

Tween-Span계 비이온성 혼합계면활성제를 이용한 Coconut Oil 원료 유화액의 유화안정성 평가

홍세흠* · 주카이양 · 쥬청량 · 이승범[†]

단국대학교 화학공학과, *단국대학교 고분자공학과
(2019년 5월 23일 접수, 2019년 6월 26일 심사, 2019년 7월 1일 채택)

Evaluation of Coconut Oil-based Emulsion Stability Using Tween-Span Type Nonionic Mixed Surfactant

Secheum Hong*, Kaiyang Zhu, Chengliang Zuo, and Seung Bum Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Dankook University, Gyeonggi 16890, Korea

[†]Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University, Gyeonggi 16890, Korea

(Received May 23, 2019; Revised June 26, 2019; Accepted July 1, 2019)

초 록

본 연구에서는 coconut oil과 Tween-Span계 비이온성 혼합계면활성제를 사용하여 제조한 O/W (oil in water) 유화액의 안정성에 영향을 끼치는 인자를 평가하였다. 이를 위해 비이온성 혼합계면활성제의 HLB value와 첨가량, 균질화 속도를 변수로 설정하여 제조한 O/W 유화액의 평균액적크기, 제타포텐셜, 유화안정도지수(ESI), 열적 불안정도지수(TII) 등으로부터 유화액의 안정성을 평가하였다. 제조한 O/W 유화액의 평균액적크기는 100~200 nm의 나노에멀전으로서 비이온성 혼합계면활성제의 첨가량 및 균질화 속도가 증가함에 따라 평균액적크기는 감소하였으며, 제타포텐셜은 증가하였다. 비이온성 혼합계면활성제의 HLB value가 6.0, 10.0, 8.0 순으로 우수하게 나타났으며, HLB value가 8.0에서 제조한 유화액의 평균액적크기는 120 nm으로 가장 작고, 제타포텐셜은 40~60 mV로 가장 크게 나타났다. ESI 및 TII를 통한 안정성 평가는 HLB value가 6.0, 10.0, 8.0 순으로 안정성이 증가하였으며, HLB value가 8.0에서의 ESI 및 TII는 각각 80% 이상과 20% 이하로 가장 우수하게 나타났다.

Abstract

In this study, the influence factors on the stability of the O/W (oil in water) emulsions prepared with coconut oil and the nonionic mixed surfactant (Tween 80-Span 80) were evaluated. The concentration and HLB value of the nonionic mixed surfactant, and the degree of agitation were used as manufacture factors. The stability of prepared O/W emulsions were measured with the mean droplet size, zeta-potential, emulsion stability index (ESI), and thermal instability index (TII). The mean droplet size of the prepared O/W emulsions was from 100 to 200 nm. As the concentration of mixed surfactant and the homogenization speed increased, the droplet sizes decreased, while the zeta-potential values increased. The effect of HLB values increased in the order of 6.0, 10.0 and 8.0, and at the HLB value of 8 the smallest mean droplet size as 120 nm was obtained whereas the largest value of the zeta-potential between 10 and 60 mV. From the results of ESI and TII, the stability of prepared O/W emulsions increased in order of 6.0, 10.0 and 8.0 of HLB values, and ESI and TII values were above 80% and below 20% respectively at HLB value of 8.0.

Keywords: Non-ionic mixed emulsifier, O/W emulsion, Droplet size, HLB value, Emulsion stability

1. 서 론

유화공정(emulsification)은 열역학적으로 불안정한 비평형계이므로 이를 안정화하기 위한 유화기술은 화장품이나 제약분야에서 많은 연

구가 수행되고 있다[1-3]. 이때 사용되는 계면활성제는 친수기와 소수기로 구성되어 있어 서로 섞이지 않는 수상과 유상의 계면장력을 감소시켜 안정적으로 두 상이 균일하게 분산되도록 한다. HLB value (hydrophile-lipophile balance value)는 계면활성제의 친수성 및 친유성 정도를 나타내는 값으로서 Griffin에 의해 정의되었다[4]. 즉, HLB value는 계면활성제의 친수성과 친유성을 정량적으로 나타내는 값으로서, HLB value가 클수록 친수성이 강하며 작을수록 친유성이 큰 성질을 의미한다. 따라서 유화과정에서 사용한 계면활성제의 HLB value

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

는 유화 안정도에 큰 영향을 미친다[5-7]. 계면활성제는 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제 그리고 양쪽성 계면활성제 그리고 비이온성 계면활성제로 구분할 수 있는데, 이 중 비이온성 계면활성제는 수용액에서 전하를 띠지 않고 피부 자극이 가장 적어서 화장품 제조에 주로 사용한다[8-10]. 유화액은 열역학적으로 불안정한 계로서 시간이 경과함에 따라 분산상들 간의 합일(coalescence) 및 응집(flocculation) 등에 의하여 수상과 유상으로 상분리가 일어난다. 이러한 상분리에 영향을 끼치는 인자에는 계면활성제 및 오일의 종류와 첨가량, HLB value, 분산상과 연속상의 비율, 유화액 입자크기, 유화온도 및 균질화 속도(homogenization speed) 등이 있다. 따라서 안정한 유화액을 제조하기 위해서는 이들 인자들 간의 최적 조합 조건을 결정하는 것이 중요하다.

따라서 본 연구에서는 coconut oil과 Tween-Span계 비이온성 혼합 계면활성제를 사용하여 제조한 O/W (oil in water) 유화액의 안정성에 영향을 끼치는 인자를 평가하였다. 이를 위해 비이온성 혼합계면활성제의 HLB value와 첨가량 및 균질화 속도를 변수로 설정하여 O/W 유화액을 제조하고, 유화액의 평균액적크기(mean droplet size), 유화안정도지수(ESI), 열적 불안정도지수(TII) 등으로부터 O/W 유화액의 안정성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. Coconut oil 원료 유화액의 제조

본 연구에서는 비이온성 계면활성제로 polyoxyethylene sorbitan monostearate (Tween 80, HLB value = 14.9)와 sorbitan monostearate (Span 80, HLB value = 4.0)를 혼합하여 사용하였다. 수상은 초순수(Vivagenen EXL-III)를 사용하였으며 유상은 천연오일인 coconut oil (Junsei Chemical Co., Ltd, Japan)을 사용하였다. 실험에 사용된 비이온성 혼합계면활성제는 다음의 식을 이용하여 HLB value의 범위를 6.0~10.0으로 조절하여 실험을 수행하였다.

$$HLB = \sum HLB_i \times x_i \quad (1)$$

식 (1)에서 HLB_i 는 Tween 80과 Span 80의 HLB value이고, x_i 는 각 성분의 무게분율이다. O/W 유화액의 제조를 위해 유화액의 총 질량을 200.0 g로 고정하고 후 오일상과 수상의 비를 2 : 8로 설정하였다. 수상 성분과 유상 성분 및 계면활성제를 각 조건별 질량비에 맞춰 계량한 후 water bath에서 75 °C로 예열 용해하였다. 비이온성 혼합계면활성제는 유상인 coconut oil에 2.5~10.0 wt.%의 범위로 첨가하였으며, 수상성분을 베이스로 유상성분을 일정 시간 동안 주입하며 high-speed emulsifier (Homomixer Mark II, T.K. Primix)를 이용하여 10 min 동안 교반하였다. 균질화 속도는 3,000~7,000 rpm으로 변화하여 제조하였으며, 제조 후 35 °C로 냉각시킨 후 25 °C의 incubator에 7 days 간 보관하면서 경시변화를 관찰하였다.

2.2. Coconut oil 원료 유화액의 안정성 평가

유화액의 안정성 평가는 제조한 유화액의 평균액적크기, 제타포텐셜(zeta-potential), 유화안정도지수(emulsion stability index, ESI), 열적 불안정도지수(thermal instability index, TII) 등을 사용하여 평가하였다. 제조한 유화액의 평균액적크기와 제타포텐셜은 ZETA Sizer (Zen 3600, Malvern)을 이용하여 측정하였다. 유화액의 액적크기 측정은 유화액 제조 후 7 days 차까지 상온(24 ± 3 °C)에서 실시하였다. ESI는 유

화액의 크리밍(creaming) 정도를 나타내는 척도로서 30 days 간 25 °C의 incubator에서 밀폐된 glass cell에 보관 후 측정하였다. 제조한 유화액의 상분리 정도는 creaming화된 상층부와 세럼층인 하층부의 각 층의 높이를 이용하여 다음의 식으로 계산하였다.

$$ESI = \left(1 - \frac{H_{serum}}{H_{total}} \right) \quad (2)$$

식 (2)에서 H_{serum} 은 세럼층의 높이이고, H_{total} 은 전체 유화액의 높이이다. 본 연구에서는 3회 반복 측정을 통해 평균값을 사용하였으며, ESI가 클수록 유화액의 안정성이 우수한 것을 의미한다.

TII는 stress condition인 temperature cycling (0 °C/90 °C)을 7 cycle (1 cycle당 24 h) 반복 수행하여 상층부에 분리된 기름층의 높이와 세럼층의 높이를 이용하여 아래의 식 (3)과 같이 정의하였다.

$$TII = \left(\frac{H_{serum}}{H_{total}} \right) \quad (3)$$

식 (3)에서 H_{serum} 은 세럼층의 높이이고, H_{total} 은 유화액의 전체 높이이다. TII는 3회 반복 측정을 통한 평균값을 사용하였으며, TII는 온도변화주기에 의해서 상 분리된 정도를 나타내는 값으로서 TII가 작을수록 유화액의 안정성은 우수한 것을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 비이온성 혼합계면활성제의 첨가량과 균질화 속도에 따른 유화안정성 평가

Figures 1과 2는 비이온성 혼합계면활성제의 HLB value를 8.0으로 고정하여 제조한 O/W 유화액의 평균액적크기와 제타포텐셜의 변화를 비이온성 혼합계면활성제의 첨가량과 균질화 속도 그리고 경과시간에 대하여 나타낸 그림이다. 계면활성제의 첨가량 변화는 2.5~10.0 wt.%로, 균질화 속도의 변화는 3,000~7,000 rpm으로 하였으며, 경시 변화는 유화액 제조 후 7 days 간 관찰하였다. 계면활성제의 첨가량과 균질화 속도가 증가함에 따라 제조된 O/W 유화액의 평균액적크기는 감소하고, 제타포텐셜은 증가하였으며, 제조 후 시간이 경과함에 따라 평균액적크기와 제타포텐셜은 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 균질화 속도의 증가에 의한 높은 분산력으로 인하여 coconut oil의 입자가 작게 형성되고 coconut oil 입자 주위에 계면활성제가 흡착되어 coconut oil에 대한 유화력이 증가하여 나타난 것이라고 할 수 있다. 즉, 계면활성제의 첨가량이 증가함에 따라 유상인 coconut oil 입자 주위에 계면활성제의 흡착량이 증가하여 조밀한 계면막이 형성되고 이에 의한 제타포텐셜이 크게 나타났기 때문이라고 할 수 있다. 조밀한 흡착층은 계면막의 기계적 강도를 향상시켜 입자들 간의 접촉 시 안정한 계면막을 유지함으로써 입자들 간의 합일 및 응집 등을 억제시키며, 계면막에 형성된 제타포텐셜 역시 입자 간의 정전기적 반발력 효과로 입자들 간의 합일 및 응집을 방해하는 등의 같은 효과를 나타낸다. 일반적으로 제타포텐셜이 ± 30 mV 이상일 경우, 분산상 입자들 간의 정전기 반발력이 효과적으로 작용하여 분산상 입자들 간의 응집 및 합일 등을 억제함으로써 안정한 분산상을 형성한다[11]. 제조 초기부터 7 days 동안, 제조한 O/W 유화액의 평균액적크기는 120~190 nm, 제타포텐셜은 30~60 mV으로 계면활성제의 첨가량이 10.0 wt.%에서 평균액적크기는 가장 작았으며 제타포텐셜은 가장 큰 값을 나타내었다.

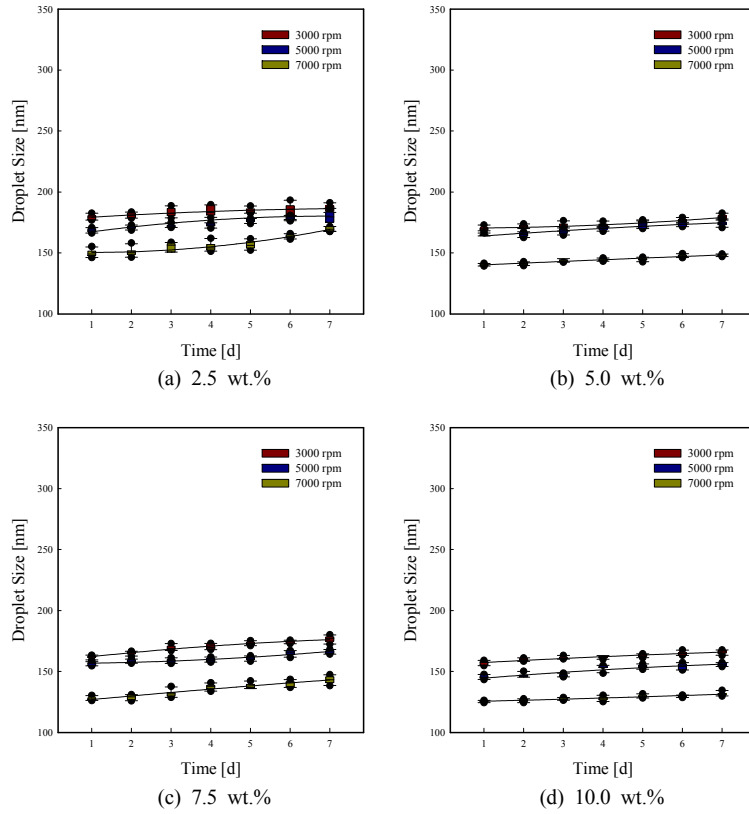


Figure 1. Variation of droplet size as a function of surfactant amount and homogenization speed for HLB value = 8.0 of mixed surfactant.

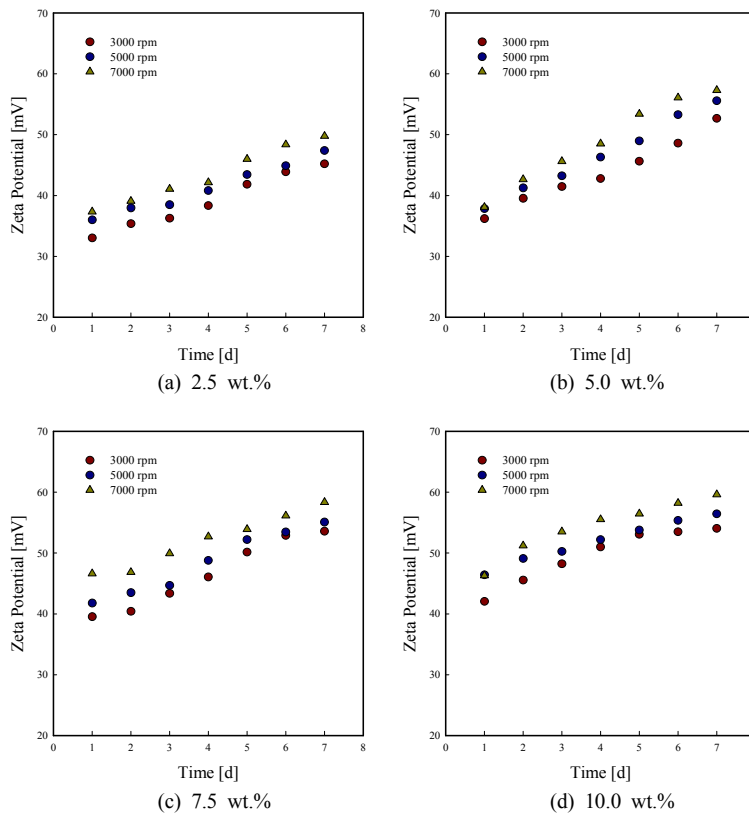


Figure 2. Variation of zeta-potential as a function of surfactant amount and homogenization speed for HLB value = 8.0 of mixed surfactant.

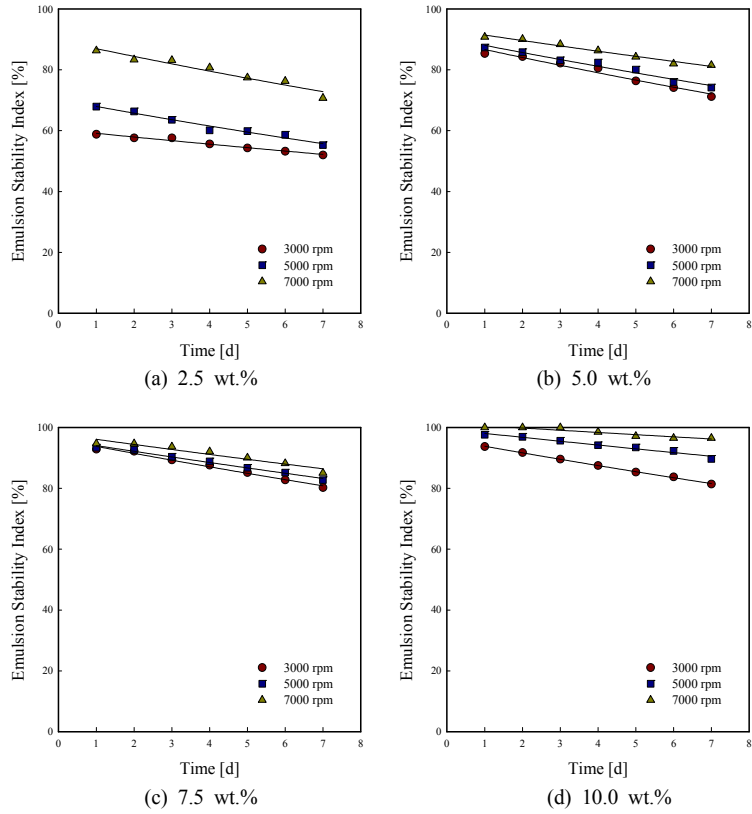


Figure 3. Emulsion stability index of O/W emulsions for HLB value = 8.0 of mixed surfactant.

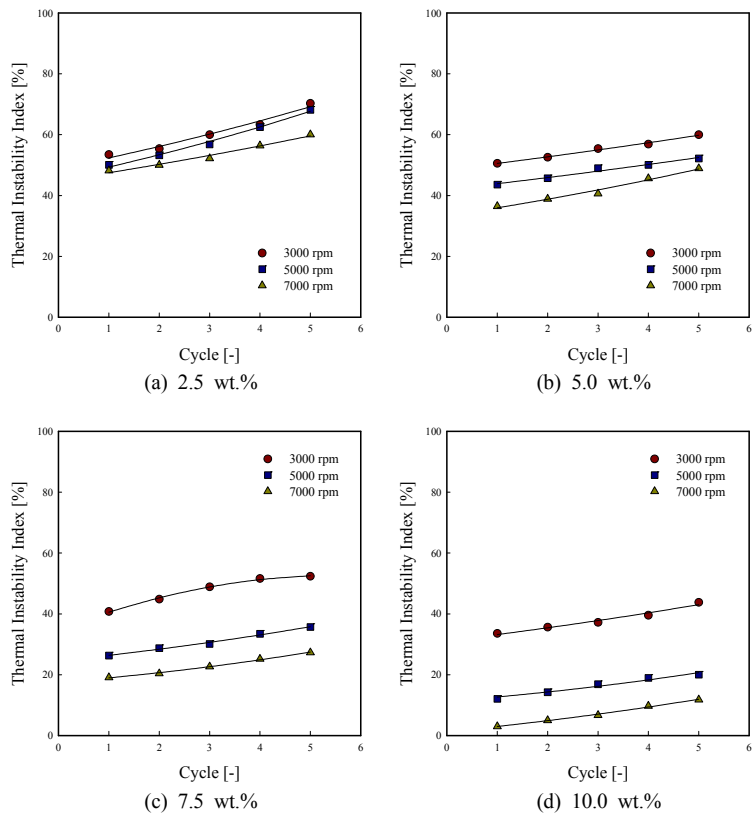


Figure 4. Thermal instability index of O/W emulsions for HLB value = 8.0 of mixed surfactant.

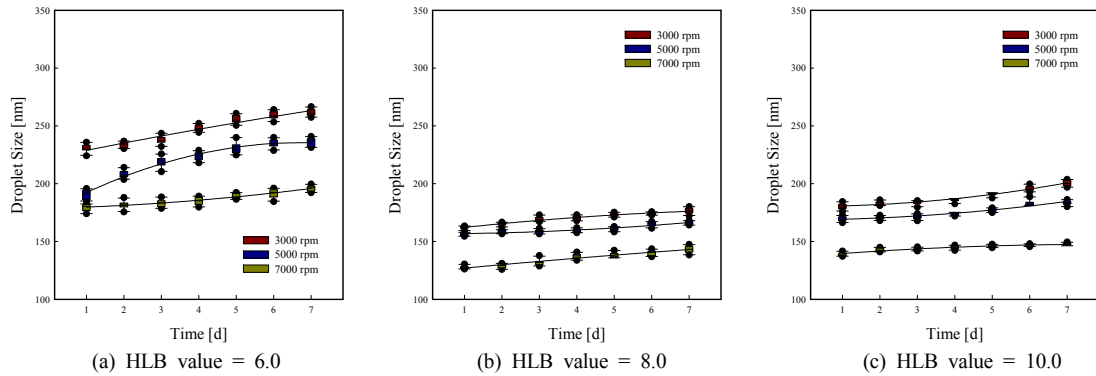


Figure 5. Variation of droplet size as a function of HLB values for mixed surfactant = 7.5 wt.%.

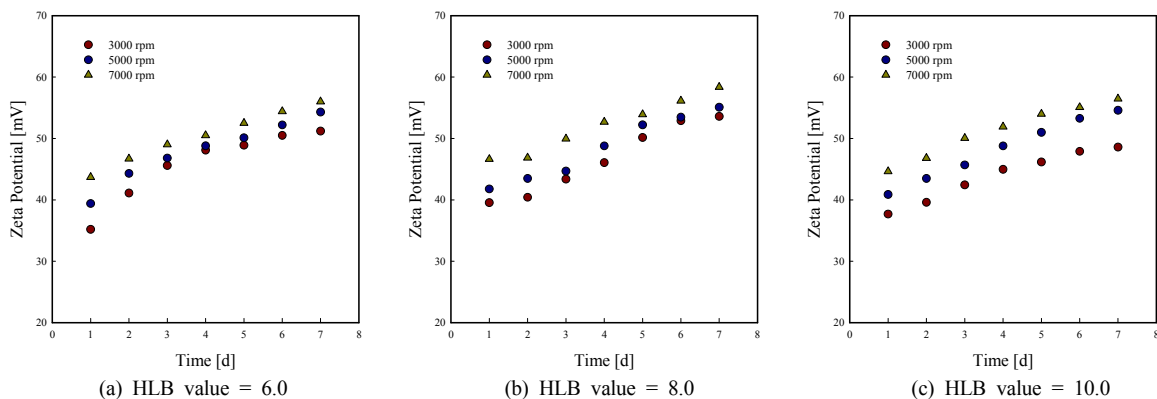


Figure 6. Variation of zeta-potential as a function of HLB values for mixed surfactant = 7.5 wt.%.

따라서 분산상인 coconut oil 주변에 흡착된 계면활성제의 흡착량이 증가함에 따라 coconut oil 주변에 형성된 안정된 계면막과 높은 정전기적 반발력으로 인하여 입자 간의 합일, 응집 등이 억제되어 나타난 것이라고 할 수 있다.

Figures 3과 4는 제조된 O/W 유화액에 대한 ESI와 TII를 나타낸 그림이다. Figure 3의 ESI는 유화액의 상분리 정도를 상층부와 하층부의 높이를 측정하여 식 (2)를 이용하여 계산하였다. Figure 3에서와 같이 계면활성제의 첨가량 및 균질화 속도가 증가할수록 ESI는 크게 나타나 제조한 O/W의 유화액의 안정성은 증가함을 알 수 있었다. 시간이 경과함에 따라 ESI는 전체적으로 감소하는 경향을 보였지만, 계면활성제의 첨가량이 7.5, 10.0 wt.%인 경우에는 7 days 간 80% 이상을 유지하는 등 가장 높은 안정성을 보였다. 유화액은 열역학적으로 불안정한 혼합계로서 시간이 경과함에 따라 분산상과 연속상 간의 상분리 계속 진행되어 결국에는 완전한 상분리가 일어나게 된다. 이러한 상분리 과정은 분산상들 간의 접촉에 의하여 합일, 응집, 크리밍, 침강(sedimentation) 등으로 나타난다. 계면활성제는 분산상의 표면에 흡착하여 계면막을 형성함으로써 분산상들 간의 합체 또는 응집 등을 억제하여 안정한 분산계를 유지하는 역할을 한다. 따라서 유화액적크기가 작고 제타포텐셜이 증가할수록 안정성이 증가한 것이라고 할 수 있다.

Figure 4는 제조된 O/W 유화액의 TII를 나타낸 그림이다. 유화액을 구성하는 분산상과 연속상이 주기적인 온도 변화에 의해서 받는 열응력은 각각 다르게 나타난다. 수상의 경우, 어느점 이하에서 얼음 입자로 동결되어 있다가 갑작스러운 고온 상태 하에 있게 되면 상변화에

의한 수상의 부피 변화 및 열운동 상승으로 인하여 분산상에 흡착된 계면막의 물성에 영향을 끼치게 된다. 이로 인하여 분산상들 간의 합일 및 응집이 발생하게 되어 상분리가 발생된다[12-14]. TII는 Figure 3의 ESI와 유사한 결과를 나타냄을 알 수 있다. 즉, 온도변화주기가 증가함에 따라 TII는 증가하여 제조한 유화액의 안정성은 감소하는 함을 알 수 있다. 그러나 계면활성제의 첨가량이 7.5, 10.0 wt.%, 균질화 속도가 5,000, 7,000 rpm에서의 TII는 30% 이하로 안정성이 높게 나타남을 알 수 있는데, 이것은 coconut oil 주변에 생성된 계면막의 기계적 강도가 증가하여 나타난 것이라고 사료된다.

3.2. 비이온성 혼합계면활성제의 HLB value에 따른 유화안정성 평가

Figures 5와 6은 비이온성 혼합계면활성제의 첨가량을 7.5 wt.%로 고정하여 제조한 O/W 유화액의 평균액적크기와 제타포텐셜의 변화를 HLB value와 균질화 속도 그리고 경과시간에 대하여 나타낸 그림이다. Figure 5에서 HLB value가 8.0에서 제조한 유화액의 평균액적크기는 120~170 nm로 HLB value가 6.0 (150~250 nm)과 10.0 (125~200 nm)보다 작게 나타남을 알 수 있다. 제타포텐셜은 전체적으로 HLB value에서 30~60 mV으로 나타났다. HLB value는 계면활성제의 친수성과 친유성의 균형을 나타내는 값으로서 0에서 20사이의 값으로 나타난다. 이 값이 클수록 친수성의 비율이 높고 반대인 경우에는 친유성에 가깝다는 의미이다. O/W 유화액의 경우, 분산상인 유상성분의 극성과 유화시키는 계면활성제의 극성이 비슷할 경우, 즉 HLB value가 유사할 경우 안정한 유화액이 형성되는 것으로 알려져 있다[15,16]. 따

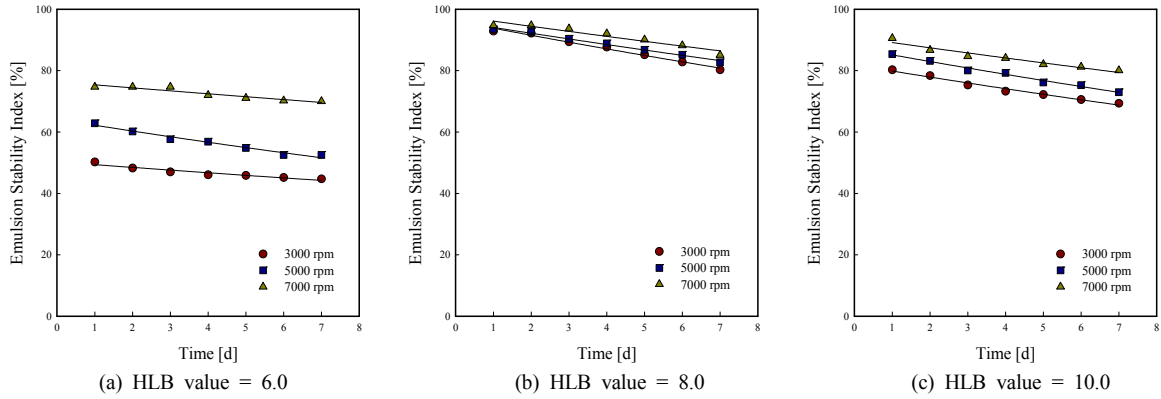


Figure 7. Emulsion stability index of O/W emulsions for mixed surfactant = 7.5 wt.%.

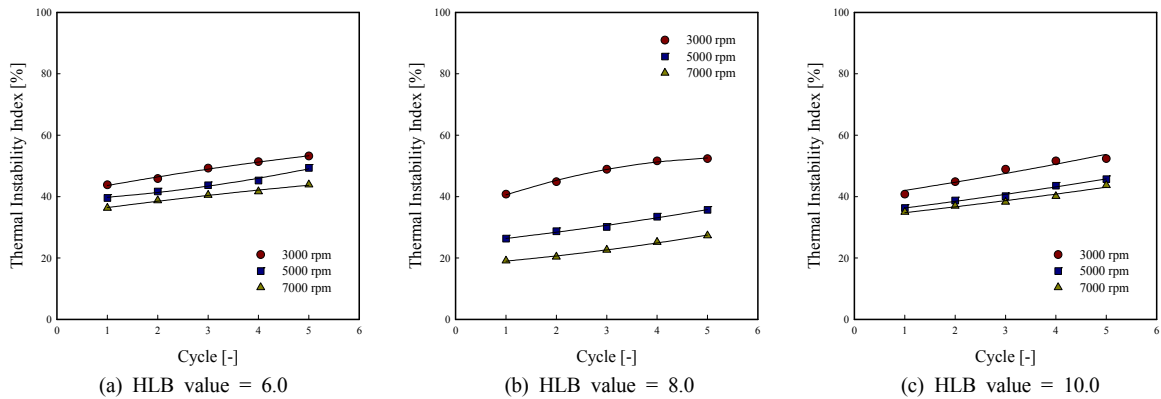


Figure 8. Thermal instability index of O/W emulsions for mixed surfactant = 7.5 wt.%.

라서 HLB value가 8.0인 유화액의 액적크기가 가장 작게 나타는 것은 분산상인 coconut oil의 극성이 계면활성제의 HLB value가 8.0인 유화액과 비슷하여 coconut oil에 대한 계면활성제의 유화력이 증가한 결과라고 할 수 있다. 제타포텐셜의 변화는 HLB value가 6.0 (35~55 mV), 8.0 (40~60 mV), 10.0 (36~58 mV)으로 큰 차이는 없지만 평균적으로 HLB value가 8.0인 유화액에서의 제타포텐셜이 6.0과 10.0의 경우보다 다소 크게 나타났다. 이것은 안정한 계면막의 형성에 의한 높은 제타포텐셜이 유화액들 간의 응집 및 합일을 억제함으로써 액적크기의 변화가 느리게 일어난 것으로 볼 수 있다.

Figures 7과 8은 비이온성 혼합계면활성제의 첨가량을 7.5 wt.%로 고정하여 제조한 O/W 유화액의 ESI와 TII를 나타낸 그림이다. Figure 7에서 ESI는 균질화 속도가 증가할수록, HLB value는 6.0, 10.0, 8.0 순으로 증가함을 알 수 있다. 7 days 경과 후 HLB value가 6.0인 유화액의 ESI는 45~75%, 10.0에서는 70~85인 반면, HLB value가 8.0인 유화액에서는 80% 이상으로 가장 높은 안정성을 나타냄을 알 수 있는데, 이것은 HLB value가 8.0인 유화액의 경우 분산상인 coconut oil에 대한 계면활성제의 친화성 증가로 인하여 유화력이 증가하여 평균액적크기가 작은 유화액이 형성되고, coconut oil 표면에 많은 양의 계면활성제가 흡착함으로써 계면막 강도와 제타포텐셜이 증가하여 오일 입자들 간의 합일 및 응집 등이 억제되어 안정성이 향상된 것으로 판단된다. 또한 Figure 8의 TII의 경우 온도변화주기가 증가함에 따라 TII는 증가하여 제조한 유화액의 안정성은 감소하는 경향을 보이고 있다. 균질화 속도 5,000과 7,000 rpm에서 HLB value가 8.0에서 TII는 20~

35%, HLB value가 6.0과 10.0에서의 TII는 각각 35~50%, 35~45%로 HLB value가 8.0인 유화액의 안정성이 보다 우수함을 알 수 있다. 유화액에 가해지는 주기적인 온도 변화는 수상과 유상의 상변화에 의한 열응력을 발생시켜 계면막의 강도에 영향을 끼친다. 즉, 연속적인 열응력은 계면막의 강도를 저하시켜 분산상들 간의 합일 또는 응집을 일으킴으로써 상분리가 진행되는 등 안정성이 감소하게 된다. 따라서 HLB value가 6.0과 10.0에서의 TII보다 8.0에서 TII가 가장 낮게 나타난 것은 coconut oil 주변에 생성된 계면막의 강도가 증가하여 안정성이 향상된 것이라고 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 coconut oil과 비이온성 혼합계면활성제를 사용하여 제조한 O/W 유화액의 평균액적크기와 제타포텐셜, ESI와 TII에 비이온성 혼합계면활성제의 HLB value와 첨가량, 균질화 속도가 끼치는 영향을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제조한 O/W 유화액의 평균액적크기는 100~200 nm의 나노에멀전(nanoemulsion)으로서 비이온성 혼합계면활성제의 첨가량 및 균질화 속도가 증가함에 따라 유화액적의 크기는 감소하며, 제타포텐셜은 증가하는 것으로 나타났다. 이는 균질화 속도의 증가에 의한 높은 분산력으로 인하여 coconut oil의 입자가 작게 형성되고 coconut oil 입자 주위에 계면활성제가 흡착되어 coconut oil에 대한 유화력이 증가하기 때문으로 사료된다. 또한 ESI와 TII 분석 결과 계면활성제의 첨가량이

7.5, 10.0 wt.%인 경우에는 7 days 간 ESI는 80% 이상, TII는 30% 이하를 유지하여 높은 안정성을 보였다.

2. 비이온성 혼합계면활성제의 HLB value의 영향은 6.0, 10.0, 8.0 순으로 우수하게 나타났으며, HLB value가 8.0에서 제조한 유화액의 평균입자크기는 120 nm로 가장 작고, 제타포텐셜은 40~60 mV로 가장 크게 나타났다. 이는 분산상인 coconut oil의 극성이 계면활성제의 HLB value가 8.0인 유화액과 비슷하여 coconut oil에 대한 계면활성제의 유화력이 증가한 결과라고 할 수 있다. 또한 혼합계면활성제의 HLB value가 8.0인 coconut oil의 r-HLB value인 8.0과 일치한 것도 영향이 있는 것으로 사료된다. ESI 및 TII를 통한 안정성 평가는 HLB value가 6.0, 10.0, 8.0 순으로 안정성이 증가하였으며 에서의 ESI 및 TII는 각각 80% 이상과 20% 이하로 가장 우수하게 나타났다.

References

1. A. Teo, S. J. Lee, K. K. T. Goh, and F. M. Wolber, Kinetic stability and cellular uptake of lutein in WPI-stabilised nanoemulsions and emulsions prepared by emulsification and solvent evaporation method, *Food Chem.*, **221**, 1269-1276 (2017).
2. E. Hebishy, M. Buffa, B. Juan, A. Blasco-Moreno, and A. J. Trujillo, Ultra high-pressure homogenized emulsions stabilized by sodium caseinate: Effects of protein concentration and pressure on emulsions structure and stability, *LWT Food Sci. Technol.*, **76**, 57-66 (2017).
3. Z. Zhang, X. Wang, J. Yu, S. Chen, H. Ge, and L. Jiang, Freeze-thaw stability of oil-in-water emulsions stabilized by soy protein isolate-dextran conjugates, *LWT Food Sci. Technol.*, **78**, 241-249 (2017).
4. W. C. Griffin, Classification of surface-active agents by HLB, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **1**, 311-326 (1949).
5. 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/o emulsion according to HLB of emulsifier, *J. Soc. Cosmet. Sci. Korea*, **40**(3), 227-236 (2014).
6. M. R. Housaindokht and A. N. Pour, Study the effect of HLB of surfactant on particle size distribution of hematite nanoparticles prepared via the reverse microemulsion, *Solid State Sci.*, **14**, 622-625 (2012).
7. X. Jin, D. A. Streett, C. A. Dunlap, and M. E. Lyn, Application of hydrophilic-lipophilic balance (HLB) number to optimize a compatible non-ionic surfactant for dried aerial conidia of *Beauveria bassiana*, *Biol. Control*, **46**, 226-233 (2008).
8. 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).
9. P. Yunita, S. Irawan, and D. Kania, Optimization of water-based drilling fluid using non-ionic and anionic surfactant additives, *Proceedia Eng.*, **148**, 1184-1190 (2016).
10. C. D. Ampatzidis, E.-M. A. Varka, and T. D. Karapantsios, Interfacial activity of amino acid-based glycerol ether surfactants and their performance in stabilizing O/W cosmetic emulsions, *Colloids Surf., A*, **460**, 176-183 (2014).
11. N. Bhatt, R. K. Prasad, and G. M. Panpalia, Stability study of O/W emulsion zeta potential, *J. Chem. Res.*, **2**(1), 512-527 (2010).
12. D. Kelley and D. J. McClements, Influence of sodium dodecyl sulfate on the thermal stability of bovine serum albumin stabilized oil-in-water emulsions, *Food Hydrocolloids*, **17**(1), 87-93 (2003).
13. Z. Zhang, X. Wang, J. Yu, S. Chen, H. Ge, and L. Jiang, Freeze-thaw stability of oil-in-water emulsions stabilized by soy protein isolate-dextran conjugates, *LWT Food Sci. Technol.*, **78**, 241-249 (2017).
14. J. Zhao, F. Dong, Y. Li, B. Kong, and Q. Liu, Effect of freeze-thaw cycles on the emulsion activity and structural characteristics of soy protein isolate, *Process Biochem.*, **50**, 1607-1613 (2015).
15. W. C. Griffin, Calculation of HLB values of non-ionic surfactants, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **5**, 249-256 (1954).
16. L. O. Orafidiya and F. A. Oladimeji, Determination of the required HLB values of some essential oils, *Int. J. Pharm.*, **237**, 241-249 (2002).