

이소플라본을 함유한 마이크로에멀전의 물성 연구

정노희 · 문영진 · 이향우* · 김홍수**

충북대학교 화학공학부 공업화학전공

*경남도립거창전문대학 뷰티디자인과 · **충청대학 환경·화학부 공업화학 전공

(2002년 2월 1일 접수 ; 2002년 3월 6일 채택)

A Study on the Characteristics of Microemulsion Containing Isoflavone

Noh-Hee Jeong · Young-Jin Moon · Hyang-Woo Lee* · Hong-Soo Kim

School of Chem. Eng. Chungbuk Nat'l Uni., Cheonju 361-763, Korea

*Dep. of Beauty Design Keochang Provincial College, Kyeongnam 670-804, Korea

**Faculty of env & Chem. Eng. Chungcheong College, Chungbuk 363-792, Korea

(Received February 1, 2002 ; Accepted March 6, 2002)

Abstract : Microemulsion is stable to aggregation, sedimentation, fusion and has 3nm~20nm of particle size which is transparent and semitransparent. The isoflavone as a derivatives of Flavone is colorless crystalline compounds. It has similar basic structure to steroid materials which is hormone that acts to skin physiological phenomenon. On this study, we tried to search and demonstrate system content rate of dermal translocation system for cosmetics using O/W type microemulsion containing isoflavone. We manufactured O/W microemulsions by phase inversion emulsification method. It's was found that POE(20) monostearate with HLB value 14 caused microemulsion to be formed, which had 4nm~18nm of average diameter and 3nm~33nm of particle size distribution. Apparent viscosities of the microemulsions have increased in proportion to add surfactant dose.

Keywords : isoflavone, O/W microemulsions, emulsification, apparent viscosity, particle size, dermal translocation system.

1. 서 론

일반적으로 물과 오일로 이루어진 분산계는 에멀전, 다중 에멀전, 리포솜, 미셀용액과 마이크로에멀전 등이 있다. 여기서 에멀전, 다중 에멀전 및 리포솜 등의 분산계는 물리 화학적으로 불안정하여 에멀전은 시간이 경과함에 따라 평

균입자 크기가 연속적으로 증가하고 응집, 침강, 융합 등에 의해 계가 불안정하게 된다. 그러나 마이크로에멀전은 수상과 유상의 이성분계에 소량의 계면활성제와 보조계면활성제를 첨가하여 만들어지는 3 ~ 20nm의 입자 크기를 갖는 계로서 열역학적으로 안정하고 투명하거나 반투명의 등방성 혼합물이 자발적으로 생겨난다는 특징을 갖고 있다[1]. 마이크로에멀전이라는 용어는

1943년 J.H. Schulman[2,3]에 의하여 처음 사용되었고 이들 연구에서는 우선 물, 탄화수소류의 오일 그리고 지방산 알칼리 금속염으로 보통의 에멀전을 제조한 후 펜탄올과 같은 중간 사슬 길이의 알콜을 첨가하여 투명한 용액을 얻었는데 이는 낮은 계면 장력으로 인해 안정한 마이크로에멀전을 형성한다고 보고되어 있다. 그러나 Adamson[3]은 음의 계면 장력이 마이크로에멀전을 형성한다는 Schulman의 이론과는 달리 미셀용액 또는 팽윤 미셀을 형성한다고 하였다. Ekwall[4,5]과 Friberg 등[6-8]도 마이크로에멀전을 정상 또는 역미셀을 함유하는 콜로이드성 용액으로 정의하였다. 이외에도 마이크로에멀전의 구조와 성질에 대한 연구는 많이 이루어져 있다. 마이크로에멀전은 1970년대 들어오면서 그 잠재적인 우수성이 입증되었다. 즉 1970년대 Friberg[9]는 마이크로에멀전을 석유의 회수 공정, 옥탄가의 개선 화학 반응등에 사용하여 기대한 효과를 얻을 수 있으리라는 가능성을 제시하였다. 약물 전달 시스템으로서 마이크로에멀전의 응용에 대한 잠재성이 평가되기 시작한 것은 80년대부터였다[10]. 이소플라본은 daidzine, estrone, progesterone 및 스테롤 성분 중 β -sitosterol 등이 중요 구성 물질로서 피부 생리활성화에 대한 실험적 효능·효과에 대한 연구는 인간의 정상적인 섬유 아세포에서 콜라겐 I, 콜라겐 III, 피브로넥틴의 합성에 작용하는 것으로 밝혀졌다[11]. 또한 자외선에 노출되었을 때 피부의 sun burn 현상으로 발생된 자극을 완화시키는 것으로 보고되어 있다[12]. 그리고 노화된 피부의 색소 침착 및 멜라닌 합성 억제 효과로 피부 미백용 제품에 응용할 수 있다는 연구 결과도 있다[13]. 본 연구에서는 비이온성 계면활성제 물, 오일, 여기에 활성인자인 식물성 이소플라본과 함께 제조된 마이크로에멀전의 물리적 특성, 즉 유화입자의 크기, 에멀전의 점도 및 투광도 등을 측정하고 이소플라본을 효과적으로 포함하는 마이크로에멀전의 안정적인 함량비를 연구하고 우수한 화장품용 제제의 기본적인 응용 가능성을 평가하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 기기

본 실험에 사용된 유상 성분으로는 유동파라

핀(liquid paraffin, Pencerco Chemical, U.S.A)과 이소플라본(isoflavone[Ederline LLpp-1], Seporga, France)을 사용하였고 비이온성 계면활성제로는 폴리옥시에틸렌(20) 모노스테아레이트(Emalex 820, Nihon Emulsion, Japan), 폴리옥시에틸렌(30) 모노스테아레이트(Emalex 830, Nihon Emulsion, Japan), 폴리옥시에틸렌(40) 모노스테아레이트(Myrij 52, Uniquema, U.S.A) 및 폴리옥시에틸렌(60) 히드로케네이티드 캐스터 오일(HCO-60, Nikkol, Japan)을 사용하였다. 그밖에 시약은 특급 또는 일급으로 사용하였다.

마이크로에멀전의 제조는 호모믹서(TK Robomixer, Tokushu Kika Co. Ltd., Japan)와 마이크로 플루다이저(Microfluidizer M-110F, Microfluidic Co., U.S.A)를 사용하였으며, 점도를 평가하기 위하여 회전점도계(Brookfield viscometer LVT DV-II⁺, U.S.A), 입도 분포를 측정하기 위하여 광산란 입도 분석계(Microtrac UPA-150, U.S.A) 및 투광도의 측정을 위하여 자외선 분광광도계(Perkin Elmer Lambda 16, U.S.A)를 사용하였다.

2.2. O/W 마이크로에멀전의 제조

마이크로에멀전의 제조는 비이온성 계면활성제와 오일 및 활성성분인 이소플라본 그리고 2차 증류수를 Scheme 1과 같은 순서와 방식으로 실험, 진행하였다. 수상, 유상 및 유화제의 성분 비율은 Table 1과 같이하였으며 O/W 마이크로에멀전이 존재하는 조성을 확인하였다.

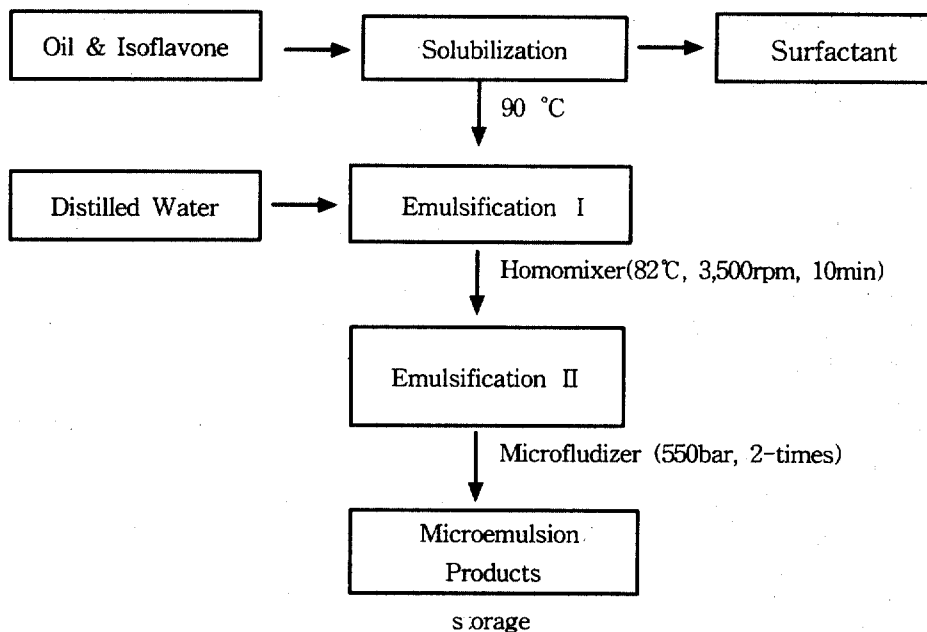
2.3. 마이크로에멀전의 물성 평가

2.3.1. 입도 분포 측정

입도분포는 동적 광산란법(Dynamic Light Scattering Method)을 이용한 입도분석기(Microtrac UPA-150, 미국)를 이용하여 측정하였다. 광원으로는 He-Ne 레이저를 사용하였고 주된 파장은 632.8nm를 선택하였으며 시료의 온도는 25℃를 유지하였다. 시료는 측정 전에 0.45 μ m 밀리포어 필터로 여과하였다

2.3.2. 점도 측정

회전 점도계인 Brookfield LVT DV-II⁺를 사용하여 측정하였다. 정확한 점도 측정을 위해서는 600ml 정도의 넓은 바닥의 원통형 시료 용기



Scheme 1. Preparing process of the microemulsion.

Table 1. Method of Preparing Microemulsion with Surfactants

Material	Sample	Composition(wt %)			
		A	B	C	D
POE(20) Monostearate		5	-	-	-
POE(30) Monostearate		-	5	-	-
POE(40) Monostearate		-	-	5	-
POE(40) Hydrogenated Castor Oil		-	-	-	5
Liquid-Paraffin		2	2	2	2
Isoflavone		1	1	1	1
Distilled Water		92	92	92	92
Total		100.0	100.0	100.0	100.0

를 사용하였는데 특히 No. 1, No. 2 스피들 사용시는 가이드 레그(guide leg)와 600ml이상의 용기를 사용하였다. 시료 용기에 시료를 넣고 중앙에 스피들을 위치시킨 다음 서서히 점도계를 내려 스피들의 표시 지점까지 스피들을 잠기게 하고 스피들 하단에 기포가 생기지 않도록 주의하면서 측정하였다.

2.3.3. 투광도 측정

자외선 분광광도계로 순수 정제수의 투과율을 베이스 라인으로 하여 200~900nm까지 파장의 투과율을 비교함으로써 마이크로에멀전과 일반 유제와의 차이를 비교하였고, 마이크로에멀전의 제조 상태를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. O/W 마이크로에멀전의 제조

O/W 마이크로에멀전은 투명하거나 청색을 띄는 투명한 유동상으로 한달 동안 실온에 방치시 유상과 수상의 분리가 일어나지 않는 상태로 유지되어야한다. 본 실험에서는 각기 다른 HLB 값을 갖는 유사한 구조의 비이온성 계면활성제류인 폴리옥시에틸렌 계열을 사용하여 HLB값과 마이크로에멀전의 형성 여부를 확인하였다. 실험 결과 맑거나 청색의 투명한 마이크로에멀전은 단쇄형 구조인 폴리옥시에틸렌(20) 모노스테아레이트가 보다 안정한 마이크로에멀전을 형성함을 확인할 수 있었다. 유화제의 종류에 따른 마이크로에멀전의 제조 상태를 Table 2에 표기하였으며, 본 실험에 사용한 오일인 유동과

라핀 및 이소플라본과 가장 안정적인 마이크로에멀전을 형성하는 HLB값은 14이었다.

3.2. 마이크로에멀전의 물성 평가

3.2.1. 입도 분포 측정

마이크로에멀전을 안정하게 형성시키는 POE(20) - monostearate의 함량을 Table 2와 같이 변화시키면서 제조한 1일 보관 후 동적 광산란법에 의하여 측정된 O/W 마이크로에멀전의 입도 분석결과를 Fig. 1 및 Fig. 2에 나타냈다. 시료 E를 제외한 나머지 시료(A, B, C, D, F, G, H)는 마이크로에멀전으로 모두 단일 분산계(monodisperse system)를 이루고 있었다.

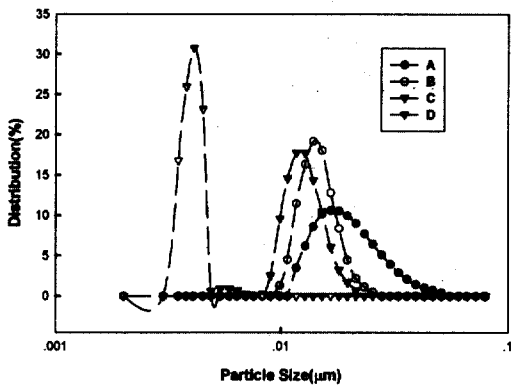


Fig. 1. Size distribution of O/W microemulsions containing isoflavone (liquid paraffin : POE(20) monostearate). A) 2 : 5 wt %, B) 2 : 10wt %, C) 2 : 15wt %, D) 2 : 20wt %

Table 2. Experimental Results of the Microemulsions

Surfactant	HLB Number	Transparency	Division	Mean Diameter(µm)
POE(20) - monostearate	14	transparent	microemulsion	18
POE(30) - monostearate	16	opacity	macroemulsion	190
POE(40) - monostearate	17	opacity	macroemulsion	171
POE(60) hydro-ganated castor oil	14	opacity	macroemulsion	400

O/W 마이크로에멀전의 입도 분포는 3~33nm, 평균 직경은 4~18nm의 결과를 보였다. 오일의 증량 분율 조건을 조절(2, 3, 4%)하여 실험한 결과를 Fig. 3에 나타냈으며 그 결과는 오일의 함량이 적은 시료 A가 평균 직경이 4nm로 가장 작았으며, 오일함량이 증가할 수록 12, 48, 110 nm 순으로 평균 직경이 증가하는 것을 알 수 있었다. 즉, 계면활성제에 대한 오일의 비율이 커질수록 평균 직경도 커지는 경향을 나타내었다.

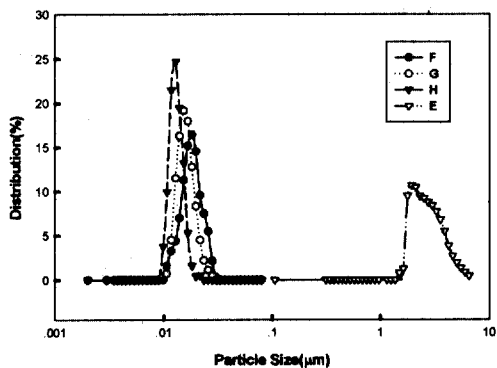


Fig. 2. Size distribution of O/W emulsions containing isoflavone (liquid paraffin : POE(20) monostearate). E) 3 : 5 wt %, F) 3 : 10wt %, G) 3 : 15wt %, H) 3 : 20wt %

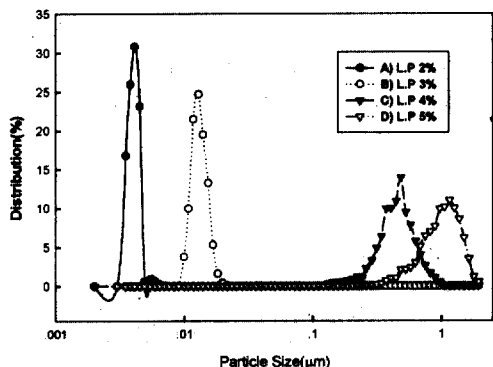


Fig. 3. Apparant particle size of micro-emulsions with liquid paraffin. (liquid paraffin : isoflavone : POE(20) monostearate : water). A) 2 : 1 : 20 : 77(wt%) B) 3 : 1 : 20 : 77(wt%) C) 4 : 1 : 20 : 77(wt%) D) 5 : 1 : 20 : 77(wt%)

3.2.2. 점도 측정

겉보기 점도의 값은 측정할 때의 온도조건에 따라 변하므로 점도 측정은 생성물을 25℃ 항온조에 1시간 보관 후 회전점도계의 스펀들 No. 1 번을 사용하여 측정하였다. 사용된 원료 중 유동파라핀의 점도는 25℃에서 25cps이고 물은 0.8904cps로 측정되었다. 마이크로에멀전에 대해 측정된 겉보기 점도값은 Table 3 및 Fig. 4에 나타내었다. 마이크로에멀전의 겉보기 점도는 폴리옥시에틸렌(20) 모노스테아레이트의 양에 비례하여, 또한 유동파라핀의 양이 증가함에 따라 각각 증가 됨을 확인하였다.

Table 3. Apparent Viscosities of The Micro-emulsion Systems at 25℃

Oil	Isoflavone	POE(20)-monostearate	Apparant viscosity (cps)
2	1	5	7.00
2	1	10	13.00
2	1	15	14.50
2	1	20	27.00
3	1	5	9.00
3	1	10	11.60
3	1	15	16.80
3	1	20	28.80

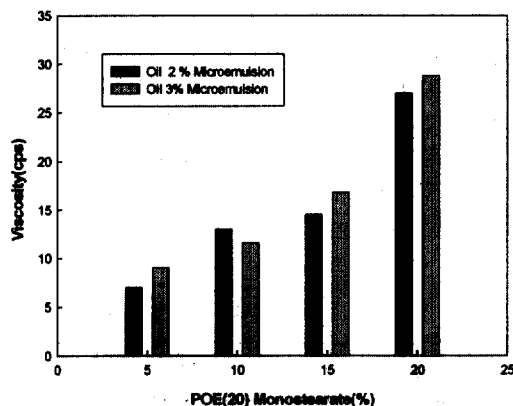


Fig. 4. Apparant viscosities of O/W micro-emulsions at 25℃.

3.2.3. 투광도 측정

투명한 마이크로에멀전 시료와 불투명한 마이크로에멀전의 투광도를 비교하여 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. 대부분의 마이크로에멀전은 280 nm이하 파장에서 투광도가 "0" 였으나 불투명

한 매크로에멀전은 320nm이하에서 투광도가 "0"를 나타냈다. 또한 마이크로에멀전은 250~350nm 사이에서 급격한 기울기를 보인 반면 일반 매크로에멀전은 완만한 기울기를 나타냄을 알 수 있었다.

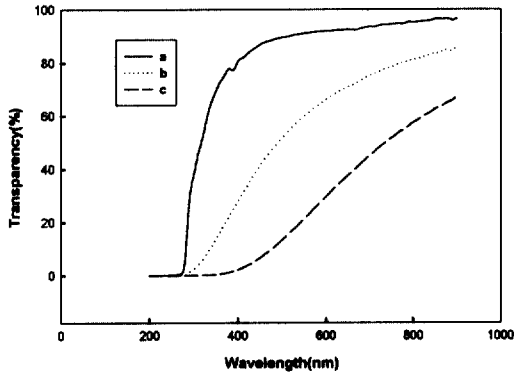


Fig. 5. Transparency of the emulsions with oil composition (POE(20) monostearate : liquid paraffin).
a) 5 : 2 (wt%), b) 5 : 3 (wt%),
c) 5 : 4 (wt%)

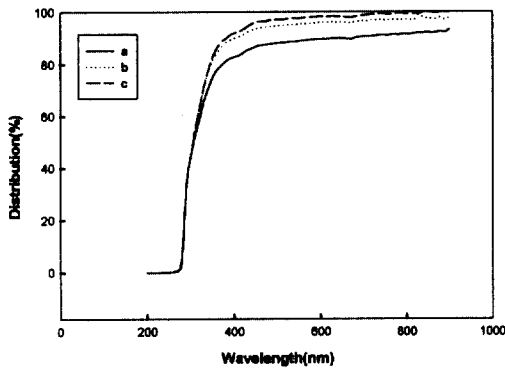


Fig. 6. Transparency of the emulsions with POE(20) monostearate (liquid paraffin : POE(20) monostearate).
a) 2 : 10 (wt%), b) 2 : 15 (wt%),
c) 2 : 20 (wt%)

4. 결론

1. 각기 다른 HLB값을 갖는 유사한 구조의 비이온성 계면활성제류인 폴리옥시에틸렌 계열

의 유화제를 사용하여 마이크로에멀전의 형성 여부를 확인한 결과, 맑거나 청색의 투명한 마이크로에멀전의 형성은 단쇄형 구조인 폴리옥시에틸렌(20) 모노스테아레이트를 유화제로 사용하였을 때 보다 안정하게 형성됨을 확인할 수 있었다.

- 비이온성 계면활성제 폴리옥시에틸렌(20) 모노스테아레이트의 에멀전은 4~18nm 평균 직경과 3~33nm의 입도 분포를 갖는 단분산 형태의 마이크로에멀전을 형성하였으며 계면활성제 함량이 증가할수록 평균 직경이 감소하는 결과가 나타났다.
- 마이크로에멀전의 겔보기 점도는 7.00~27.0cps로 계면활성제인 폴리옥시에틸렌(20) 모노스테아레이트의 양이 많아짐에 따라 겔보기 점도가 증가하였으며, 유동파라핀의 함량과도 비례하는 경향을 보여주었다.
- 마이크로에멀전은 280nm이하 파장에서 투광도가 "0"이었으나, 불투명한 매크로에멀전은 320nm이하에서 투광도가 "0"을 나타내는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

- K. P. Bidyut and P. M. Satya, *J. Dispersion Science & Technology*, **18**(4), 6 (1997).
- T. P. Hoar and J. H. Schulman, *Nature*, **152**(3847), 102 (1943).
- L. M. Prince, "Microemulsions-Theory and Practice-Academic Press, Inc.", New York, pp. 1-32 (1977).
- P. Ekwall, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**(1), 16 (1969).
- P. Ekwall and L. Mandell, *Kolloid Z. Z. Polym.*, **233**, 938 (1969).
- S. Friberg and I. Wilton, *Am. Perfumer and Cosmetics*, **85**(12), 27 (1970).
- S. Friberg and L. *J. Pharmaceutical Science*, **59**(7), 1001 (1970).
- S. Friberg, M. Lasson, and L. Mandell, *J. Coll. Int. Sci.*, **29**(1), 155 (1969).

9. S. Friberg, *Chemtech*, **8**, 124 (1976).
10. H. N. Bhargava, A. Narurkar, and L. M. Lieb, "Using Microemulsions for Drug Elivery", *Pharmaceutical Technology*, March, pp. 46-54 (1987).
11. Polif. La cosmetologie du vieillissement cutane, *Objectif peau* (1996).
12. R. Watcher, B. Salka, and A. Magnet, *J. C & T.* **110**, 72 (1995).
13. A. M. Gawinski and C. C. Gibbs, *Phytochemistry*, **8**, 685 (1969).