

비이온성 혼합유화제를 이용한 화장용 크림 유화액의 유화안정성 평가

홍인권 · 김수인 · 박보라 · 최준호 · 이승범[†]

단국대학교 화학공학과
(2016년 8월 10일 접수, 2016년 9월 6일 심사, 2016년 9월 7일 채택)

Evaluation of Emulsion Stability for Cosmetic Facial Cream Emulsion Using Mixed Nonionic Emulsifier

In Kwon Hong, Su In Kim, Bo Ra Park, Junho Choi, and Seung Bum Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Dankook University, Gyeonggi 16890, Korea
(Received August 10, 2016; Revised September 6, 2016; Accepted September 7, 2016)

초 록

화장품 제조의 기본원리인 유화과정은 섞이지 않는 두 액체성분에 유화제를 첨가하여 한 쪽의 액체를 다른 쪽의 액체에 분산하여 안정화된 유제를 제조하는 것이다. 이때 사용되는 유화제의 종류에 따라 다양한 화장품을 제조할 수 있다. 본 연구에서는 서로 다른 비이온성 혼합유화제를 이용하여 화장용 크림 유화액을 제조한 후 유화액의 점도변화, 입자 크기 변화, 입자 크기 분포변화 등을 측정하여 안정성을 평가하였다. 실험에 사용된 비이온성 유화제의 HLB 값은 EMU-01 (HLB = 12.9), EMU-02 (HLB = 12.9), EMU-03 (HLB = 12.4), EMU-04 (HLB = 12.5)이다. 4종류의 혼합유화제 모두 시간이 증가함에 따라 입자 크기가 증가하고 점도가 감소하는 경향을 나타내었으며, 화장품 제조 시 교반 속도가 증가함에 따라 입자 크기는 감소하고 점도는 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 4종류의 혼합유화제를 사용한 유화액 모두 층분리는 일어나지 않아 56일까지의 유화액의 안정성은 확보할 수 있었다. 또한 유화액의 점도는 EMU-01 > EMU-02 > EMU-03 > EMU-04로 크게 측정되었으며, 입자 크기는 EMU-01 ≈ EMU-02 > EMU-03 ≈ EMU-04로 측정되어 화장용 크림 유화액을 제조할 경우 맞춤형으로 사용이 가능할 것으로 사료된다.

Abstract

Emulsification is a fundamental process of cosmetics manufacture which produces stabilized emulsion by dispersing the liquid from the one side to the other by adding an emulsifier in an immiscible liquid. Various types of emulsifiers can produce various cosmetics. In this study, we evaluated the stability of emulsifier by measuring variations in the viscosity, particle size and particle size distribution. HLB values of nonionic emulsifiers which are used in this paper are 12.9, 12.9, 12.6 and 12.5 for EMU-01, EMU-02, EMU-03 and EMU-04, respectively. All types of emulsions showed an increase in the particle size and a decrease in the viscosity with the time. Also they showed a decrease in the particle size and an increase in the viscosity with respect to increasing the stirring speed. However, the stability of emulsions up to 56 days was secured by observing the non-separation of emulsions. In addition, the viscosity of the emulsions was measured in the order of EMU-01 > EMU-02 > EMU-03 > EMU-04 while the size of particles was measured in the order of EMU-01 ≈ EMU-02 > EMU-03 ≈ EMU-04. This indicates that our emulsion can be potentially used for preparing a cosmetic facial cream.

Keywords: cosmetic facial cream, mixed nonionic emulsifier, stability, viscosity, particle size

1. 서 론

화장용 크림 제조의 기본원리인 유화과정은 섞이지 않는 두 액체성분에 유화제(emulsifier)를 첨가하여 한쪽의 액체를 다른 쪽의 액체에 분산하여 안정화된 유제를 만드는 것을 의미한다. 유화제란 tail 부분에 친유성을 가지는 사슬 모양의 alkyl기와 head 부분에 친수성을 가

지는 carboxyl기로 구성되어 있다. 따라서 두 액체의 계면에 흡착하여 계면장력을 저하시켜 두 상을 서로 잘 섞이게 한다[1]. 유화제의 종류로는 크게 단일유화제와 혼합유화제(mixed emulsifier)로 구분하며, 혼합유화제를 사용하면 단일유화제에 비해 더 우수한 유화안정성을 갖는다[2]. 유화액의 물리적 성질은 유화제의 종류, 유화제의 양, 용해 조건 등 여러 변수에 따라 다양한 결과를 나타낸다. 이러한 유화제는 음이온성 유화제, 양이온성 유화제 그리고 비이온성 유화제로 구분할 수 있는데 양이온성 유화제는 세정력이 약하고 음이온성 유화제는 셀 물에서 용해되지 않는 반면 비이온성 유화제는 피부 안정성이 높고, 수용액에서 전하를 띄지 않기 때문에 화장품 제조 시 주로 비이온성 유화제를 사용한다[3-4]. 또한 유화제는 화학구조로부터 hydrophilic

[†] Corresponding Author: Dankook University,
Department of Chemical Engineering, Gyeonggi 16890, Korea
Tel: +82-31-8005-3559 e-mail: leesb@dankook.ac.kr

Table 1. Physical Properties of Various Nonionic Emulsifiers in this Study

		HLB value	Formula	Molar mass (g/mol)
EMU-01	polyoxyethylene (20) stearyl ether	15.3	C ₅₈ H ₁₁₈ O ₂₁	1150
	polyoxyethylene (2) stearyl ether	4.9	C ₂₂ H ₄₆ O ₃	358
EMU-02	polyoxyethylene (20) oleyl ether	15.3	C ₅₈ H ₁₁₆ O ₂₁	1148
	polyoxyethylene (2) oleyl ether	4.9	C ₂₂ H ₄₄ O ₃	356
EMU-03	polyoxyethylene sorbitan monostearate	14.9	C ₆₄ H ₁₂₈ O ₂₆	1314
	sorbitan monostearate	4.0	C ₂₄ H ₄₆ O ₆	430.62
EMU-04	polyoxyethylene sorbitan monooleate	15.0	C ₆₄ H ₁₂₄ O ₂₆	1310
	sorbitan monooleate	4.3	C ₂₄ H ₄₄ O ₆	428.60

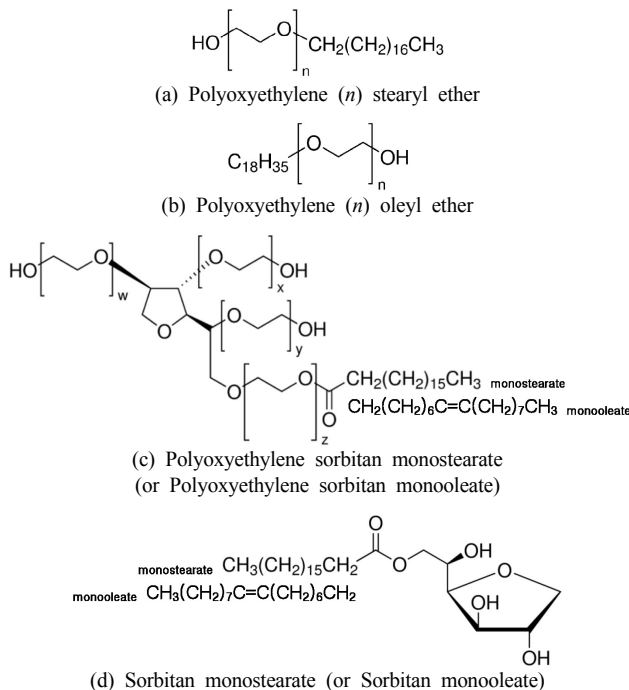


Figure 1. Structure of nonionic emulsifier in this study.

lipophilic balance (HLB)를 계산하는 방법으로 분류한다[2]. HLB 값은 계면활성제의 친수성과 친유성의 정도를 나타내며, HLB 값이 클수록 친수성이 강하며 작을수록 친유성이 큰 성질을 의미한다. 화장품의 안정성은 단순히 화장품을 제조하는 것에서 그치는 것이 아니라, 유통기간과 소비자의 욕구까지 충족시켜야 하기 때문에 충분히 연구하고 고려해 보아야 할 중요한 사안이다. 안정성을 평가할 수 있는 방법으로는 여러 가지가 있는데 물리적으로 확인할 수 있는 것은 시간에 따른 유화액의 점도 변화와 입자 크기 변화 등을 관찰하여 평가한다. 안정성 평가 방법에서 점도 변화는 지정된 주기에 따라 일정한 조건에서 점도계를 이용하여 점도를 측정하며, 입자 크기 변화는 광학현미경을 이용하여 측정하거나 입자 크기 측정장치를 사용하여 nano 단위의 작은 입자 size를 입자 분포도와 함께 측정한다. 이 외에도 저장 온도의 변화, 입자끼리의 반발력 측정 등 다양한 방법으로 유화액의 안정성을 규명한다[5-6]. 따라서 본 연구에서는 서로 다른 비이온성 혼합유화제를 이용한 화장품 크림 유화액을 제조한 후 유화액의 점도 변화, 입자 크기 변화, 입자 크기 분포 변화 등을 측정하여 안정성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 화장용 크림 유화액의 제조

본 연구에서 화장용 크림 유화액 제조에 사용한 o/w 제형의 비이온성 유화제는 큰 HLB 값을 갖는 친수성 유화제와 작은 HLB 값을 갖는 친유성 유화제를 혼합하여 사용하였다. Table 1과 같이 polyoxyethylene (20) stearyl ether (HLB = 15.3)과 polyoxyethylene (2) stearyl ether (HLB = 4.9), polyoxyethylene (20) oleyl ether (HLB = 15.3)과 polyoxyethylene (2) oleyl ether (HLB = 4.9), polyoxyethylene sorbitan monostearate (HLB = 14.9)과 sorbitan monostearate (HLB = 4.0), 그리고 polyoxyethylene sorbitan monooleate (HLB = 15.0)과 sorbitan monooleate (HLB = 4.3)을 각각 혼합하여 사용하였다. 각 비이온성 유화제의 구조는 Figure 1에 나타내었다.

본 연구에서 화장용 크림 유화액 제조에 사용된 수상성분(water phase)으로는 초순수, glycerin, butylene glycol, methyl paraben을 사용하였고, 유상성분(oil phase)으로는 mineral oil, octyldodecyl myristate (ODM), glyceryl stearate, glyceryl stearate & PEG-100 stearate, cetyl alcohol, glyceryl stearate, propylparaben을 사용하였다. 수상성분 중 초순수와 glycerin은 보습제이며, butylene glycol은 보습제 뿐만 아니라 점도 감소제로써 제품의 농도를 감소시켜 유통성을 개선하는 역할을 한다. 또한 유상성분의 mineral oil과 ODM은 대표적인 유분성분들로 수분증발 차단제이고, glyceryl stearate는 피부유연화제로 피부를 유연하고 부드럽게 개선하며 계면활성제의 역할도 한다. 또한 PEG-100 stearate는 계면활성제와 세정제이며, cetyl alcohol은 유화제를 안정시키는 유화안정제와 점도를 증가시켜주는 점증제이다. Methyl paraben과 propyl paraben은 방부제로 세균증식과 화장품의 변질을 유발하는 외부물질의 활성을 억제한다. 유화제 이외의 성분들의 종류와 특성을 Table 2에 나타내었다.

화장용 크림 유화액의 제조는 수상성분과 유상성분을 기준 질량비에 맞춰 계량한 후 water bath에서 75 °C로 예열한 후 수상성분을 베이스로 유상성분을 일정한 시간 동안 주입하며 high-speed emulsifier (Homomixer Mark II, T.K. Primix)를 이용하여 5 min 동안 혼합하였다. 혼합 후 유화액의 부피를 정제수로 보정하고 35 °C까지 냉각시킨 후 25 °C의 incubator에 보관하였다.

2.2. 화장용 크림 유화액의 안정성 평가

유화액의 안정성 평가를 위해 본 연구에서는 제조된 유화액을 25 °C의 온도에서 보관한 후 8주간 유화액의 점도, 입자 크기, 입자 크기 분포 등을 측정하였다. 보관기간에 따른 유화액의 점도는 Brookfield

Table 2. Specifications of Cosmetic Facial Cream in this Study

	Ingredient	Composition (wt%)	Characteristics
Water phase	Ultrapure water	57.9	Main substance of water phase, Humectant
	Glycerin	7.0	Simple polyol compound, Viscous liquid, Humectant
	Butylene glycol	3.0	Humectant, Reduce the viscosity
	Methyl paraben	0.2	Antiseptic, Antibacterial effect
Oil phase	Emulsifier	1.3	Surfactant mixture
	Mineral Oil	15.0	Evaporation blocker
	Octyldodecyl myristate	10.0	Evaporation blocker
	Glyceryl stearate	2.5	Skin Softener, Surfactants
	Glyceryl stearate & PEG-100 stearate	1.0	Surfactants, Detergent
	Cetyl alcohol	2.0	Emulsifying stabilizer, Increase the viscosity
	Propyl paraben	0.1	Antiseptic, Antibacterial effect
	Total	100.0	

점도계(DV-II+ Pro, Brookfield Co.)를 이용하여 측정하였으며, 입자 크기 및 입자 크기 분포는 입자 크기 측정장치(Zen 3600, Malvern)와 광학현미경(KB-320, Optinity)을 이용하여 측정하였다. 이때 광학현미경의 배율은 400배로 일정하게 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유화액의 점도 변화

Figure 2는 유화액의 안정성 평가를 위한 8주 동안의 시간에 따른 점도 변화를 나타낸 그림이다. 실험에 사용된 비이온성 유화제는 큰 HLB 값을 갖는 친수성 유화제와 작은 HLB 값을 갖는 친유성 유화제를 각각 1.0 wt%와 0.3 wt% 혼합하여 혼합유화제로 사용하였다. 이때 각 비이온성 유화제의 HLB 값은 EMU-01 (HLB = 12.9), EMU-02 (HLB = 12.9), EMU-03 (HLB = 12.4), EMU-04 (HLB = 12.5)이다. 4종류의 혼합유화제 모두 시간이 증가함에 따라 점도가 감소하는 경향을 나타내었으며, 화장품 제조 시 교반속도가 증가함에 따라 점도가 증가하는 경향을 나타내었다. EMU-01 유화제의 경우 교반속도 3500 rpm에서 시간이 경과함에 따라 1일(81000 cP), 7일(79500 cP), 14일(75300 cP), 28일(69500 cP), 42일(65900 cP), 56일(65300 cP)로 감소하였고, 저장기간 28일을 기준으로 교반속도가 증가함에 따라 2000 rpm (65300 cP), 3500 rpm (69500 cP), 5000 rpm (75000 cP)으로 증가하였다. 또한 EMU-02 유화제의 경우 교반속도 3500 rpm에서 시간이 경과함에 따라 1일(63070 cP), 7일(61000 cP), 14일(57000 cP), 28일(52700 cP), 42일(51200 cP), 56일(48900 cP)로 감소하였고, 저장기간 28일을 기준으로 교반속도가 증가함에 따라 2000 rpm (57200 cP), 3500 rpm (52700 cP), 5000 rpm (63000 cP)로 증가하였다. EMU-03 유화제의 경우에는 교반속도 3500 rpm에서 시간이 경과함에 따라 1일(58530 cP), 7일(588780 cP), 14일(56800 cP), 28일(53740 cP), 42일(49760 cP), 56일(46460 cP)로 감소하였고, 저장기간 28일을 기준으로 교반속도가 증가함에 따라 2000 rpm (43870 cP), 3500 rpm (53740 cP), 5000 rpm (58870 cP)로 증가하였다. EMU-04의 경우 교반속도 3500 rpm에서 시간이 경과함에 따라 1일(43020 cP), 7일(41600 cP), 14일(40840 cP), 28일(39000 cP), 42일(35000 cP), 56일(31470 cP)로 점도가 감소하는 경향을 보였으며, 저장기간 28일을 기준으로 교반속도가 증가함에 따라 2000 rpm (34450 cP), 3500 rpm

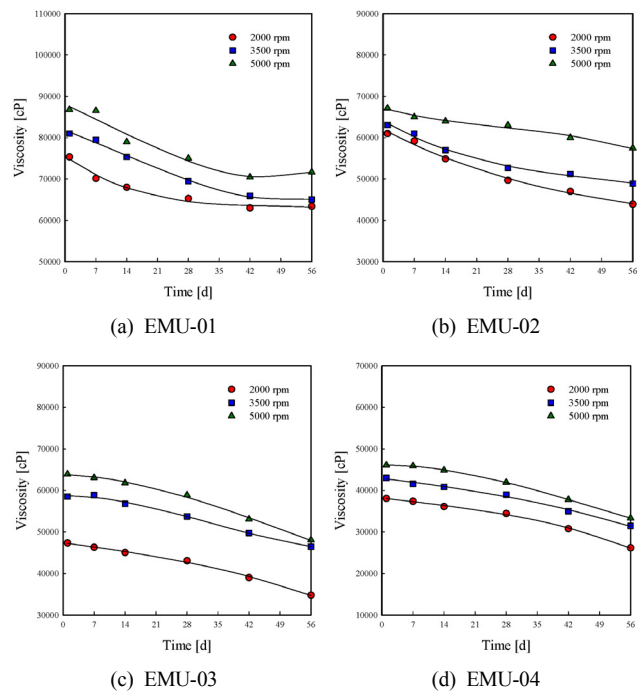


Figure 2. Viscosity of cosmetic facial cream emulsion with rotation speed at 25 °C.

(39000 cP), 5000 rpm (41933 cP)로 증가하였다. 유화액에서 점도 변화의 가장 큰 요인으로는 평균입자의 분포 반지름과 연속상에서의 용해도 및 확산속도의 영향을 고려할 수 있다[5]. 입자 크기의 경우 크기가 작고 조밀도가 높을수록 높은 점도를 갖고, 크기가 크고 조밀도가 낮을수록 낮은 점도를 갖는다. 용해도 및 확산속도 또한 높을수록 입자의 변형에 영향을 끼치므로 유화액의 안정성을 떨어뜨리게 된다. 하지만 본 연구에서 사용한 오일과 계면활성제는 비극성이므로 용해도 및 확산속도의 영향이 크지 않다고 가정하면 입자의 크기를 안정성과 중점적으로 연관시킬 수 있다. 7일차까지 점도가 증가한 원인은 1일차에서 14일차까지 평균입자의 개수는 거의 일정한 데 반해 입자 크기가 약간 증가한 것을 관련시킬 수 있다. 입자의 개수가 일정지만 입자 크기가 증가했다면 입자간의 간격이 좁아지게 되고 그로 인해

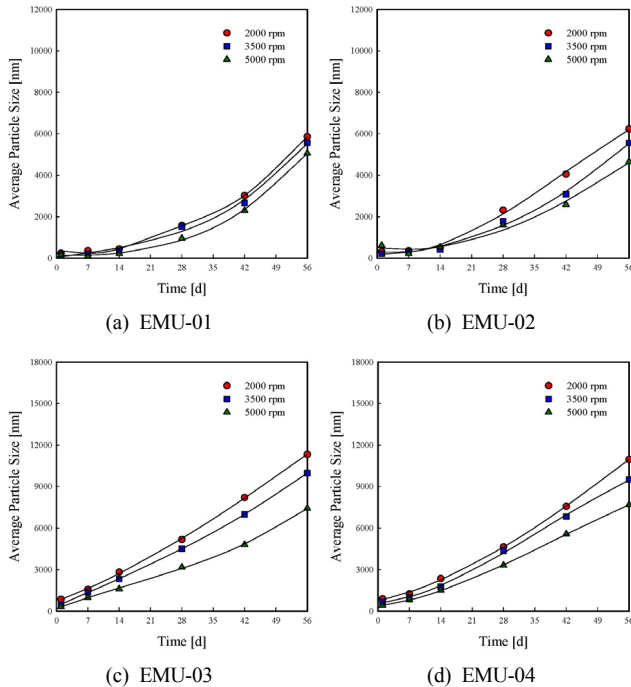


Figure 3. Average particle size of cosmetic facial cream emulsion with rotation speed at 25 °C.

조밀도가 높아지게 된다. 이에 따라 입자들의 유동도가 떨어지게 되며 점도는 증가하는 경향을 띤다. 따라서 14일차까지는 점도가 증가하지만 그 이후부터는 입자 크기가 증가함에 따라 서로간의 합일이 일어나거나 깨지는 현상이 발생하게 되고 그로인해 입자의 개수의 감소와 조밀도의 감소로 인해 점도가 점차 감소한 것으로 사료된다. 저장기간이 증가함에 따라 유회액의 점도는 감소하였지만 4종류의 혼합 유회제를 사용한 유회액 모두 충분리는 일어나지 않아 56일까지의 유회액의 안정성은 확보할 수 있었다. EMU-01과 EMU-03의 경우 포화 지방산인 stearic acid 계열의 비이온성 유회제이고, EMU-02와 EMU-04는 불포화 지방산인 oleic acid 계열의 비이온성 유회제로 EMU-01과 EMU-03가 EMU-02와 EMU-04보다 상대적으로 높은 점도값을 가졌다. 이는 유회제에 포함된 포화지방산이 불포화지방산에 비해 녹는점이 낮기 때문에 사료된다. 4종류의 혼합유회제를 사용한 유회액의 점도크기는 교반속도 3500 rpm의 경우 EMU-01 (70000~80000 cP) > EMU-02 (55000~65000 cP) > EMU-03 (50000~60000 cP) > EMU-04 (30000~40000 cP)로 크게 나타나 원하는 화장용 크림 유회액에 맞춤형으로 사용이 가능할 것으로 사료된다.

3.2. 유회액의 입자 크기 변화

Figure 3은 유회액의 안정성 평가를 위해 8주 동안의 시간에 따른 유회액의 입자 크기 변화를 나타낸 그림이다. 유회제 EMU-01의 경우 교반속도 3500 rpm에서 시간이 경과함에 따라 1일(122 nm), 7일(220 nm), 14일(364 nm), 28일(1530 nm), 42일(2670 nm), 56일(5560 nm)로 28일 이후에 급격한 증가를 보였고, 저장기간 28일을 기준으로 교반속도가 증가함에 따라 2000 rpm (1580 nm), 3500 rpm (1530 nm), 5000 rpm (955 nm)으로 감소하였다. 유회제 EMU-02도 EMU-01과 매우 비슷한 경향을 보였는데, 1일차부터 14일차까지는 교반속도가 다른 3가지 경우 모두 입자의 크기에 큰 차이가 없었고 28일 이후부터

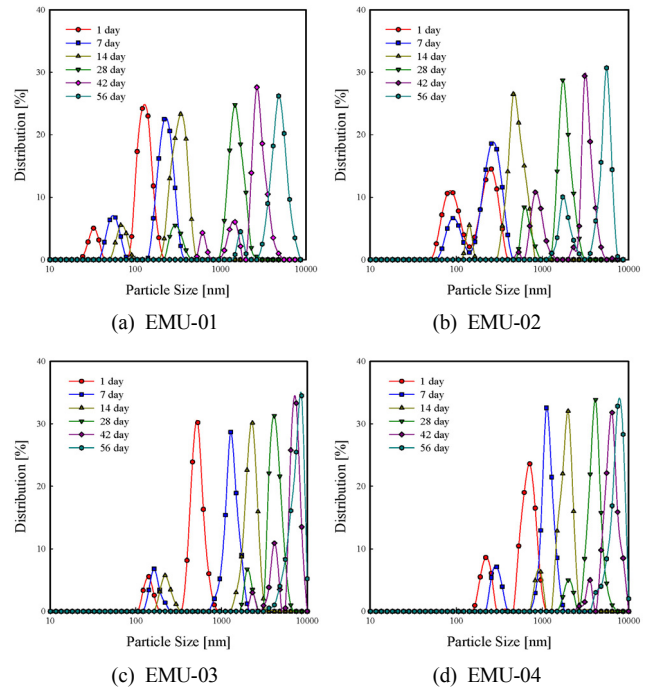


Figure 4. Particle size distribution of cosmetic facial cream emulsion with time at 25 °C.

입자 크기에 차이가 나타났다. 56일차를 기준으로 한 교반속도에 따른 입자 크기도 2000 rpm (6230 nm), 3500 rpm (5560 nm), 5000 rpm (4650 nm)으로 EMU-01과 유사하게 모두 8000 nm보다 작은 값으로 측정되었다. 유회제 EMU-03의 경우 교반속도 3500 rpm에서 시간이 경과함에 따라 1일(503 nm), 7일(1348 nm), 14일(2328 nm), 28일(4520 nm), 42일(6992 nm), 56일(9972 nm)로 증가하였고, 저장기간 28일을 기준으로 교반속도가 증가함에 따라 2000 rpm (5181 nm), 3500 rpm (4520 nm), 5000 rpm (3174 nm)으로 감소하였다. 또한 유회제 EMU-04의 경우 교반속도 3500 rpm에서 시간이 경과함에 따라 1일(665 nm), 7일(993 nm), 14일(1776 nm), 28일(4374 nm), 42일(6842 nm), 56일(9510 nm)로 증가하였고, 저장기간 28일을 기준으로 교반속도가 증가함에 따라 2000 rpm (4643 nm), 3500 rpm (4374 nm), 5000 rpm (3313 nm)으로 감소하였다. 입자 크기와 유회액의 안정성을 Stokes 법칙에 따라 해석할 수 있는데 Stokes 법칙에 의하면 어느 주어진 밀도와 점성을 지닌 유체 내에서 입자의 침전 속도는 입자의 크기와 밀도에 의해 결정된다[7-8]. 입자의 크기가 커질수록 침전 속도가 빨라지고 유회안정도가 떨어지게 된다. 4종류의 혼합유회제를 사용한 유회액의 입자 크기는 EMU-01 ≈ EMU-02 > EMU-03 ≈ EMU-04로 측정되었다. 본 연구에서 사용된 유회제의 점도가 EMU-01 > EMU-02 > EMU-03 > EMU-04과 비교하면 유회제 EMU-01과 EMU-02가 점도와 입자 크기 모두 큰 것을 알 수 있었다. 이는 일반적으로 동일한 유회제를 사용할 경우 점도가 증가하면 유회액의 입자 크기는 감소하지만 유회제의 종류가 다른 경우 입자 크기와 점도 변화가 동일하게 적용되지 않는 것으로 사료된다.

Figure 4는 유회액의 입자 크기 분포를 나타낸 그림이다. 실험에 사용된 혼합유회제 모두 1일차의 peak가 가장 앞쪽에 위치하고 시간의 경과에 따라 peak의 위치가 점차 뒤쪽으로 이동하여 입자 크기가 증가하는 것을 알 수 있었다. 입자 크기 분포를 통해 4가지 혼합유회제 중에서 EMU-03과 EMU-04의 초기와 8주차 입자 크기 모두 EMU-01과 EMU-02

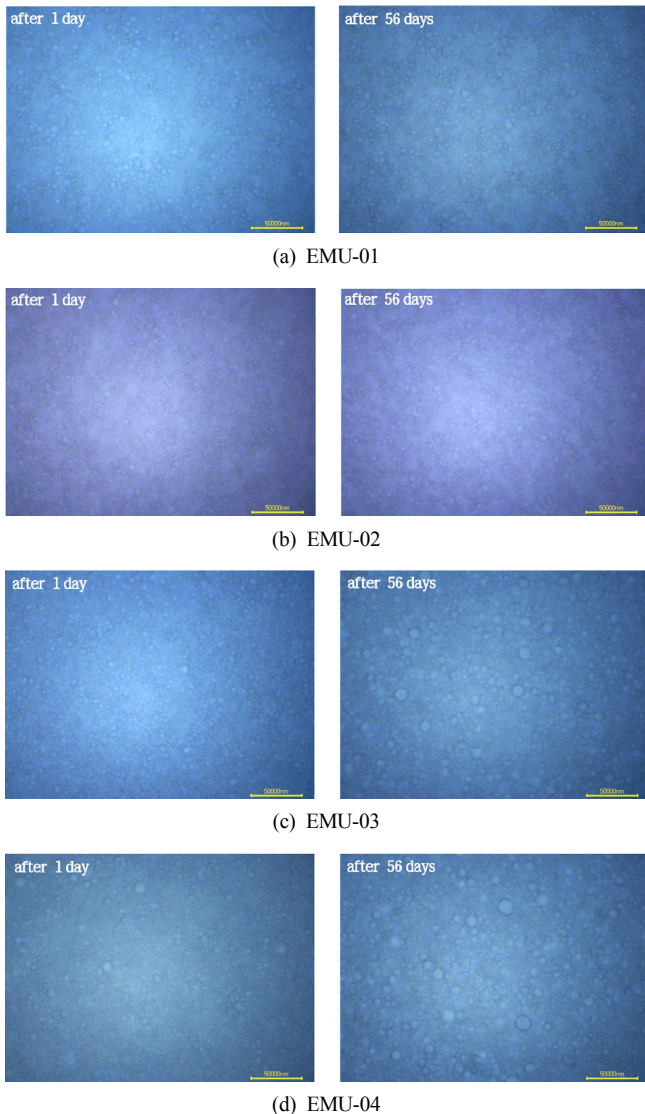


Figure 5. Microphotograph of cosmetic facial cream emulsion with time.

보다 크게 측정되었다. 입자의 크기가 상대적으로 큰 경우 원심력이나 중력 등에 의해 농축되는 현상인 creaming 현상이 더 빨리 일어나게 된다. 이는 유화제 내의 입자의 침강속도는 입자의 크기가 클수록 빨라지고 이에 따라 creaming 현상도 촉진되기 때문으로 사료된다[9-10].

Figure 5는 광학현미경을 이용하여 400배율로 관찰한 혼합유화제에 따른 화장품 크림 유화액의 입자 크기 및 입자분포 사진으로 안정성 평가를 위해 1일차(좌측)와 56일차(우측)를 비교하여 나타내었다. 유화제 EMU-01과 EMU-02는 1일차와 56일차의 입자분포 사진에서 입자 크기와 조밀도가 육안으로는 큰 차이를 보이지 않았다. EMU-01과 EMU-02는 적정 입자 크기인 1000~50000 nm의 범위 내의 크기의 입자들이 주로 분포하여 입자의 합일이나 creaming 현상이 거의 일어나지 않은 것으로 보인다. 유화제 EMU-03과 EMU-04 모두 1일차 사진의 입자 크기가 56일차 사진의 입자 크기보다 작게 관찰되었다. 입자간의 간격 또한 1일차가 56일차보다 더 조밀한 경향을 띤다. 유화액에서 입자의 크기가 커질수록 입자들의 flocculation이 촉진되고 creaming phenomenon이 발생하게 된다[11]. 따라서 시간의 경과에 따라 입자들끼리의 합일에 의

해 축적이 진행되고 결국 상분리까지 단계적으로 일어나게 된다. 하지만 본 연구에서는 상분리까지 진행되지 않았으며 본 연구의 실험기간 동안 화장품 크림 유화액의 안정도는 유지됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 서로 다른 비이온성 혼합유화제를 이용하여 화장품 크림 유화액을 제조한 후 유화액의 점도 변화, 입자 크기 변화, 입자 크기 분포 변화 등을 측정하여 안정성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 이때 각 비이온성 유화제의 HLB 값은 EMU-01 (HLB = 12.9), EMU-02 (HLB = 12.9), EMU-03 (HLB = 12.4), EMU-04 (HLB = 12.5)이다. 4종류의 혼합유화제 모두 시간이 증가함에 따라 입자 크기가 증가하고 점도가 감소하는 경향을 나타내었으며, 화장품 제조 시 교반속도가 증가함에 따라 입자 크기는 감소하고 점도는 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 4종류의 혼합유화제를 사용한 유화액 모두 층분리는 일어나지 않아 56일까지의 유화액의 안정성은 확보할 수 있었다. 또한 유화액의 점도는 EMU-01 > EMU-02 > EMU-03 > EMU-04로 크게 측정되었으며, 입자 크기는 EMU-01 ≈ EMU-02 > EMU-03 ≈ EMU-04로 측정되어 화장품 크림 유화액을 제조할 경우 맞춤형으로 사용이 가능할 것으로 사료된다.

References

1. A. Nesterenko, A. Drelich, H. Lu, D. Clause, and I. Pezron, Influence of a mixed particle/surfactant emulsifier system on water-in-oil emulsion stability, *Colloids Surf. A*, **457**, 49-57 (2014).
2. J. Y. Yeon, B. R. Shin, T. G. Kim, J. M. Seo, C. H. Lee, S. G. Lee, and H. B. Pyo, A Study on emulsion stability of o/w and w/s emulsion according to HLB of emulsifier, *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, **40**(3), 227-236 (2014).
3. K.-Y. Kyoung and C.-K. Lee, Development and prospect of emulsion technology in cosmetics, *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, **32**(4), 227-236 (2006).
4. P. Yunita, S. Irawan, and D. Kania, Optimization of water-based drilling fluid using non-ionic and anionic surfactant additives, *Procedia Eng.*, **148**, 1184-1190 (2016).
5. K. C. Powell and A. Chauhan, Interfacial effects and emulsion stabilization by in situ surfactant generation through the saponification of esters, *Colloids Surf. A*, **504**, 458-470 (2016).
6. A. Baruah, D. S. Shekhawat, A. K. Pathak, and K. Ojha, Experimental investigation of rheological properties in zwitterionic-anionic mixed-surfactant based fracturing fluids, *J. Pet. Sci. Eng.*, **146**, 340-349 (2016).
7. X.-Y. Shi, H. Gao, V. I. Lazouskaya, Q. Kang, Y. Jin, and L.-P. Wang, Viscous flow and colloid transport near air-water interface in a microchannel, *Comput. Math. Appl.*, **59**, 2290-2304 (2010).
8. J. A. K. Horwitz and A. Mani, Accurate calculation of Stokes drag for point-particle tracking in two-way coupled flows, *J. Comput. Phys.*, **318**, 85-109 (2016).
9. M. Frenkel, Z. Krauz, and N. Garti, Brominated surfactants as emulsifiers and weighting agent: I. Preparation and surface properties, *Colloids Surf. B*, **5**(4), 353-362 (1982).
10. R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, 2nd ed., Oxford University Press, Oxford, UK (2001).
11. M. Koroleva, A. Tokarev, and E. Yurtov, Simulation of flocculation in w/o emulsions and experimental study, *Colloids Surf. A*, **481**, 237-243 (2015).