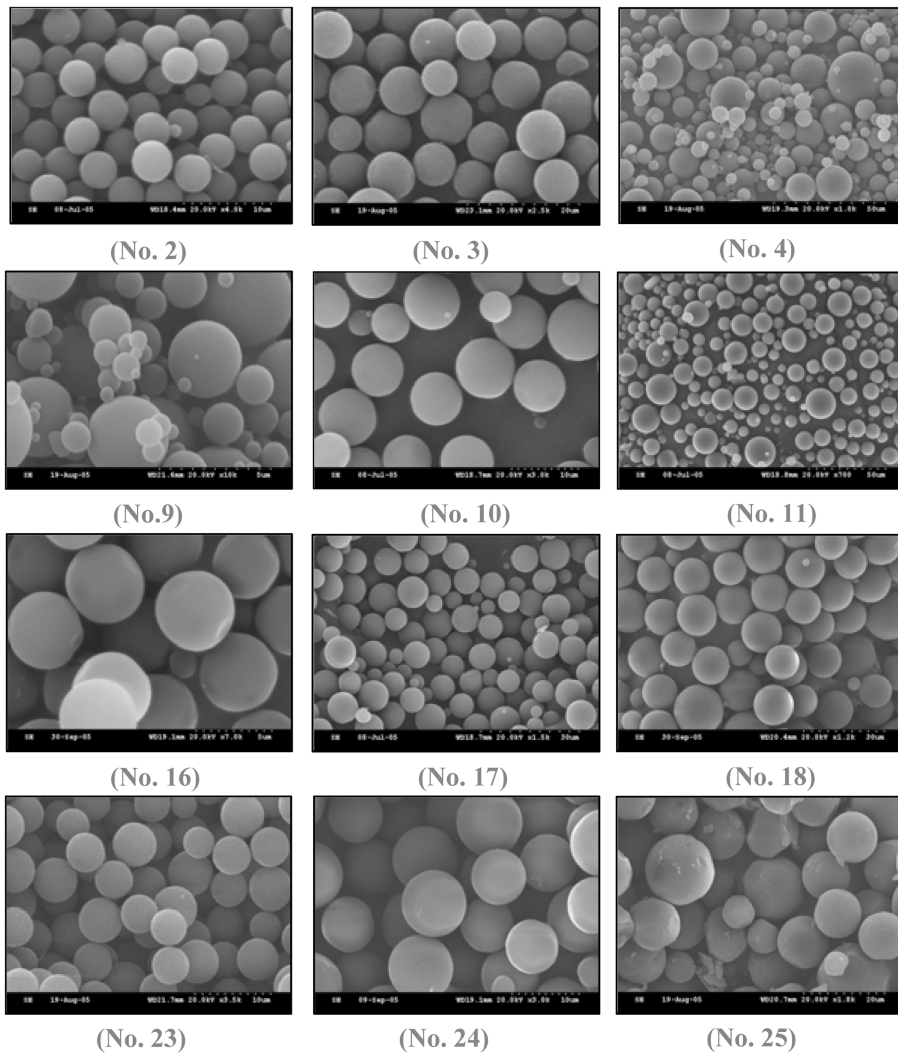


Fig. 1. SEM data of PMMA prepared by emulsion polymerization.

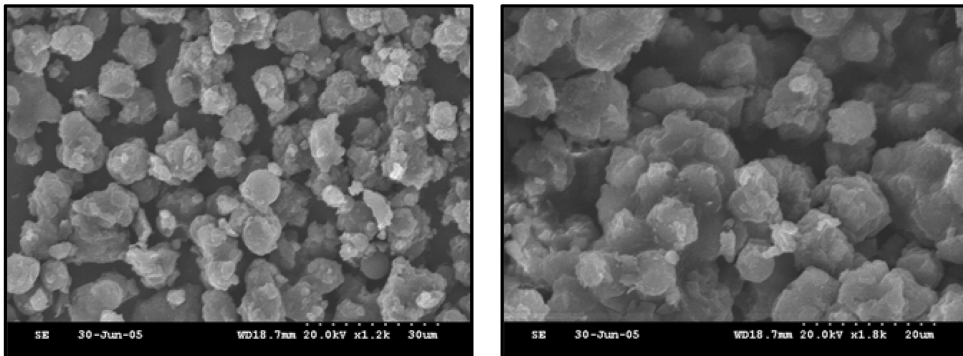


Fig. 2. SEM data of the PMMA coated with vitamin C by using cyclodextrin.

론 크기의 PMMA입자를 제조하였다. Table 1은 마이크로 크기의 PMMA입자의 제조 조건을 나타내고 있다. 반응온도 50°C에서는 PMMA를 얻을 수가 없었는데(No. 1, 8, 15, 22), 이유는 AIBN이 분해가 되지 않아서 반응이 일어나지 않은 것으로 생각된다. 70°C이상에서는 마이크로 형태의 PMMA가 아니라 겔 (gel) 형태의 PMMA가 얻어짐을 알 수 있었다. 이것은 PMMA가 일정형태의 모폴로지를 형성하는 것 보다, 온도에 따른 운동에너지의 증가로 마이크로 형태의 모폴로지를 형성할 수 없기 때문이라고 생각된다. 결과적으로, 55°C ~ 65°C에서 마이크로 크기의 PMMA입자를 얻을 수 있었다.

Fig. 1은 Table 1에 제조된 PMMA입자의 SEM 결과를 나타내고 있다. No. 2, 3, 4에서 얻어진 PMMA입자의 크기는 커지고, 크기의 분포가 넓어지는 것을 확인 할 수 있었다. 반응온도가 높아질수록 라디칼이 급격히 발생하여 여러 종류의 입자를 생성하기 때문이라고 생각된다. No. 9, 10, 11에서도 온도가 높아

입자의 크기가 커 질수록 입자의 분포가 넓어짐을 알 수 있었다. No. 16, 17, 18의 경우도 위와 같은 경향을 나타내었으며, No. 23, 24, 25도 같은 경향을 보임으로써 중합반응온도가 높아질수록 PMMA입자의 크기는 커지고, 크기분포가 넓어짐을 알 수 있다. No. 2, 9, 16, 23의 경우에 있어서(온도가 55°C이고 중합반응 시간이 변화하는 경우), 입자의 평균크기는 커지고, 입자의 분포가 넓어지는 현상이 발견 되었다. No. 3, 10, 17, 24의 경우(온도가 60°C이고 중합반응 시간이 변화하는 경우), 입자의 평균크기는 커지나, 입자의 분포는 넓어지다가 48시간 후 입자의 분포가 좁게 나타남을 확인 할 수 있었다(No. 24). No. 4, 11, 18, 25의 경우(온도가 65°C이고 중합반응 시간이 변화하는 경우), 입자의 크기가 커지고, 분포도 넓어졌으나 No.18이 분포가 작은 PMMA입자가 얻어졌다.

Fig. 2은 제조된 마이크로 크기의 PMMA입자(No.24)의 표면에 비타민 C 30%가 코팅된 SEM이미

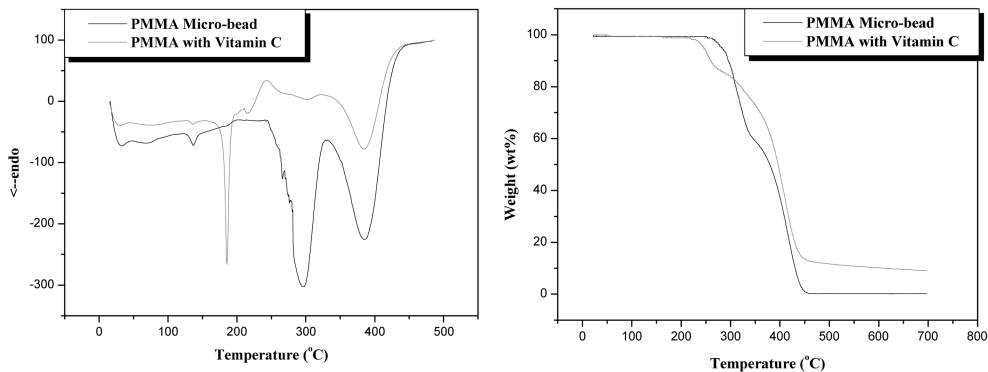


Fig. 3. TGA and DSC data of the PMMA coated with vitamin C by using cyclodextrin.

Table 2. Content(%) of vitamin C as function of time and temperature for PMMA with vitamin C^{a)}

days	0 day	3 days	7 days	14 days	21 days	28 days	56 days
RT	5.09	4.83	4.22	5.00	4.94	4.40	4.40
Content (%) of vitaminC		94.9	82.9	98.2	97.0	86.4	86.4
40°C	5.09	4.54	3.72	4.99	4.93	4.37	4.35
Content (%) of vitamin C		99.81	93.1	98.0	96.7	85.8	85.9

*The coated Vitamin C content (%) = 30%.

지를 나타내고 있다. 비타민 C가 PMMA의 표면에 코팅된 사실을 알 수 있었다.

Fig. 3은 마이크론 크기의 PMMA입자 및 코팅된 PMMA입자의 열적 특성을 TGA 및 DSC로 측정할 결과를 나타내고 있다. 마이크론 크기의 PMMA의 DSC결과에서 290°C에서 1차 흡열 피크가 나타났는데 이것은 PMMA가 녹는과정에서 생기는 흡열 피크이며, 400°C에서 나타나는 흡열 피크는 주쇄사슬이 분해되어 생기는 피크로 해석된다.⁷ 비타민 C에 코팅된 PMMA의 경우 195°C에서 흡열 피크가 나타났는데 이것은 비타민 C로부터 나온 피크로 해석된다. 한편, TGA의 결과 마이크론 크기의 PMMA의 경우 250°C로부터 분해가 시작하여, 2차에 걸쳐 분해를 나타낸다. 비타민 C가 코팅된 PMMA의 경우, 200°C로부터 분해를 시작하여 2차에 걸쳐 분해가 시작한다. 이러한 결과로서 마이크론 크기의 PMMA입자표면에 비타민 C를 성공적으로 코팅함을 확인 할 수 있었다.

Table 2에서는 비타민 C가 코팅된 PMMA입자의 비타민 C함량변화를 실온(room temperature) 및 40°C에서 측정할 값이다. 실온 및 40°C에서 비타민 C가 코팅된 PMMA입자의 비타민 함량이 28일이 지났을 때와 56일이 지났을 때 같은 값의 함량이 측정 됨으로써 비타민이 코팅된 PMMA입자가 안정하다는 것을 알 수 있었고, 이 이유로 화장품 재료로서 응용될 수 있는 가능성을 확인 하였다. 비타민이 코팅된 입자의 색이 하얀색의 파우더에서 14일이 이 지남에 따라 검은 반점 등은 생기지 않지만, 입자 색이 전반적으로 어두워지며, 약간 노란색으로 변하는 현상이 관찰되었다. 이것은 비타민 C가 공기중의 산소와 결합하여 산화되기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

에멀전 중합법으로 인체에 무해한 다양한 크기의 PMMA 마이크론입자를 제조하고, 이 PMMA 입자표면에 피부에 미백 및 항산화 효과가 있는 비타민 C를 코팅용액(물과 에탄올 혼합용매에 cyclodextrin과 비타민C를 녹인 용액)을 이용하여 코팅하였다. 40°C에서 코팅된 비타민 C는 시간이 지남에도 불구하고 안정성을 가지며, 색은 14일이 지나면서 노란색으로 변하는 것을 알 수 있었다. 따라서 PMMA입자 표면에 코팅된 비타민 C는 화장품 재료로 충분히 사용될 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2006년도 한남대학교 학술연구구조성비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. L. J. Machlin, *Handbook of vitamins*, 2nd ed.; Marcel Dekker, Inc. (1991).
2. J.A Drisko; J. Chapman; V .J. Hunter, *Gynecologic Oncology*, **88**, 434 (2003).
3. A. Bossi; S.A. Piletsky; E.V. Piletska; P.G. Righetti; A.P.F. Turner, *Anal. Chem.*, **72**, 4296 (2000).
4. I. Yamamoto; A. Tai; Y. Fujinami; K Sasaki; S. Okazaki, *J. Med. Chem.* **45**, 462 (2002).
5. H. Tsuchiya; C. J. Bates, j. Nurt. *Biochem.*, **9**, 402 (1998).
6. Y. Horino; S. Takahashi; T. Miura; Y. Takahashi, *Life Science*, **71**, 3031 (2002).
7. M. Wei, A.E. Tonrlli, *Macromolecules*, **34**, 4061 (2001).