

## 고상-액상 전이형 에멀전의 레올로지 거동

박 병 규<sup>†</sup> · 한 종 섭 · 이 상 민 · 이 천 구 · 윤 명 석

LG생활건강기술연구원 화장품연구소  
(2005년 2월 21일 접수, 2005년 3월 7일 채택)

### The Rheological Behaviors of Solid-Liquid Transfer Emulsion

Byeong Gyu Park<sup>†</sup>, Jong Sub Han, Sang Min Lee, Cheon Koo Lee, and Mounng Seok Yoon

Research center of LG Household & Health Care Ltd., 84 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea  
(Received February 21, 2005; Accepted March 7, 2005)

**요약:** 본 연구는 고형상 에멀전의 표면에서 일어나는 물리적 특성을 레올로지를 이용해 관찰해 보았다. 고형상 에멀전이 전단변형에 따라 고상에서 액상으로의 전이시 전단속도가 큰 고형상 에멀전의 경우 낮은 전단변형과 높은 전단변형에서 두 번의 전이 구간을 보여주는 반면에 전단속도가 작은 고형상 에멀전의 경우 높은 전단변형에서 전이구간이 한 번만 나타내는 것을 볼 수 있었다. 이는 고형상 에멀전의 전단변형에 따른 표면의 물리적 특성이 중요한 요소로서 고형상 에멀전의 구성요소들에 따라 변화하게 된다. 유상과 수상으로 구성되어진 고형상 에멀전에서 수상의 함량이 증가하게 되면 표면전이(surface transition) 구간이 점점 줄어들다가 사라지는 것을 볼 수 있었으며, 유상과 분체로 구성되어진 고형상 에멀전에서는 분체의 함량이 증가함에 따라 표면 전이 구간이 점점 증가하는 것을 볼 수 있었다. 그리고 유상, 수상, 그리고 분체로 이루어진 고형상 에멀전에서는 분체의 함량이 증가함에 따라 표면전이 구간이 점점 줄어들다가 사라지는 것을 볼 수 있었다.

**Abstract:** A solid state emulsion having high velocity gradient shows two important transition ranges in the plot of storage modulus( $G'$ ) as a function of shear strain, when the state is changed from solid to liquid. However, a solid state emulsion having low velocity gradient shows only one apparent transition range when the change from solid to liquid state takes place. The result implies the importance of the surface properties in the solid state emulsion. The addition of water phase in the solid state emulsion reduces the modulus in the surface transition range by increasing interfacial friction and weakening the matrix. The addition of pigments increases the modulus in the surface transition range by reinforcing the matrix, when there is no water phase in the solid state emulsion. When the solid state emulsion has water phase, however, the addition of pigments decreases the modulus in the surface transition range.

**Keywords:** emulsion, rheology, modulus, velocity gradient, surface transition

## 1. 서 론

에멀전은 레올로지 거동 형태에 따라 크게 네 가지 형태로 나뉘어 질 수 있는데 이는 내상의 농도에 좌우되는 것이다. 먼저 아주 묽은 에멀전(very dilute emulsion)은 뉴토니안(Newtonian) 흐름을 나타내며 이들의 점도는 내상의 부피비에 따라 선형적으로 증가하는 에멀전이다. 세미-묽은 에멀전(semi-dilute emulsion)은 일정한 점도를 지니고 있지만 내상의 부피비에 따라서는 비 선형적으로 증가하는 에멀전이다. 높은 농도의 에멀전은 Shear thinning

현상을 나타내게 되고, 내상이 아주 밀접하게 충전되어 있는 매우 높은 농도의 에멀전은 항복응력도 나타나게 된다[1-3]. 레올로지는 “어떤 물체의 흐름에 대한 연구 또는 과학”으로 정의되며 고체나 기체의 움직임 보다는 액체에서 움직임을 나타낼 때 주로 사용하게 되는 것으로 지금까지 액상 에멀전의 점도, 점탄성, 안정성 등에 대한 연구가 다양하게 연구 되어지고 있다[4-10].

본 연구에서는 액상 에멀전과는 달리 외관이 고형인 에멀전의 물리적 특성을 레올로지를 이용해 관찰해 보았다. 고형상 에멀전이 전단변형에 따라 고상에서 액상으로의 전이시 낮은 전단변형과 높은 전단변형에서 두 번에 걸친 전이구간을 보여주는 것이 있는 반면, 높은 전단변

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: nicearang@lgcare.co.kr)

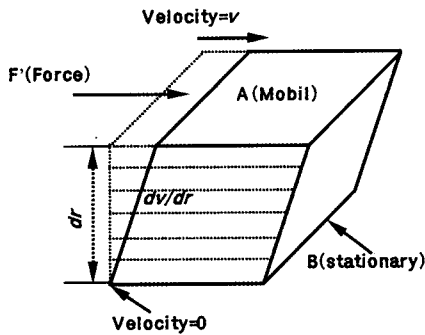


Figure 1. The relationship between applied force per unit area and fluid velocity.

형에서 전이구간이 한 번만 나타내는 것이 있다. 이는 고흡상 에멀전의 전단변형에 따른 표면의 물리적 특성이 중요한 요소로서 고흡상 에멀전의 구성요소에 따라 변화하게 된다. 또한 고흡상 에멀전의 표면은 사용형태에 따라 요구되는 특성이 다르지만 특히 화장품과 같은 분야에서는 낮은 전단변형 하에서 쉽게 전이될 수 있어야 그 효용가치가 높아지게 된다. 본 연구에서의 고흡상 에멀전의 경우 높은 전단변형 하에서 발생하는 전이 외에 낮은 전단변형 하에서만 발생하는 전이를 표면전이라 부르기로 한다.

고형상 에멀전의 표면전이는 전단속도와 관련이 있는 것으로 만약 전단속도가 큰 고흡상 에멀전의 경우는 외력에 대한 낮은 저항으로 표면에서의 전이가 먼저 일어나게 되고 그 후 더 높은 외력에 의해 시료 전체가 저항을 받으며 전이가 발생하게 될 것이다. 그러나 전단속도가 작은 고흡상 에멀전의 경우 외력에 대해 시료 전체가 저항을 받아 높은 외력 하에서만 전이가 발생하게 될 것이다. 이렇게 전단속도가 큰 고흡상 에멀전을 연구하기 위해 에멀전을 구성하고 있는 요소들이 전단속도 즉, 표면전이에 미치는 영향을 관찰해 보았다. 먼저 유상과 수상으로 구성되어진 고흡상 에멀전에서 수상의 함량이 증가하게 되면 표면전이 구간이 점점 줄어들다가 사라지는 것을 볼 수 있었으며, 유상과 분체로 구성되어진 고흡상 에멀전에서는 분체의 함량이 증가함에 따라 표면전이 구간이 점점 증가하는 것을 볼 수 있었다. 그리고 유상, 수상, 그리고 분체로 이루어진 고흡상 에멀전에서는 분체의 함량이 증가함에 따라 표면전이 구간이 점점 줄어들다가 사라지는 것을 볼 수 있었다.

## 2. 가설 및 검증

고형상 에멀전의 전단속도를 증가시키기 위한 가장 중요한 물성은 고흡 표면에서의 거동이다. Figure 1에서 보는 바와 같이 어떤 물체가 힘을 받게 되면 변형을 일으

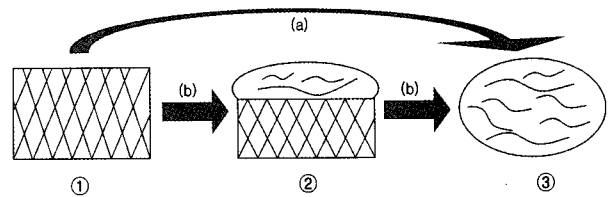


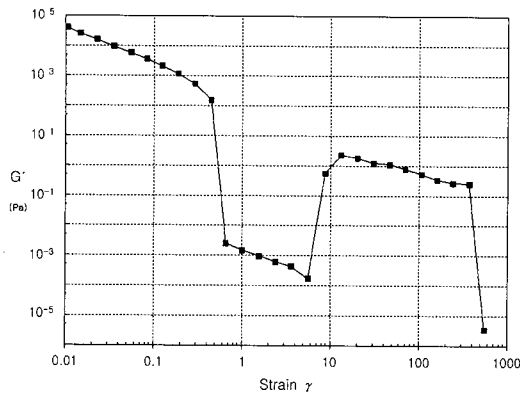
Figure 2. A possible mechanism of surface transition for a solid state emulsion; solid state (①), surface transition state (②), and liquid state (③); velocity gradient is low (a) and high (b).

키게 되는데 이때 힘을 가까이 받는 쪽에서는 변형이 많이 일어나게 되고 멀리 받는 쪽에서는 변형이 적게 일어나는 전단속도가 발생하게 된다. 어떤 물체의 전단속도가 크면 응력에 대해 물체 전체가 흐르기 전에 표면에서 흐름이 먼저 일어난 후 더 큰 응력 하에서 전체가 흐르게 될 것이고 물체의 전단속도가 작으면 큰 응력 하에서 물체 흐름이 전체적으로 일어날 것이다[11-13].

이를 고흡 에멀전과 연관시켜 전단속도가 큰 고흡상 에멀전을 만든다면 높은 전단응력 하에서 전체가 액상으로 전이가 일어나기 전에 낮은 전단변형 하에서 표면의 액상전이가 먼저 일어나게 된다. 전단속도는 레오미터에 의해 측정 되어질 수 있고 레오미터를 이용한 레올로지 거동 연구를 통해 고흡상 에멀전의 표면을 제어할 수 있다.

Figure 2는 고흡상 에멀전의 표면이 힘을 받았을 때 구조가 변화하는 모습을 나타낸 모식도로서 ①은 힘을 받기 전 최초 고흡상 에멀전의 고흡구조를 나타내고 ②는 힘을 받았을 때 고흡구조를 지니고 있으면서 표면에서만 액상으로 전이된 표면전이 상태의 구조를 나타내며 ③은 고흡상 에멀전의 구조가 모두 액상으로 전이된 형태의 구조를 나타낸 것이다. 특히 전단변형에 따른 고흡상 에멀전의 전단속도가 작은 경우(a)와 큰 경우(b)로 나누어 액상으로 전이되는 경로를 모식도로 가정해 보았다.

이러한 가정을 검증하기 위해 레오미터 기기를 이용해 전단변형에 따른 저장탄성율( $G'$ )의 변화를 측정해 보았다. Figure 3에서 보는 바와 같이 낮은 전단변형 하에서 저장탄성율이 크게 떨어졌다가 다시 회복이 되고 높은 전단변형 하에서 다시 떨어지는 것을 볼 수 있는데 이는 전단기울기가 큰 고흡 에멀전으로서 구조는 Figure 2의 (b)와 같은 경로로 고흡의 구조가 낮은 전단변형 하에서 표면에서만 먼저 액상전이가 일어나 탄성율이 크게 떨어졌다가 좀 더 높은 전단변형을 받게 되면 표면 아래에 존재하고 있던 고흡의 구조에 의해 탄성율이 회복이 일어나며 이후 높은 전단변형 하에서 시료 전체가 액상으로 전이되어 탄성율이 크게 떨어지는 것을 확인 할 수 있었다.



**Figure 3.** The storage modulus ( $G'$ , Pa) as a function of shear strain ( $\gamma$ ) for solid state emulsion having high velocity gradient.

### 3. 실험

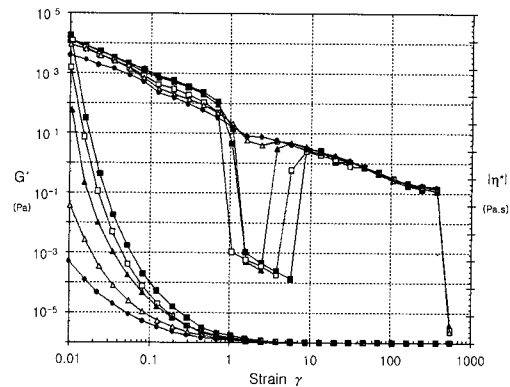
#### 3.1. 원 료

Ceresin (Nikko Rica, Japan), PEG-10 dimethicone (Shin Etsu, Japan), sorbitan olivate (B & T, Italy), cyclopentasiloxane (Shin Etsu, Japan), acrylate/dimethicone copolymer (Shin Etsu, Japan), butylene glycol dicaprylate/dicaprate (Straetmans, Germany), cyclopentasiloxane dimethicone/vinyl dimethicone crosspolymer (GE silicon, NY), titanium dioxide (Miyoshi, Japan), talc (Greenet, Korea), nylon powder (Nikko Rica, Japan), 1,3 butylene glycol (Daicel, Japan), betaine (Finnfeeds Finland LTD, Filand) 등의 원료들은 별도의 정제없이 공급되어진 상태로 사용되었으며 물은 정제수를 사용하였다.

#### 3.2. 제 조

고형상 에멀전은 크게 유상(ceresin 7.0%, PEG-10 dimethicone 4.0%, sorbitan olivate 3.0%, cyclopentasiloxane 52.0%, acrylate/dimethicone copolymer 7.0%, butylene glycol dicaprylate/dicaprate 20.0%, cyclopentasiloxane dimethicone/vinyl dimethicone crosspolymer 7.0%), 수상(1,3 butylene glycol 30.0%, betaine 10.0%, deionized water 60.0%), 그리고 분체(titanium dioxide 70.0%, talc 20.0%, nylon powder 10.0%)로 구성되어진다.

먼저 유상을 85°C로 5 min 동안 가열 용융 후 이에 분체를 투입하여 15 min 동안 분산시킨다(HM: 4500 RPM). 그 후 가열된 수상을 투입하여 80 ~ 85°C로 15 min간 유화시킨다(HM: 5000 RPM). 유화된 내용물을 진공펌프를 이용해 탈포를 시킨 후 85°C로 맞추어 콤팩트 용기에 부어서 성형한다. 성형 후 실온에서 서서히 냉각시켜 고형 에멀전을 제조한 후 25°C 항온조에 보관한다.



**Figure 4.** The storage modulus ( $G'$ , Pa) and complex viscosity ( $|\eta^*|$ , Pa.s) as a function of shear strain ( $\gamma$ ); the percentage ratios of oil phase and water phase are: 100:0 (■), 90:10 (□), 80:20 (▲), 70:30 (△), 60:40 (●).

#### 3.3. 레올로지 측정

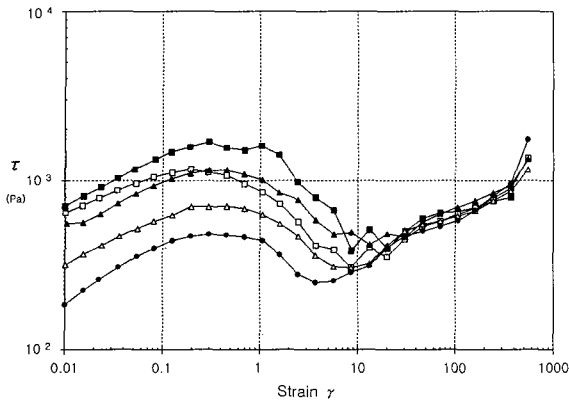
레올로지 측정은 USD 200 universal dynamic spectrometer (Paar physica) 기기를 이용하였으며 조건은 다음과 같다. 샘플은 항온조에 3일간 보관 후 측정하며, oscillation-strain sweep test 방법으로 지름이 25 mm인 parallel plate를 사용하였고, gap 사이즈는 0.5 mm, 온도는 25°C, frequency는 1Hz, 전단변형은 0.01 ~ 2000 하에서 레올로지를 측정하였다. 측정항목으로는 물질의 탄성을 나타내는 storage modulus ( $G'$ , Pa), 점성을 나타내는 loss modulus ( $G''$ , Pa), Complex viscosity ( $|\eta^*|$ , Pa.s) 그리고 shear stress ( $\tau$ , Pa) 등이 있다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4.1. 유상내에서 수상이 미치는 영향

수상이 고형상 에멀전의 표면전이에 미치는 영향을 관찰하기 위해 분체를 제외하고 수상과 유상만으로 수상의 함량비에 따른 고형상 에멀전을 제조하였다. 일반적으로 액상 에멀전의 경우 수상이 증가하게 되면 점도와 전단응력이 증가하는데 이는 내상 입자들이 증가하여 점점 조밀해지기 때문이다. 그러나 Figure 4와 5에서 보는 바와 같이 고형상 에멀전에 있어 수상의 함량이 증가하게 되면 점도와 전단응력이 감소하는 것을 볼 수 있다.

이는 고형상 에멀전의 물리적 특성은 내상의 충전밀도보다는 외상의 매트릭스 세기에 의존하기 때문에 수상의 증가는 매트릭스의 약화를 초래함을 알 수 있다. Figure 4에서 전단변형에 따른 탄성율의 변화를 살펴보면 물의 함량이 0에서 20%로 증가할 때까지는 고형상 에멀전의 표면전이가 눈에 띄게 잘 일어나지만 수상이 30% 이상 사용이 되면 표면전이는 거의 사라지게 된다. 즉 수상이

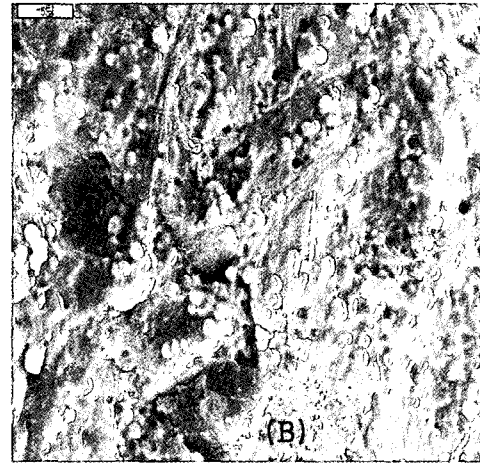
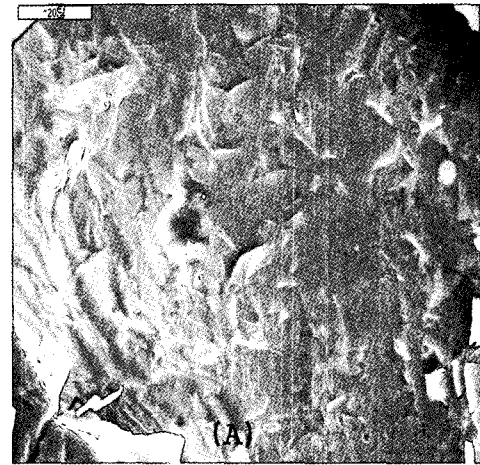


**Figure 5.** The shear stress ( $\tau$ ) as a function of shear strain ( $\gamma$ ); the percentage ratios of oil phase and water phase are; 100:0 (■), 90:10 (□), 80:20 (▲), 70:30 (△), 60:40 (●).

증가하게 되면 고히상 에멀전의 표면적이 점점 줄어들다가 결국 사라지게 된다. 이는 두 가지 의미로 해석되어질 수 있다. 액상으로의 전이는 원래의 분자구조가 파괴되면서 흐름이 발생하는 것으로 첫 번째는 내상인 수상이 증가하게 되면 외상의 매트릭스와 의 계면이 증가하게 되고 증가된 계면은 전단변형시 계면마찰을 증가시켜 고히상 에멀전의 표면적이(표면흐름)가 일어나는 것을 방해한다. 두 번째는 표면적이 피크는 액상 에멀전에서는 보이지 않고 고히상 에멀전에서 보일 수 있는 특성피크로서 수상이 증가하게 되면 Figure 5에서 보는 바와 같이 고상을 형성하는 매트릭스가 점점 약해지게 되어 고상에서 액상으로의 표면전이라도 감소하게 된다. Figure 6은 외상의 매트릭스 단독으로 만들어진 고히상 에멀전(A)과 수상이 40% 함유된 고히상 에멀전(B)의 전자주사현미경 이미지이다. (A)의 경우 판상의 매트릭스가 연속상으로 단단하게 쌓여있는 구조를 취하고 있지만 (B)의 경우 매트릭스가 연속상이라는 하지만 내상에 의해 많이 흐트러져 있는 모습을 볼 수 있으며 특히 내상과의 계면이 크게 형성된 것을 볼 수 있다. 결국 이 증가된 계면이 고히상 에멀전의 표면전이를 감소시키는 결과를 낳는다는 것을 알 수 있다.

#### 4.2. 유상내에서 분체가 미치는 영향

일반적으로 분체는 무기광물, 합성 폴리머, 천연 gums, 천연물이나 그 유도체 등 다양하게 존재하며 화장품 제조에 있어 레올로지 첨가물로 많이 이용되고 있다. 이러한 분체가 고히상 에멀전에 미치는 영향을 관찰하기 위해 수상을 제외하고 오일과 분체(또는 왁스)만을 이용하여 분체의 함량 변화에 따른 시료를 제조하였다. Figure 7과 8에서 분체의 함량이 증가함에 따라 점도 및 전단응

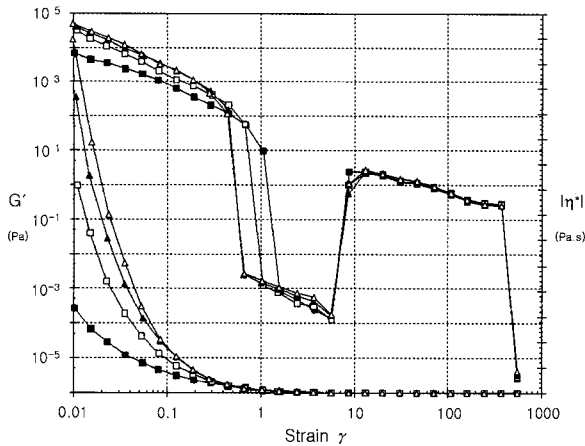


**Figure 6.** The SEM images of samples prepared with two different percentage ratios of oil phase and water phase; 100:0 (A), 60:40 (B).

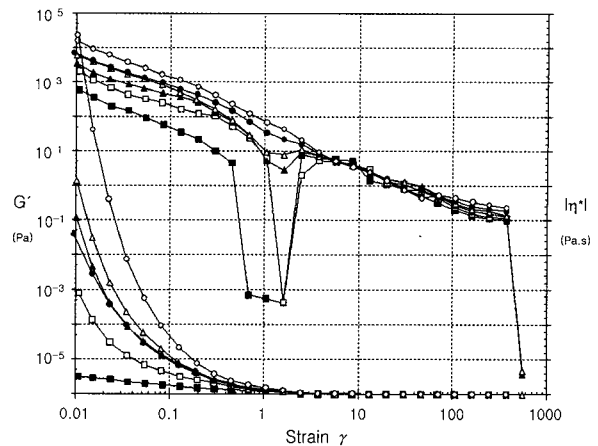
력이 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 분체가 충전체로서 유상의 매트릭스를 강화하는 효과를 나타내기 때문이며 이것은 액상 에멀전에서의 물리적 거동과도 일치한다. Figure 7에 보면 모든 샘플에서 표면전이가 뚜렷하게 일어남을 나타내고 분체의 함량이 증가함에 따라 표면전이가 더욱 증가하는 것을 보여준다. 이것은 수상의 경우 증가된 계면마찰에 의해 표면전이가 감소되는 결과를 보여주는 것과 달리, 분체는 유상 매트릭스와의 계면형성으로 인한 계면마찰 증가보다는 매트릭스를 구성하는 물질로서 강화시키는 역할이 더 크기 때문에 분체가 증가하면 고히상 에멀전의 표면전이를 증가시키게 되는 것이다.

#### 4.3. 유상, 수상내에서 분체가 미치는 영향

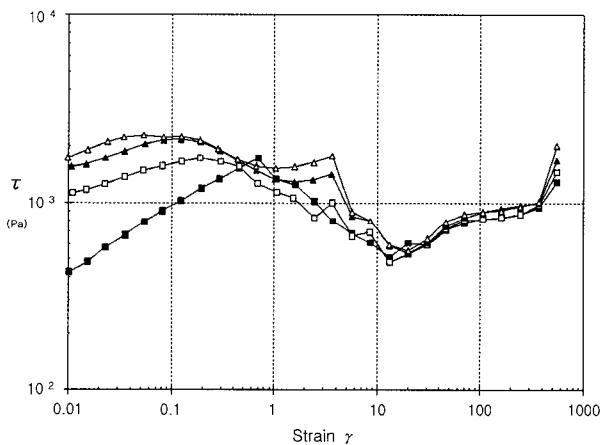
앞에서 살펴 본 바와 같이 수상이 존재하지 않는 경우에 분체의 증가는 물리적 성질의 증가뿐만 아니라 표면



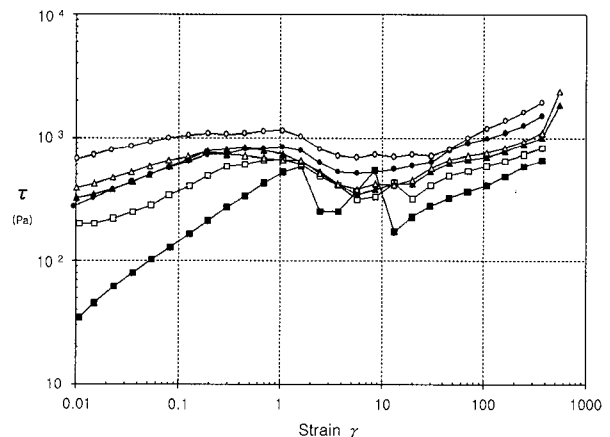
**Figure 7.** The storage modulus ( $G'$ , Pa) and complex viscosity ( $|\eta^*|$ , Pa.s) as a function of shear strain ( $\gamma$ ); the percentage ratios of oil phase and pigment base are: 95:5 (■), 90:10 (□), 85:15 (▲), 80:20 (△).



**Figure 9.** The storage modulus ( $G'$ , Pa) and complex viscosity ( $|\eta^*|$ , Pa.s) as a function of shear strain ( $\gamma$ ); samples are prepared with different ratios of oil phase and pigment base by weight % at constant water phase (20%); 80:0 (■), 75:5 (□), 70:10 (▲), 65:15 (△), 60:20 (●), 55:25 (○).



**Figure 8.** The shear stress ( $\tau$ ) as a function of shear strain ( $\gamma$ ); the percentage ratios of oil phase and pigment base are: 95:5 (■), 90:10 (□), 85:15 (▲), 80:20 (△).



**Figure 10.** The shear stress ( $\tau$ ) as a function of shear strain ( $\gamma$ ); samples are prepared with different ratios of oil phase and pigment base by weight % at constant water phase (20%); 80:0 (■), 75:5 (□), 70:10 (▲), 65:15 (△), 60:20 (●), 55:25 (○).

전이도 증가하는 것을 알 수 있었으나, 수상이 존재하는 경우에도 이와 같은 결과가 일어나는지 살펴 보았다. 고행상 에멀전의 제조는 수상을 20%로 고정시킨 후 분체의 함량에 따라 유상을 조절해 가며 제조하였다. Figure 9와 10에서 보면 분체의 함량이 증가함에 따라 점도와 전단 응력은 증가하는 경향을 보인다. 이는 앞선 결과와 같이 수상이 존재하더라도 분체가 증가하게 되면 외상의 매트릭스를 강화시킨다는 것을 알 수 있다. 그러나 Figure 9에서 보면 분체의 함량이 증가함에 따라 고행상 에멀전의 표면전이가 점차 감소하다가 분체의 함량이 20% 이상 사용하게 되면 표면전이가 일어나지 않음을 보여준다. 이는 수상이 없는 고행상 에멀전에서의 거동과는 정반대

현상을 나타내는 것으로 분체가 외상의 매트릭스를 강화시켜 표면전이를 증가시켜야 하지만 강화된 매트릭스와 수상과의 계면에서 생기는 계면마찰이 더욱 크게 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 그러므로 수상(20%)이 존재할 경우 분체는 표면전이를 감소시켜 고행상 에멀전의 퍼짐성과 같은 물성을 크게 떨어뜨릴 수 있기 때문에 사용량 조절에 유의해야 된다.

이와는 반대로 분체의 함량을 15%로 고정시켜 놓고 수

상의 함량을 변화시켜 가며 고흥상 에멀전을 제조하여 점도, 전단응력 및 탄성율의 변화를 측정해 보았더니 수상이 증가하면 고흥상 에멀전의 점도와 전단응력은 감소하게 되고 표면전이 역시 감소하다가 일어나지 않는 것을 볼 수 있었다. 결과적으로 수상, 유상 그리고 분체가 함께 존재할 경우에는 이들의 조성비, 특히 분체와 수상의 조성비에 따라 고흥상 에멀전의 표면전이가 많이 좌우되기 때문에 제조시 유의해야 된다.

## 5. 결 론

지금까지 고흥상 에멀전 표면의 레올로지 거동을 연구함으로써 좀 더 체계적이고 객관적인 접근 방법으로 표면전이가 큰 고흥상 에멀전을 개발하고자 하였다. 전단속도가 클수록 고흥 표면에서의 액상전이는 쉽게 잘 일어나고, 이는 레오미터를 이용한 전단변형에 따른 탄성율의 변화에서 표면전이가 잘 일어나는 고흥상 에멀전임을 알 수 있었다. 이러한 고흥상 에멀전의 표면전이에 영향을 미치는 요소들을 요약해 보면 수상은 외상의 매트릭스와 계면을 형성하는 요소로서 수상의 함량이 증가하게 되면 계면을 증가시키게 되고, 증가된 계면은 전단변형에 따른 계면마찰을 증가시켜 결국 표면전이를 감소시키게 된다. 분체는 외상 매트릭스를 구성하는 요소로서 분체의 함량이 증가하게 되면 충전제로서 매트릭스를 강화시키게 되어 표면전이를 증가시키는 역할을 하지만, 수상이 존재할 경우(20%) 강화된 매트릭스가 내상인 수상과의 계면마찰을 더욱 증가시키게 되어 고흥상 에멀전의 표면전이를 감소시키는 것을 알 수 있다.

## 참 고 문 헌

1. I. Vinckier, M. Minale, J. Mewis, and P. Moldenaers, Rheology of semi-dilute emulsions: viscoelastic effects caused by the interfacial tension, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, **150**, 217 (1999).
2. K. D. Danov, On the viscosity of dilute emulsions, *J. of Colloid and Interface Science*, **235**, 144 (2001).
3. J. Labanda, P. Marco, and J. Llorens, Rheological model to predict the thixotropic behaviour of colloidal dispersions, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, **249**, 123 (2004).
4. R. Pal, Viscous behavior of concentrated emulsions of two immiscible Newtonian fluids with interfacial tension, *J. of Colloid and Interface Science*, **263**, 296 (2003).
5. D. Langevin, Influence of interfacial rheology on foam and emulsion properties, *Advances in Colloid and Interface Science*, **88**, 209 (2000).
6. R. Miller, R. Wustneck, J. Kragel, and G. Kretzschmar, Dilational and shear rheology of adsorption layers at liquid interfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, **111**, 75 (1996).
7. D. Quemada and C. Berli, Energy of interaction in colloids and its implications in rheological modeling, *Advances in Colloid and Interface Science*, **98**, 51 (2002).
8. J. Bergenholtz, Theory of rheology of colloidal dispersions, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **6**, 484 (2001).
9. M. C. Sanchez, C. Valencia, J. M. Franco, and C. Gallegos, Wall slip phenomena in oil-in-water emulsions: effect of some structural parameters, *J. of Colloid and Interface Science*, **241**, 226 (2001).
10. R. Pal, Slippage during the flow of emulsions in rheometers, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, **162**, 55 (2000).
11. T. J. Lin, The chemistry and Manufacture of Cosmetics, eds M. L. Schlossman, 341, Allured Publishing Corporation, USA. (2000).
12. D. J. McClements, S. W. Han, and S. R. Dungan, Interdroplet heterogeneous nucleation of supercooled liquid droplets in oil-in-water emulsion, *JAACS*, **71**, 1385 (1994).
13. A. H. Forster and T. M. Herrington, Rheology of siloxane-stabilized water in silicone emulsions, *Int. J. Cosmetic Science*, **19**, 173 (1997).