

# 다상 에멀전 형성에 있어 삼투 현상이 미치는 영향

신중진, 이근수, 강기춘, 표형배

한불화장품 기술연구소

## **The effect of osmotic pressure in W/O/W multiple emulsion**

Joong-Jin Shin , Geun-Soo Lee, Ki-Choon Kang, Hyeong-Bae Pyo

R&D Center, HANBUL Cosmetics co.,LTD

### **Abstract**

The osmotic pressure is a one of the most important factor affecting stabilization of multiple emulsion in a few hours after experiment. To understand and decrease osmotic pressure between W1 phase and W2 phase, a kinds of humectants were introduced in outer water phase. As a result, Betaine and Glucose had an excellent effect reducing osmotic pressure and NaCl made W/O/W emulsion more stable than MgSO<sub>4</sub> did when introduced in inner water phase.

### **I. 서론**

최근 고기능성 제품이 대두됨에 따라 효과는 우수하나 불안한 안정성 때문에 사용하지 못하던 활성 물질의 안정화에 화장품 업계의 초점이 몰리고 있다. 이러한 불안정한 물질을 안정하게 만들어 줄 수 있는 방법중 하나가 다상 에멀전 이다.

다상 에멀전은 활성 성분을 캡슐화 하여 피부로 운반하여 활성성분의 방출속도를 조절

(지연)시킬 수 있는 이상적인 시스템이다. 다상 에멀전은 O/W emulsion 의 초기 사용감과 W/O emulsion 의 보습 특성을 겸비하고 있으며, 내부 수상의 활성 물질의 지연 방출 효과 외에 이에 따른 활성 물질의 자극감소 효과, 그리고 내부와 외부에 다른 활성 물질의 적용에 따른 즉, 외부 물질의 즉각적인 활성 효과와 내부 물질의 지연 방출에 따른 점차적인 효과를 동시에 기대 할 수 있다. 또한 내부 수상을 다가 알코올류를 사용하면 비타민 C 나 활성 효소의 안정화도 기대할 수 있다.

그러나 이러한 장점에도 불구하고 다상 에멀전은 그 자체가 매우 불안정하기 때문에 실제 상업적으로 적용하는데 있어 많은 문제점이 있다. 다상 에멀전의 안정성에 영향을 주는 인자로는 1 차 유화제(W/O 상)와 2 차 유화제(O/W)의 비율, 내부 수상의 전해질 종류와 함량, 제조 시 온도 및 교반 특성, Primary emulsion(W/O)과 Multiple emulsion 의 수상 함량 비율, 오일의 특성, 유화제와 오일의 친화성, 외부 수상내 Gel Network 에 의한 점도, 내부 수상의 합일에 의한 내부 수상의 외부로의 방출, 삼투 현상에 의한 외부 수상의 내부로의 유입과 유화 입자의 파괴 등을 거론할 수 있다.

W/O/W 다상 에멀전에서 오일 막은 내부 수상과 외부 수상의 반 투과막의 기능을 하며, 이때 발생하는 삼투압 차는 전해질이나 다른 수상 용해 물질(Protein, Glucose, Glycerol, Preservative, Drug 등)의 농도에 의해 형성된다. 따라서 이러한 삼투압 차를 최소로 하기 위해 Primary emulsion 의 안정성 보장이 되는 범위 내에서 최소한의 전해질 투입이 필요하다.

내부 수상의 삼투압이 매우 높아지면 물은 외상에서 내상으로 들어가고 물의 합입에 의해 내부 입자가 커진다. 그 후 물 입자는 합입과 확산 현상에 의해 외부로 방출된다. (그림 1)

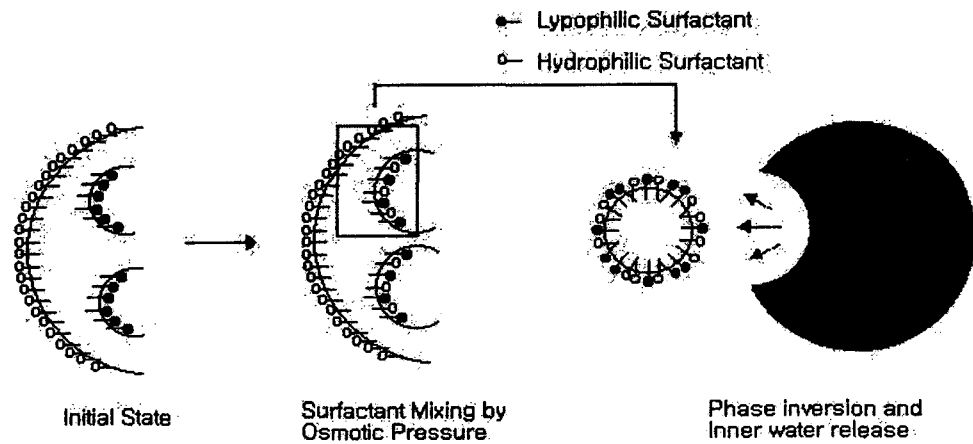


그림1 불안정한 오일/내부수상 계면 형성에 따른 전상 발생과 점차적인 내부 수상의 방출

이러한 현상을 Release Kinetics 라 하는데 Release Kinetics 는 다음에 의해 관찰 가능하다.

- 다중 입자 크기의 변화
- 점도 변화
- 내부 수상의 전해질이 외부로의 방출됨에 따른 전기 전도도의 변화

본 연구는 다상 에멀전의 안정화에 영향을 미치는 여러 변수 중 삼투 현상에 주목하여 다상 에멀전내 삼투 현상의 관찰과 보습제에 의한 삼투압 감소 효과에 대해 밝혀 보고자 한다.

## II. 실험 및 재료

### 1. 에멀전 제조 및 시약

Primary emulsion 은 Mineral Oil 20%, Methyl glucose oleate 5%, 전해질(NaCl, MgSO4·7H2O) 적량을 사용하여 상온 제조하였으며, 다상 에멀전은 Polysorbate 20 5%, Primary emulsion

30%를 Homo Mixer 를 이용하여 상온 제조하였다. 그리고 외상 증점제로 Hydroxyethylcellulose 를 사용하였다. 에멀전 제조에 사용된 시약은 모두 화장품 등급을 이용하였다. 전기 전도도 결과는 실험 직후부터 2 시간 동안 측정하였으며, 유화입자의 안정성은 실험직후, 3 시간 후, 6 시간 후, 1 일, 2 일, 3 일, 4 일, 5 일, 6 일, 7 일 후 유화 입자를 관찰하였다.

## 2. 삼투압 측정 실험

다상 에멀전에서 삼투 현상의 관찰과 에멀전에 미치는 영향을 알아보기 위해 Primary emulsion 의 내부 수상에 NaCl (Showa, FW 58.44, 일본)을 2.0% 투입하고 외부 수상에 NaCl 을 각각 0.0%, 1.0%, 1.6%을 투입 제조 하였으며, 샘플 G 의 경우 내부 수상에 NaCl 0.0%, 외부 수상에 NaCl 1.0%를 투입하여 다상 에멀전을 제조한 다음 각 제조 시료의 유화 안정성 변화를 현미경과 Conductivity meter(HANNA instruments HI8633)로 관찰하였다.

## 3. 보습제에 의한 삼투압 감소 실험

제조된 다상 에멀전에서 외부 수상에 투입된 보습제에 따른 내상으로의 삼투압 감소 효과를 알아보기 위해 다상 에멀전의 내부 수상 전해질인 NaCl 의 함량은 2.0%로 고정하고 외부 수상에는 일반적으로 보습제로 화장품에 많이 적용되고 있는 Betaine, Trehalose, Butylene glycol 외에 Glucose 를 각각 5.0% 투입 제조한 다음 각 제조 시료의 유화 안정성 변화를 현미경과 Conductivity meter(HANNA instruments HI8633)로 관찰하였다.

베타인(Fin sugar, 미국)과 트레할로스(ichimaru, 일본), 부틸렌글리콜(Daicell, 일본)은 화장품 등급을 사용하였으며 글루코스(Sigma, 미국)는 시약 등급을 사용하였다.

## 4. 전해질에 의한 영향 실험

Primary emulsion 제조에 사용되는 전해질 중 1 가 이온(NaCl)과 2 가 이온(MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)이 다상 에멀전의 안정성에 미치는 영향에 대해 알아 보기 위해 다상 에멀전의 내상에 NaCl 과 MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (Showa, FW 246.5, 일본)를 동일 함량 농도 2%를 투입하

여 유화 안정성 변화를 관찰하였으며, 또한 NaCl 을  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  와 동일 mole 농도인 0.475% 투입하여 에멀전 제조 후 각 시료의 유화 안정성 변화를 현미경과 Conductivity meter(HANNA instruments HI8633)로 관찰하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 삼투압이 다상 에멀전의 안정성에 미치는 영향

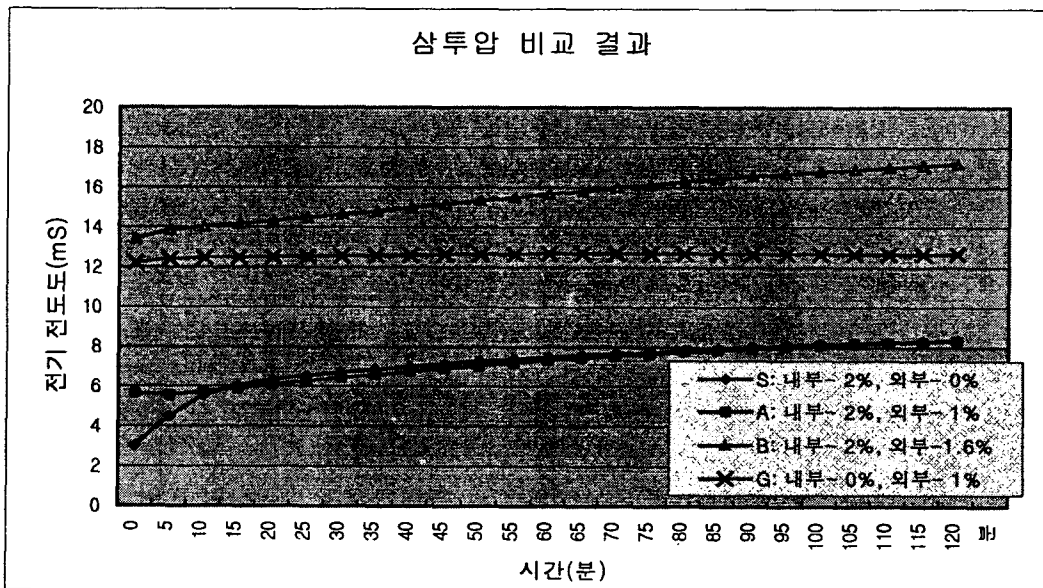


그림 2. 다상 에멀전에서 삼투압의 영향에 대한 전기 전도도 측정 결과

시료 S 는 내상으로 강한 삼투압 존재하여, 시간이 지남에 따라 내부 수상이 외부로 방출되어 전기 전도도가 증가하여 7 일 후 O/W 상태로 존재하게 된다.(사진 1) 시료 A 는 내부 삼투압이 외부보다 높은 상태로 다상 에멀전 입자가 안정하였다. 이는 내외부간 삼투압 차가 적고 이에 따른 계면활성제 및 NaCl 의 이동량이 적어 안정성이 증가되었음을 알 수 있었다.(사진 2) 시료 B 는 내외부 삼투압이 동일한 상태로 외부 NaCl 양이 많음에 따라 초기 전도도 전체 수치가 높고 내부 NaCl 의 점차적인 방출에 의해 전도도 값이 증가되었으나 다상 에멀전 입자는 시간이 지남에 따라 붕괴되었다.(사진 3) 시료 G 는 외부

로의 삼투압만 존재하기 때문에 전도도 값의 변화가 없고, 입자는 제조 시부터 내부 입자가 삼투 현상에 의해 외부로 모두 방출되어 O/W 상태로 존재하였다.(사진 4)

상기 실험 결과, 다상 에멀전의 안정성을 높이려면 외상에 NaCl 을 투입하여 삼투압 차이를 줄이고 내부 삼투압을 외부 보다 높여야 하며 그리고 내상에 전해질이 없으면 삼투 현상으로 내부 수상이 외부로 모두 방출되어 다중 에멀전이 형성되지 않음을 확인하였다.

## 2. 다상 에멀전에 있어 외상 보습제에 의한 삼투압 감소 효과

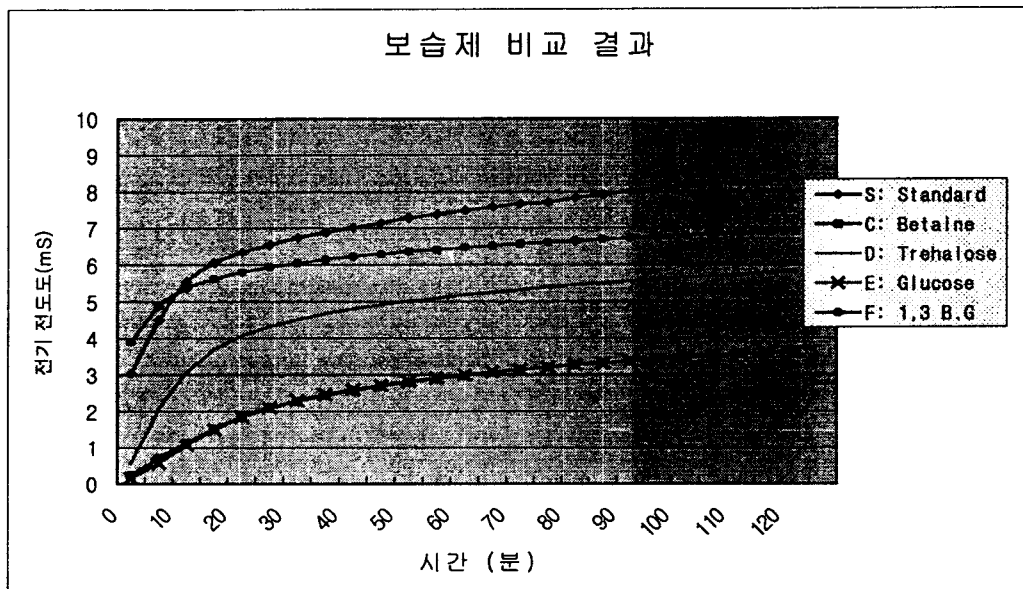


그림 3. 다상 에멀전에서 외부 수상에 투입된 보습제 종류에 따른 전기

### 전도도 측정 결과

시료 C 는 초기 전도도 값이 낮고 전도도 변화가 적으며 다상 에멀전 입자 상태가 안정하였는데 이는 베타인에 의해 내부로의 삼투압이 감소되어, 내부 수상의 안정성이 증가되고 NaCl 의 외부로의 방출 속도가 지연되었기 때문으로 판단된다. (사진 5) 시료 E 도 시료 C 와 동일한 결과를 나타내었다.

시료 D 는 초기 전도도 값이 낮으나 변화량이 크고 다상 에멀전 입자가 불안정한데 이는

트레할로스에 의한 삼투압 감소 효과는 어느 정도 있으나 NaCl 의 외부로의 유출량이 많아 전도도 변화량이 커서 내부 입자가 외부로 방출되는 양 또한 크기 때문이다. (사진 6) 시료 F 역시 정도의 차이는 있으나 시료 D와 유사한 양상을 보였다. (사진 7)

### 3. 전해질이 다상 에멀전의 안정성에 미치는 영향

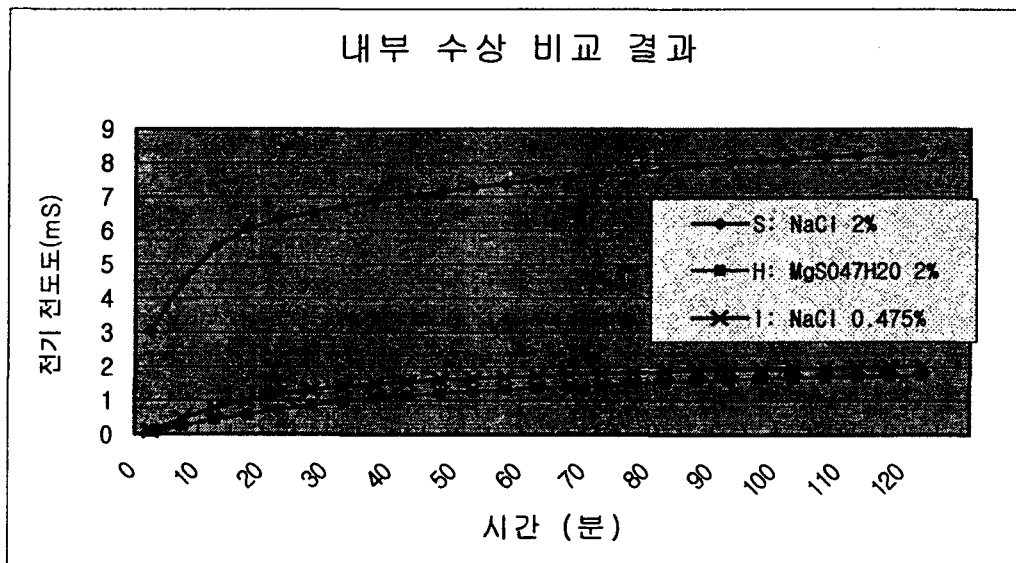


그림 4. 다상 에멀전에서 NaCl 과 MgSO4 7H2O 의 내부 수상 투입시 전기 전도도 측정 결과

시료 H 는 MgSO4 의 외부로의 방출 속도는 느리나 다상 에멀전 입자는 불안정 하였으며 (사진 8) 시료 I 는 NaCl 의 외부로의 방출 속도는 다소 빠르나 다상 에멀전 입자는 안정한 결과를 얻었다. (사진 9)

결국 NaCl 이 MgSO4 에 비해 방출 정도 빠르나 유화 입자 안정성 면에서 NaCl 이 우수한 까닭은 NaCl 이 MgSO4 에 비해 삼투압 및 물에 대한 용해도가 높은 이유로 해석된다. (그림 5)

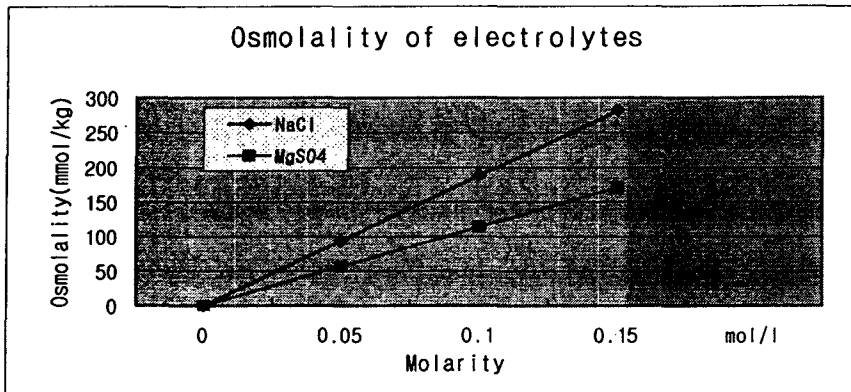


그림 5. NaCl 과 MgSO<sub>4</sub> 의 삼투압 측정 비교 결과

#### IV. 요약

다상 에멀전의 제조에 있어 염이 존재하지 않을 시 삼투 현상으로 인해 내부의 수상이 외부로 모두 방출되어 다상 에멀전이 형성되지 않음으로 내상에 NaCl 과 같은 염의 최소한의 함량이 필요하다. 그러나 이에 따른 부작용으로 내상에 염이 존재하면 외상에서 내상으로의 삼투압이 형성되게 된다. 따라서 삼투압의 균형은 다상 에멀전의 초기 수시간 동안의 안정화에 중요하며, 삼투압 균형에 있어 내상이 외상보다 높은 것이 안정성이 높다는 것을 실험으로 확인하였으며, 본 연구 결과 삼투압을 감소시키는 방법으로 외부 수상에 NaCl 같은 전해질이나 베타인, 글루코스와 같은 삼투 효과가 있는 단당류 보습 성분의 투입이 필요하다. 특히, 베타인과 글루코스는 우수한 삼투압 감소 효과가 있었으며 이에 따른 다상 에멀전의 입자 안정성 증가도 확인할 수 있었다.

또한 내부 수상에 사용한 전해질 중에서 NaCl 이 MgSO<sub>4</sub> 보다 내부 W/O 상의 지속력 및 W/O/W 다상의 입자 안정성 면에서 우수하였다. 이는 NaCl 이 MgSO<sub>4</sub> 보다 물에 대한 용해도와 삼투압 자체가 크고 2 가 이온에 비해 다상 에멀전 형성시 주요 계면활성제에 미치는 영향이 적어 안정성이 증가된 것으로 판단된다.

#### V. 참고 문헌



1. A Stable W/O/W Multiple Emulsion (C&T ; 1990. 11)
2. New Formulation Possibilities Offered by Silicone Copolyols (C&T ; 1995. 3)
3. W/O/W Multiple Emulsion (C&T ; 1991. 11)
4. Novel multiple-phase emulsions for stable incorporation of vitamin C derivatives and enzymes  
(Dahms & Tagawa Paper No. 21 19<sup>th</sup> IFSCC Congress)
5. Personal Care Sufactants Semina : ICI Surfactants (26, 27<sup>th</sup> October 1995 YangPyong KOREA)
6. Multiple emulsion in Cosmetics by MC Taelman and Dr P Loll
7. Water/Oil/Water 다중유화의 안정성과 약물 방출 : 외부 수상에 포함된 글루코즈에 의한 삼투압 조절 효과 (건국대 공과대학 공업화학과 ; 1996. 9. 2)
8. 성문 이화학사전 (한국 사전 연구사)
9. 전기 화학 측정법 : 제 2 장 전해질 용액