

Polyglyceryl-10 Stearate를 이용한 W/O/W 다중 에멀전의 제조에 관한 연구

유정민[†]·최세범·김경민·김성호·이청희·이상길·표형배

한불화장품(주) 기술연구원 화장품 연구소
(2014년 7월 10일 접수, 2014년 7월 18일 수정, 2014년 8월 19일 채택)

A Study on the Formation of a W/O/W Multiple Emulsion by Polyglyceryl-10 Stearate

Jung Min Yoo[†], Se Bum Choi, Kyung Min Kim, Seong Ho Kim, Chung Hee Lee, Sang Gil Lee, and Hyeong Bae Pyo

Cosmetic Research Institute, Hanbul Cosmetics Co. Ltd, 547-62, Daesung-ro, Samsung-myun, Chungbuk 369-834, Korea
(Received July 10, 2014; Revised July 18, 2014; Accepted August 19, 2014)

요약: 다중 에멀전은 다층 구조를 갖는 에멀전으로 W/O/W형과 O/W/O형으로 구분된다. 화장품 분야에서 다중 에멀전은 불안정한 유효성분의 안정화를 위해 이용되지만, 제조의 어려움과 안정성 등의 문제로 잘 이용되지 않는다. 본 연구에서는 다중 에멀전의 제조에 있어 2 단계(two-step) 유화법을 이용하여 W/O/W형 다중 에멀전을 제조하였고, 다중 에멀전의 형성에 영향을 주는 요소 중 유화제의 계열에 초점을 두어 유화 안정성 및 에멀전 형성정도를 측정하였다. 결과를 통해 다중 에멀전은 오일의 특성에 따라 polyglyceryl-10 stearate 유화제에 의해 다중 에멀전의 형성이 달라지는 것을 확인하였고, 이를 통해 주 유화제로써 polyglyceryl-10 stearate 유화제의 적용이 다중 에멀전 형성 및 안정화의 가능성이 있음을 제시하였다.

Abstract: Multiple emulsions, called multiphase emulsions, include water-in-oil-in-water (W/O/W) type and oil-in-water-in-oil (O/W/O) type emulsions. In cosmetic industry, they are used to stabilize active ingredients but the applicability of the multiple emulsions is limited because of low stability and difficulty of manufacturing. In this study, we investigated a two-step emulsification process for a W/O/W type emulsion. We also investigated the change of stability using different emulsifiers and oil polarity. The results suggested that polyglyceryl-10 stearate, as a main emulsifier, played an important role in the stability and the formation of the multiple emulsions.

Keywords: W/O/W multiple emulsion, two-step emulsification, Polyglyceryl-10 stearate, stability

1. 서 론

분산상 중에 별도의 상이 분산된 다층 구조의 다중형 유화는 분산상의 종류에 따라 W/O/W형과 O/W/O형으로 분류되며, 용해도 등의 제한사항으로 O/W/O형 유화보다는 W/O/W형 유화를 여러 산업에서 이용하고 있다. 대표적으로 의약품 분야에서는 약물 전달 수단(DDS, Drug Delivery System)으로 이용되며, 식품과 화장품 분야 등 다양한 분야에서도 이용된다[1-2].

특히 화장품 분야에서의 다중형 유화는 유효성분의 안정화, 유효성분의 안정적인 피부 흡수, 독특한 사용감촉 등의 장점으로 이용되고 있다[3].

다중형 유화의 제조는 크게 1단계 유화법과 2단계 유화법으로 나뉘며, 주로 1단계 유화법보다는 2단계 유화법을 이용하고 있다. 2단계 유화법은 유화 입자의 다중층 형성에 이점이 있지만, 1차 W/O 에멀전을 형성한 후 2차 O/W 에멀전을 투입하는 등 재유화의 단점과 공정의 어려움이 있다. 이와 달리, 1단계 유화법

[†] 주 저자 (e-mail: buffy32@hanbul.co.kr)

은 제조는 용이하지만 유화입자의 다중층 형성이 어려워 잘 이용되지 않고 있다[3-4].

다중 에멀전의 유화법은 온도의 조건, 유화제의 특성 및 함량, 오일의 특성 등 다수의 변수가 존재하고 내부상의 삼투 현상 등 안정성 확보에 어려움이 따른다[5]. 최근에는 비이온 계면활성제와 오일의 특성을 이용하여 1단계 유화법의 다중 에멀전 형성, 유화 안정성, 레올로지 특성을 규명하는 연구가 진행되고 있고, 유화제의 조합에 따른 유화 안정성과 최대상의 액정 형성 등 다른 유화법을 접목한 2단계 유화법의 다중층 형성 및 안정성 연구가 진행되고 있다[5-7]. 그러나, 1단계와 2단계 유화법에 상관없이 다중 에멀전의 형성은 유화제 특성에 따른 적용과 더불어 유화제와 오일의 상용성 및 비율 등 다양한 변수가 존재하며 이를 규명하는 연구는 미비한 실정이다. 다중 에멀전의 형성과 안정성 확보를 위해서는 유화제의 특성이 고려되어야 하는데 이러한 특성은 계열에 따라 polyglyceryl ester, PEG ester, ether, polyether modified silicone, sugar ester, alkyl dimethicone copolyol, 혼합계열의 유화제 등으로 분류할 수 있으며, 오일의 특성에 따라서도 변수로 적용될 수 있다[8].

본 연구에서는 공정을 간단하게 한 2단계 유화법을 이용하여 W/O/W형 다중 에멀전을 형성하였다. 다중 에멀전 형성과 안정성 확보를 위한 변수로써 다양한 계열의 유화제, 에스테르계, 탄화수소계, 실리콘계 오일 및 유화제와 오일과의 비율 등을 고려하여 W/O/W형 에멀전의 입자 관찰 및 시간 경과에 따른 다중층 입자 지속성을 파악하였다. 다양한 유화제의 계열 중 polyglyceryl ester 계열의 polyglyceryl-10 stearate 유화제가 유화제의 조합 및 오일의 특성, 비율에 따라 다중 에멀전 형성 및 안정성에 관여되는 것을 확인하였다. Polyglyceryl ester는 그 종류에 따라 O/W, W/O 유화의 안정성을 높이는 계면활성제로 최근 안전성의 화두에 오른 polyethylene glycol (PEG)을 대체할 수 있는 유화제로 꼽히고 있으며 그 사용감 또한 부드러움을 유지하는 특징이 있다[8]. 특히, 이전 선행 연구에서 polyglyceryl ester 계열 중 polyglyceryl-10 stearate 유화제가 다중 에멀전을 형성할 수 있는 가능성을 제시하였지만, 주 유화제로써의 적용 연구는 미비한 실정이다[9]. 이에 본 연구에서 polyglyceryl-10 stearate를 주 유화제로 이용하여 다중 에멀전 형성에 미치는 영

향과 안정성을 확인함으로써 다중 에멀전 유화 시스템을 통한 안정적인 다중 에멀전 형성의 가능성을 제시하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

유화제는 O/W형, W/O형 에멀전에 사용되는 12종의 유화제를 선정하였고, 계열에 따라 polyglyceryl ester 계열의 유화제 polyglyceryl-10 stearate (Lonza, USA)와 polyglyceryl-3 stearate (Lonza, USA), PEG ester 계열의 유화제 PEG-20 glyceryl isostearate (Nishin, Japan)와 PEG-7 glyceryl cocoate (Croda, USA), ether 계열의 유화제 steareth-21 (Croda, USA)과 steareth-2 (Croda, USA), polyether modified silicone 계열의 유화제 PEG-11 methyl ether dimethicone (KCC, Korea)과 PEG-10 dimethicone (Shinetsu, Japan), sugar ester 계열의 유화제 sorbitan stearate (Croda, USA), alkyl dimethicone copolyol 계열의 유화제 cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone (Goldschmit, Germany), 혼합계열의 유화제 glyceryl stearate/PEG-100 stearate (Croda, USA)와 potassium cetyl phosphate/hydrogenated palm glyceride (Symrise, Germany)를 이용하였다. 오일로는 에스테르계 오일인 caprylic/capric triglyceride (PT Musim Mas, Indonesia), 탄화수소계 오일인 mineral oil (Kukdong oil & chemical, Korea), 실리콘계 오일인 dimethicone (KCC, Korea)을 이용하였고, 수분산성 폴리머로 carbomer (Lubrisol, USA)와 acrylates/C10-30 alkyl acrylate crosspolymer (Lubrisol, USA)를 이용하였다.

2.2. 2단계 유화법에 의한 다중(W/O/W) 에멀전의 제조

계열에 따라 유화제를 세분화하고 오일의 특성 중 에스테르계, 탄화수소계, 실리콘계 오일로 분류하여 상관관계를 관찰하였다. 또한, 수분산성 폴리머를 적용하여 겔 네트워크를 형성하였으며, 각각의 유화제 계열에 따라 W/O/W형 다중 에멀전의 형성 능력과 안정성을 관찰하였다. 구축된 다중 에멀전의 처방은 Table 1에 간단히 요약하였으며, 안정적인 다중 에멀전을 형성하는 유화제 계열을 선정하였다. 이용한 2단계 유화법의 W/O/W형 다중 에멀전의 제조는 단순 에멀전의 제조 공정과 같이 간단하게 구축하였으며, 호

Table 1. Ingredient and Composition of Multiple Emulsion

Ingredient	w/w (100%)								
	a	b	c	d	e	f	g	h	
A phase									
Water				to 100					
B phase									
Polyglyceryl-10 stearate	0.6	-	-	-	-	-	-	-	
Polyglyceryl-3 stearate	-	0.6	-	-	-	-	-	-	
Steareth-21	-	-	0.6	-	-	-	-	-	
Steareth-2	-	-	-	0.6	-	-	-	-	
PEG-11 methyl ether dimethicone	-	-	-	-	0.6	-	-	-	
PEG-10 dimethicone	-	-	-	-	-	0.6	-	-	
Glyceryl stearate/PEG-100 stearate	-	-	-	-	-	-	0.6	-	
Potassium cetyl phosphate/Hydrogenated palm glyceride	-	-	-	-	-	-	-	0.6	
Caprylic/capric triglyceride									
Mineral oil				5.00 ~ 10.00					
Dimethicone									
C phase									
Water				40.00					
Carbomer				0.10					
Acrylates/C10-30 alkyl acrylate crosspolymer				0.10					

모 믹서(TK. ROBO MICS, Tokushu Kika Co, Ltd., Japan)를 이용하여 제조하였다. 유화제와 오일을 78 ~ 80 °C의 고온에서 완전히 용해하여 수상에 투입하고 패들 공정으로 1차 유화를 진행하였다. 1차 유화 이후 정제수와 수분산성 폴리머를 투입하여 2000 rpm으로 5 min간 교반하여 다중 에멀전을 형성하였으며, 수분산성 폴리머 중 acrylates/C10-30 alkyl acrylate crosspolymer는 유화제 기능으로써 적용하였다.

2.3. 다중 에멀전 유화 입자 측정

제조된 W/O/W형 다중 에멀전의 유화 입자는 광학현미경(Model 339554, Nikon Co., Japan)과 Image analyzer (Model CP15U, Mitsubishi Co., Japan)를 이용하여 측정하였다.

2.4. 시간 경과에 따른 다중 에멀전의 형성 패턴

W/O/W형 다중 에멀전의 안정도 관찰은 유화 입자 측정과 동일한 조건으로 진행하였으며, 실온의 조건으로 4주 동안의 기간을 통해 에멀전의 유화 입자를 관찰하여 입자의 융합 및 다중 에멀전 형성에 따른 지속성을 확인하였다.

2.5. 유화제 및 오일의 비율에 따른 유화 입자 분석

Polyglyceryl-10 stearate 유화제와 에스테르계 오일을 선정하여 동일한 조건으로 에멀전을 제조하였으며, 유화제와 오일을 비율별로 측정하였다. 오일과 유화제의 비율은 Table 2에 나타내었으며, 광학현미경을 이용하여 다중층의 유화입자를 측정하여 최종 비율을 설정하였다.

Table 2. Formulation of a W/O/W Emulsion Containing Various Concentrations of Emulsifier

Ingredient	w/w (100%)				
	a	b	c	d	e
A phase					
Water			to 100		
B phase					
	0.2	-	-	-	-
	-	0.4		-	-
Polyglyceryl-10 stearate	-	-	0.6	-	-
	-	-	-	0.8	-
	-	-	-	-	1.0
Caprylic/capric triglyceride			5.00 ~ 10.00		
C phase					
Water			40.00		
Carbomer			0.10		
Acrylates/C10-30 alkyl acrylate crosspolymer			0.10		

Table 3. Formulation and Combination of Various Surfactants and Ester Oil

Ingredient	w/w (100%)		
	A	B	C
A phase			
Water		to 100	
B phase			
Polyglyceryl-10 stearate	0.60	-	-
Polyglyceryl-3 stearate	-	0.60	-
Steareth-21	-	-	0.60
Glyceryl stearate/PEG-100 stearate		0.20	
Cetearyl alcohol		0.20	
Caprylic/capric triglyceride		7.00	
C phase			
Water		40.00	
Carbomer		0.10	
Acrylates/C10-30 alkyl acrylate crosspolymer		0.10	

2.6. 유화제 및 오일 조합에 따른 유화 입자 비교

Table 3의 조성으로 유화제 및 오일 조합실험을 진행하였으며, 유화입자를 비교 관찰하였다. 결과는 광

학현미경을 이용하여 유화입자를 측정함으로써 유화제간의 다중층 형성 여부를 비교하였다.

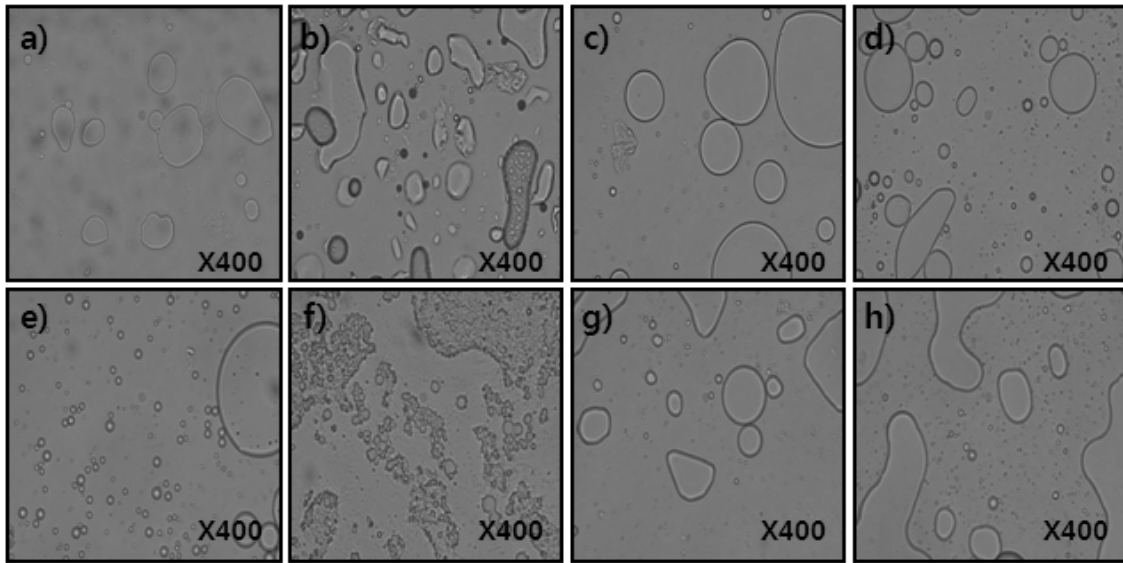


Figure 1. Microscopy images of a emulsion by emulsification without acrylates/C10-30 alkyl acrylate crosspolymer. a) Polyglyceryl-10 stearate, b) Polyglyceryl-3 stearate, c) Steareth-21, d) Steareth-2, e) PEG-11 methyl ether dimethicone, f) PEG-10 dimethicone, g) Glyceryl stearate/PEG-100 stearate, h) Potassium cetyl phosphate/hydrogenated palm glyceride.

3. 결 과

3.1. 2단계 유화법에 의한 W/O/W형 다중 에멀전 형성 능력

2단계 유화법에 의한 W/O/W형 다중 에멀전의 형성 여부를 확인하기 위해 계열에 따라 분류된 총 12개의 유화제를 이용하여 오일의 특성에 따라 다중 에멀전의 형성 실험을 진행하였다. 다중 에멀전의 형성은 단순 유화법과 같이 간단하게 구축한 2단계 유화법을 적용하였으며, 실험 방법 및 조성은 선행 연구의 방법으로 진행하였다[9]. Figure 1은 본 연구의 다중 에멀전 형성이 2단계 유화법을 통해 형성되고 있음을 보여주는 결과이다. 유화입자는 일반적인 O/W형 에멀전의 형성 공정을 이용하여 고온(78 ~ 80 °C)에서 수상에 유상을 첨가한 후 1차 유화를 진행하여 제조 직후를 측정하였다. 측정 결과 실험에 이용된 대다수의 유화제는 입자상으로 O/W형 에멀전의 입자를 형성하고 있지만 입자가 크고 배열이 불규칙함을 확인할 수 있고, 이를 통해 1단계 유화 공정으로는 다중 에멀전 형성에 어려움이 있음을 판단할 수 있다. 1차 유화 공정 이후의 수분산성 폴리머 적용은 점도 형성의 역할을 하지만, 수분산성 폴리머 중 acrylates/C10-30 alkyl acrylate crosspolymer는 유화 기능이 가능한 폴리머로 본 연구에서도 유화 기능의 목적으로 적용하였다. 결

과적으로 다중 에멀전의 형성 공정에서 1차 유화 이후 acrylates/C10-30 alkyl acrylate crosspolymer를 2차 유화 공정으로 적용한 Figure 2와 적용하지 않은 Figure 1의 유화입자를 비교해 볼 때, 다중 에멀전은 2단계 유화법을 통해 형성되고 있음을 확인할 수 있다.

간단히 구축된 2단계 유화법을 통해 에스테르계 오일과 다중층을 형성하는 유화제 계열을 선정하여 탄화수소계 및 실리콘계 오일에 동일한 조건으로 실험을 진행하였다. 결과를 토대로 polyglyceryl ester 계열, ether 계열, polyether modified silicone 계열의 유화제가 다중 에멀전을 형성하는 것을 확인하였고, 세 가지 계열의 유화제를 오일의 특성에 따라 재 실험하여 각각의 다중층 입자 형성 능력과 안정성을 관찰하였다.

3.2. 유화제 및 오일의 특성에 따른 다중 에멀전의 입자 분석

3.2.1. 에스테르계 오일에 따른 입자 분석

Table 1의 조성으로 에스테르계 오일인 caprylic/capric triglyceride를 이용하여 유화를 한 경우 혼합 유화제인 glyceryl stearate/PEG-100 stearate를 포함하여 polyglyceryl ester 계열인 polyglyceryl-10 stearate와 polyglyceryl-3 stearate, ether 계열 중 steareth-21, polyether

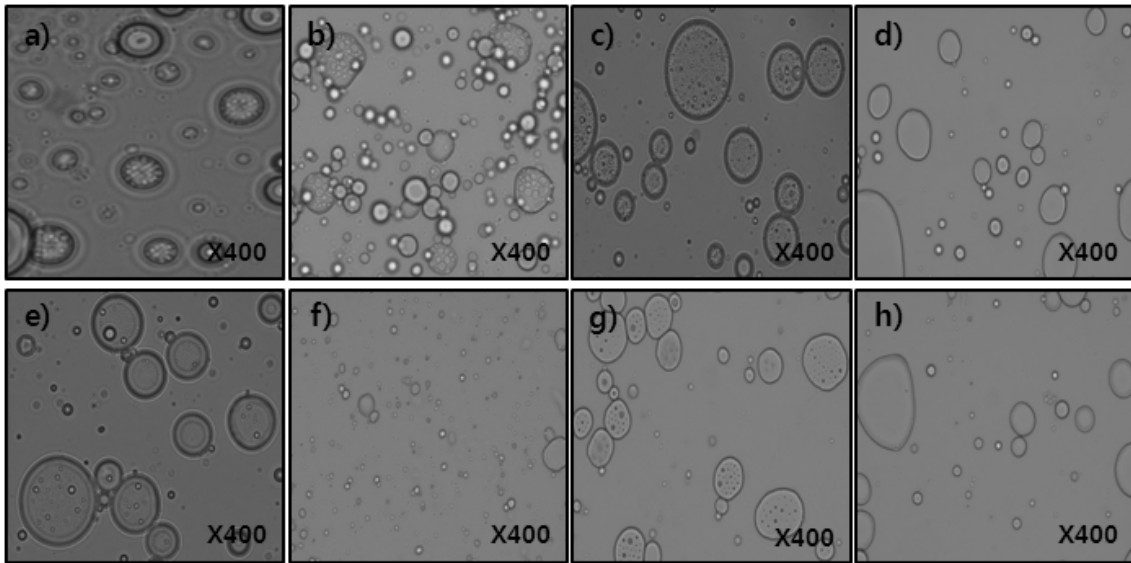


Figure 2. Particle shape of a W/O/W emulsion by 7% caprylic/capric triglyceride oil. It was incubated at room temperature for 4 weeks and then analyzed by Image analyzer, a) Polyglyceryl-10 stearate, b) Polyglyceryl-3 stearate, c) Steareth-21, d) Steareth-2, e) PEG-11 methyl ether dimethicone, f) PEG-10 dimethicone, g) Glyceryl stearate/PEG-100 stearate, h) Potassium cetyl phosphate/hydrogenated palm glyceride.

modified silicone 계열 중 PEG-11 methyl ether dimethicone 유화제가 다중 에멀전을 형성하는 것을 확인하였다(Figure 2). 특히, polyglyceryl ester 계열의 유화제는 친수·친유 특성과 관계없이 입자의 분포가 내부상에 작은 여러 입자를 포함함으로써 안정적임을 확인할 수 있었다. 앞서 언급한 바와 같이 polyglyceryl ester 계열은 기존의 PEG 계열의 유화제를 대신할 수 있는 유화제로 글리세롤과 지방산을 에스테르화하여 만든 유화제이다. 종류에 따라 다르지만 대칭 구조를 가지고 있어 안정적인 입자를 유지하며 triglyceride의 구조 외에도 극성의 특성을 지닌 오일을 단순 유화 과정에서 안정적으로 유화 시스템을 유지할 것으로 판단된다. 이러한 특성을 비추어 에스테르계의 특성을 가지는 오일은 다른 유화제 계열과 더불어 polyglyceryl ester 계열의 유화제 조합을 통해 안정적인 다중층을 형성할 수 있음을 제시하였다.

3.2.2. Polyglyceryl-10 stearate 유화제와 오일 특성에 따른 다중 에멀전 형성

에스테르계 오일을 적용하여 안정적인 다중층 에멀전을 형성한 polyglyceryl-10 stearate 유화제와 탄화수소계 오일인 mineral oil 및 실리콘계 오일인 dimethi-

cone을 동일한 조건으로 다중 에멀전 형성 여부를 비교하였다. 에스테르계 오일과는 달리 polyglyceryl-10 stearate 유화제는 탄화수소계 및 실리콘계 오일의 적용 시 다중 에멀전을 형성하지 못하는 것을 확인하였다(Figure 3). Mineral oil의 경우, 탄화수소계의 특성에 따른 계면장력 차이로 계면활성제, 물, 탄화수소계 오일의 3상 조합에서 유화 온도 영향에 의해 유화 시스템이 변하게 되어 다중층의 입자 형성에 어려움이 있는 것으로 판단된다[10]. 또한, dimethicone의 경우 다른 오일과는 달리 초기 공정에서 불안정한 유화과정을 보였으며, 정상 또한 백색의 유액이 아닌 젤상의 결과를 나타내었다. 이는 다른 오일과는 달리 실리콘계 오일의 특성상 비교적 높은 굴절률에 입각한 결과로써 입자는 형성하고 있지만 백색의 유액과 같이 수상과의 굴절률 차이가 크지 않기 때문에 나타난 것으로 판단된다. 실리콘 오일은 구조적으로 극성의 골격과 메틸기를 포함하는 비극성 치환기로 이루어진 특성을 가지고 있으며 제형 내 많이 이용되고 있다. 그러나, 유화과정에서 실리콘 오일의 상용성이 에스테르계 오일에 비해 떨어지며, 불안정한 유화입자를 형성한다. 다중 에멀전 형성은 초기 유화 조건이 중요시 되는데, 본 실험의 실리콘계 오일의 유화 단계에서 수

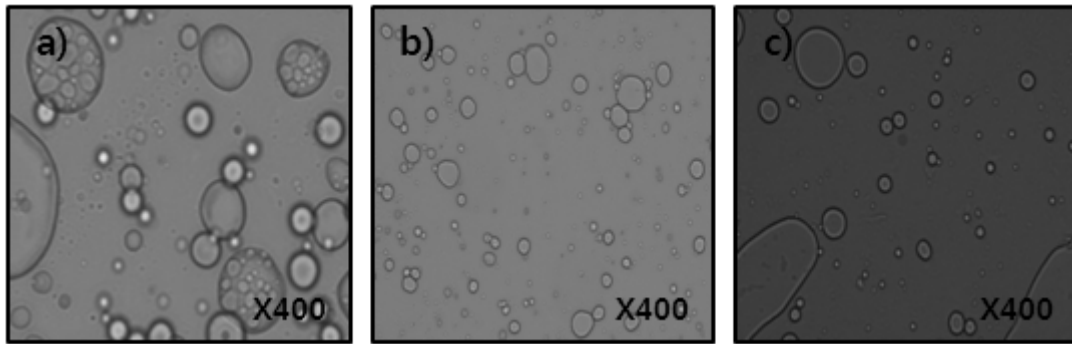


Figure 3. Optical microscopy images of a W/O/W emulsion based on polyglyceryl-10 stearate with 7% various oils, a) Caprylic/capric triglyceride, b) Mineral oil, c) Dimethicone.

상과 유상이 분리가 되는 불안정한 상태를 나타내었고 결과적으로 다중층 형성에 어려움이 있음을 확인하였다. 본 결과를 통해 polyglyceryl-10 stearate 유화제를 적용한 다중 에멀전 형성이 오일의 특성에 따라 달라지는 것을 확인할 수 있었다.

3.3. 시간 경과에 따른 W/O/W 다중 에멀전의 형성 패턴

일반적으로 유화 기술은 미셀을 형성하는 가용화 기술과 달리 열역학적으로 불안정한 상태로 상의 분리가 쉽다. 다중층을 형성하는 다중 에멀전은 초기에 형성된 입자와 달리 시간의 경과에 따라 합일에 의해 입자들이 융합이 되어 단순 유화의 에멀전 입자를 형성하게 되고 결국은 에멀전의 분리 현상이 일어난다. 이는 다중층을 형성하고 있는 수상이 오일층을 투과하여 점차적으로 수용성 부분의 수축을 유발하는 삼투현상에 의해 분산의 파괴가 일어나는 것이다[7]. 보통 2단계 유화법의 경우 삼투현상을 방지하기 위해 전해질을 이용하여 에멀전의 안정성을 확보하는 반면, 실험에 이용된 유화법은 전해질을 이용하지 않고 단순 유화와 동일한 조건으로 진행하였다. Polyglyceryl-10 stearate 유화제를 포함한 다중 에멀전을 형성한 샘플을 기준으로 4주 동안 실온에서 상 분리 현상을 관찰하였고, 시간 경과에 따른 입자의 다중층 지속 여부에 대한 그 패턴을 관찰하였다. 관찰 결과 다중 에멀전을 형성한 샘플은 상 분리가 없음을 확인하였다(결과를 나타내지는 않았음). 또한, Figure 2의 결과로 미루어 볼 때, W/O/W형 다중 에멀전이 형성된 샘플의 경우 시간의 경과에도 입자간의 융합없이 다중층을 형성하고 있음을 확인하였다. 이는 일정 기간의 조건하에

polyglyceryl-10 stearate 유화제에 의한 다중층 입자가 유지되고 있음을 확인할 수 있는 결과이다. 그러나, 본 결과를 통해서도 유화 안정성 측면에서 장기적 관찰과 극조건을 배제하여 에멀전의 안정성을 확보하였다는 결론은 도출할 수는 없기 때문에 향후 여러 변수를 적용하여 안정성을 확보하는 연구가 필요한 실정이다.

3.4. 유화제 및 오일의 비율에 따른 유화 입자 분석

W/O/W형 다중 에멀전은 통상적으로 내부 입자의 패턴을 3가지로 분류한다. 오일층 내부에 하나의 큰 수용성 입자, 오일층 내부의 작은 몇몇개의 수용성 입자, 오일층 내부의 다량의 크고 작은 수용성 입자로 분류된다[11]. 본 실험은 유화제와 오일에 따른 최적의 비율 조건과 형성된 다중 에멀전의 패턴을 비교하기 위함이다. Figure 4는 polyglyceryl-10 stearate 유화제와 오일의 비율에 따라 어떠한 패턴으로 다중층을 형성하는지 결과를 나타내고 있다. 에스테르계 오일의 함량을 고정하고 polyglyceryl-10 stearate 유화제의 함량에 변화를 주었을 때 0.6% 이하의 함량에서 안정적인 다중 에멀전을 형성하였고, 0.8% 이상의 함량에서는 다중 에멀전의 입자보다는 단순 에멀전의 유화 입자가 배열되었음을 관찰할 수 있었다. 또한, 형성된 유화입자 패턴은 함량에 상관없이 오일층 내부의 크고 작은 수용성 입자를 확인할 수 있었다. 비록 본 실험 결과를 통해서도 비율에 따른 다중층의 내부상 패턴을 확인할 수는 없었지만, polyglyceryl-10 stearate 유화제와 에스테르계 오일의 함량비가 0.6 : 7의 비율일 때 안정적인 다중 에멀전을 형성하는 것을 확인할 수

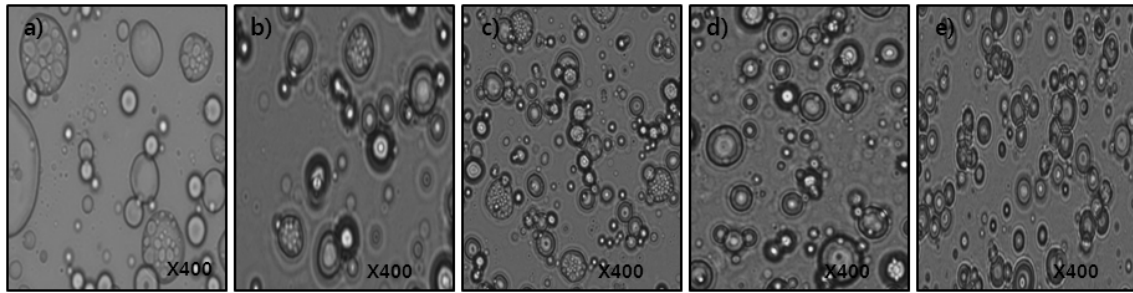


Figure 4. Particle shape and distribution pattern of a W/O/W emulsion containing various concentrations of polyglyceryl-10 stearate and 7% caprylic/capric triglyceride oil, a) 0.2% b) 0.4% c) 0.6% d) 0.8%, e) 1.0%.

있었다. 서론에 언급했듯이, 다중 에멀전의 형성에 있어 유화제와 오일의 비율은 중요한 요소이기 때문에 향후 에스테르계 오일과의 조합은 polyglyceryl-10 stearate 유화제의 비율에 따라 다중 에멀전 형성과 안정성에 기여될 수 있다고 판단된다.

3.5. 유화제 및 오일 조합에 따른 유화입자 비교

Polyglyceryl-10 stearate 유화제와 다른 유화제 2종을 선정하여 보조 유화제 및 오일과의 조합 실험을 진행하였으며, 함량은 Table 3에 나타내었다. 주 유화제 1종과 보조 유화제 1종, 에스테르계 오일 1종을 선정하여 최적의 조합을 설정하였다. 유화제와 오일의 비율은 Figure 4의 결과를 바탕으로 설정하였으며, 보조 유화제로는 혼합 유화제인 glyceryl stearate/PEG-100 stearate로 고정하였다. 유화제의 종류에 따라 다중 에멀전의 형성 여부를 확인한 결과, 유화제의 조합은 polyglyceryl-10 stearate 유화제의 함유 여부에 따라 유화입자의 다중층이 형성되는 것을 확인할 수 있었다 (Figure 5). 이는 유화제와 오일의 조합에 있어 polyglyceryl-10 stearate 유화제의 적용이 다중 에멀전의 형성에 있어 비교적 안정적인 유화능력을 가지고 있음을 유추할 수 있다. 또한, 결과를 나타내지는 않았지만, polyglyceryl-10 stearate 유화제를 이용한 다중 에멀전의 제조에 있어 수상의 함량도 중요 변수로 작용하였다. 2차 유화공정 중 수분산성 폴리머와 함께 수상이 적용되었을 때, 수상의 함량은 전체 함량의 약 30 ~ 40%를 적용하였을 때 다중 에멀전을 형성할 수 있었다. 2차 유화 공정의 수상 함량을 30% 미만으로 적용하였을 때 다중층의 형성은 이루어지지만 분포도가 낮아지는 것을 관찰하였고, 반대로 40%를 초과하였을

때는 단순한 O/W 에멀전의 유화입자를 관찰할 수 있었다. 즉, 최외상의 수상 함량도 다중층의 유화입자를 형성하는데 있어 변수로써 작용할 수 있다는 것을 유추할 수 있다. 결과적으로 다중 에멀전의 형성에 있어 오일의 비율과 수상의 비율을 적정 비율로 고정하여 polyglyceryl-10 stearate 유화제를 주 유화제로써 적용한다면 안정적인 다중 에멀전을 형성할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 W/O/W형 다중 에멀전의 제조 방법 중 2단계 유화법을 간단하게 구축하여 유화제의 계열과 오일 특성의 상관관계를 파악함으로써 유화의 다중성 및 안정성에 미치는 영향을 확인하였다. 계열에 따른 유화제와 오일 특성에 따라 W/O/W형 다중 에멀전을 형성하는데 영향을 미치는 변수를 달리하고 다중 에멀전의 형성 능력과 입자의 형태를 비교함으로써 4주간의 다중층 입자의 지속 패턴을 관찰하였다. 계열에 따른 유화제를 분류하여 실험을 진행한 결과, 에스테르계 오일과의 상용성에서는 계열에 따라 다수의 유화제가 다중형 에멀전을 형성하는 것을 관찰하였고, 이와 더불어 polyglyceryl-10 stearate 유화제 적용이 다중층 유화입자의 형성 가능성을 확인할 수 있었다. 그러나, 오일 특성을 달리하여 다중층 형성 여부를 관찰한 결과 에스테르계 오일과는 달리 탄화수소 및 실리콘계 오일의 경우 다중층 형성에 어려움이 있는 것을 확인하였다. 이는 유화제와 오일의 특성, 비율, 유화 온도에 따라 에멀전의 다중층을 형성하는데 영향이 있는 것으로 판단할 수 있다. Polyglyceryl-10 stearate

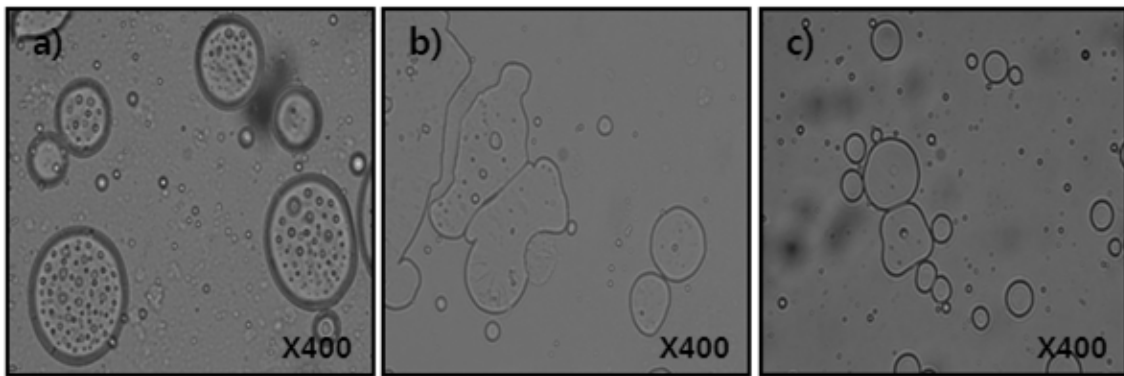


Figure 5. Microscopy images of the multiple emulsion formation by various emulsifiers. It was incubated at 25 °C for 2 weeks. a) Polyglyceryl-10 stearate, b) Polyglyceryl-3 stearate, c) Steareth-21.

유화제를 이용하여 오일과의 비율에 따른 패턴을 비교한 결과, 오일 내부의 크고 작은 수용성 입자가 형성됨을 관찰하였다. 또한, 다중 에멀전 형성에 있어 polyglyceryl-10 stearate 유화제와 에스테르계 오일은 0.6 : 7의 비율에서 안정적임을 확인하였고, 이를 바탕으로 다양한 유화제의 다중층 형성 여부에 관한 오일의 조합 실험을 진행한 결과, 주 유화제로써 polyglyceryl-10 stearate를 적용한 경우 다른 계열의 유화제보다 안정적으로 다중층 유화입자를 형성하는 것을 확인할 수 있었다.

본 연구의 결과를 통해 간단한 제조 공정을 통한 다중 에멀전 형성과 더불어 주 유화제로써 polyglyceryl-10 stearate 유화제의 이용이 다중 에멀전의 안정성과 입자의 다중성에 연관이 있음을 확인하였다. 그러나 polyglyceryl-10 stearate의 유화제에 의한 다중 에멀전 형성의 정확한 메커니즘과 원리를 규명하지 못했고, 극조건의 유화 안정화 연구가 더 필요한 실정이다. 향후 polyglyceryl-10 stearate의 유화제를 이용한 다중 에멀전의 입자 형성 메커니즘과 패턴 분석 등의 연구를 진행할 계획이며, 이를 통해 주 유화제로써 polyglyceryl-10 stearate를 이용한 안정한 다중 에멀전 시스템을 확립한다면 여러 산업분야에서의 응용을 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

Reference

1. N. Khalid, I. Kobayashi, M. A. Neves, K. Uemura, and M. Nakajima, Preparation and characterization of water-in-oil-in-water emulsions containing a high concentration of L-Ascorbic acid, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **77**(6), 1171 (2013).
2. S. Y. Leclercq, R. M. dos Santos, L. B. Macedo, P. C. Campos, T. C. Ferreira, J. G. de Almeida, J. G. Seniuk, R. Serakides, A. Silva-Cunha, and S. L. Fialho, Evaluation of water-in-oil-in-water multiple emulsion and microemulsion as potential adjuvants for immunization with rabies antigen, *Eur. J. Pharm. Sci.*, **43**(5), 378 (2011).
3. K. Y. Kyong and C. K. Lee, Development and prospect of emulsion technology in cosmetics, *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea*, **32**(4), 209 (2006).
4. J. J. Shin, G. S. Lee, K. C. Kang, and H. B. Pyo, The effect of osmotic pressure in W/O/W multiple emulsion, *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea*, **26**(1), 139 (2000).
5. T. Ito, Y. Tsuji, K. Aramaki, and N. Tonooka, Two-step emulsification process for water-in-oil-in-water multiple emulsions stabilized by lamellar liquid crystals, *J. Oleo. Sci.*, **61**(8) 413 (2012).
6. J. M. Morais, P. A. Rocha-Filho, and D. J. Burgess, Relationship between rheological properties and one-step W/O/W multiple emulsion formation, *Langmuir*, **26**(23), 17874 (2010).
7. J. Jiao and D. J. Burgess, Rheology and stability of water-in-oil-in-water multiple emulsion containing Span 83 and Tween 80, *AAPS Pharmsci.*, **5**(1), E7

- (2003).
8. W. H. Kim, K. S. Lee, and K. K. Lee, An experimental study on the property and stability of W/O emulsion by various structures of emulsifier, *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea*, **38**(2), 119 (2012).
 9. S. G. Kim, Ph. D. Dissertation, Daegu Hanny Univ., Daegu, Korea (2010).
 10. M. J. Bae and J. C. Lim, Dynamic behavior study in systems containing nonpolar hydrocarbon oil an $C_{12}E_5$ nonionic surfactant, *Kor. Chem. Eng. Res.*, **47**(1), 46 (2009).
 11. M. Bonnet, M. Cansell, F. Placin, M. Anton, and F. Leal-Calderon, Impact of sodium caseinate concentration and location on magnesium release from multiple W/O/W emulsions, *Langmuir*, **26**(12), 9250 (2010).