

광택용 왁스로서 4차 암모늄염을 함유한 마이크로에멀전의 특성

이장원 · 김명수 · 정노희[†]

충북대학교 공과대학 화학공학부
(2004년 9월 7일 접수 ; 2004년 11월 17일 채택)

Properties of Microemulsion Containing Quaternary Ammonium Salt as Polishing Wax

Jang-Weon Lee · Myung-Soo Kim · Noh-Hee Jeong[†]

*Department of Industrial Chemical Engineering Graduate School, Chungbuk National
University, Cheongju 361-763, Korea*

†e-mail : nhjeong@chungbuk.ac.kr

(Received September 7, 2004 ; Accepted November 17, 2004)

Abstract : In this work, the properties as polishing wax for automobile of O/W type microemulsion containing wax, liquid paraffine and quaternary ammonium salt was investigated. The microemulsions were prepared at 96~97°C by the phase inversion method, and polyoxyethylene(20) sorbitan monooleate (POE(20)SMO) and distearyl dimethyl ammonium chloride(D.D.A.C.) as the emulsifiers were used. The mean particle size of the microemulsions was about 7±0.5nm and as the properties of polishing wax, gloss increased degree, water resistant gloss degree, initial and final contact angle after water resistance were tested. The result was that the value of water resistance and contact angle were decreased with increasing amount of POE(20)SMO and D.D.A.C., while the gloss degree values did not affected. And the microemulsion blended with mono ethylene glycol(MEG) of 5~15wt% showed smaller particle size and more stable particle size distribution than without MEG. Finally, this microemulsion showed more excellent values of gloss degree, the water resistant gloss degree and contact angle, than two kinds of commercial polishing wax for automobile.

Keywords : microemulsion, polishing wax, automobile, gloss degree, contact angle.

1. 서 론

마이크로에멀전이라는 용어는 1943년 영국의 화학자 J. H. Schulman에 의해 oleopathic hydromicelle로서 처음으로 소개되었다[1]. 1943

년 T. P. Hoar와 J. H. Schulman은 물, 탄화수소류의 오일 그리고 지방산의 알칼리금속염으로 만든 일상적인 에멀전을 제조한 다음 펜탄올 및 헥산올과 같은 알코올을 첨가하여 투명한 용액을 얻었으며 낮은 계면장력으로 인해 안정한 마

이크로에멀전이 형성된다고 보고하였다[2]. 이러한 계를 Adamson은 "swollen micelle" 또는 "micellar solution"이라고 표현하였다[3]. D. Myers는 보통 5-100 nm의 입자크기를 갖는 것을 마이크로에멀전으로, 10 nm이하 크기의 입자를 갖는 용액을 미셀용액으로 정의하였다[4]. 마이크로에멀전이 발견된 이후 이들 계에 대한 초기의 과학적 연구로서 점도[5], X-선 회절[6], 광산란[7], 핵자기공명[8,9]에 의한 측정법 등이 사용되었으며, 계의 특성을 검토하기 위해서는 전기전도도와 플라로그래피 측정법[10,11] 등을 이용하였다. 최근에는 보다 진일보된 기술로서 이들 계에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다 [12,13].

마이크로에멀전은 수상과 유상의 이성분계에 소량의 계면활성제와 보조계면활성제를 첨가하는 것만으로도 열역학적으로 안정하고 투명한 등방성 혼합물이 자발적으로 생겨난다는 특징을 갖고있다. 이러한 마이크로에멀전의 공업적 응용에 있어서는 윤활제, 세정제, 코팅제 등에 폭넓게 활용되고 있으며[14], 자동차산업의 차량 도장면 광택제 분야에도 이러한 마이크로에멀전을 활용한 관련 특허들이 발표되고 있으며[15], 또한 왁스 등의 고체상 물질을 함유한 마이크로에멀전에 관한 연구도 활발히 이루어지고 있다 [16,17], 그러나 양이온계면활성제와 고체상 물질을 포함하는 마이크로에멀전의 제조와 연구는 미약한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 고체상 물질로서 2종의 왁스류와 유동파라핀이 포함되는 유상과 유화제로서 양이온성 계면활성제와 비이온성 계면활성제를 혼합 사용한 O/W형 마이크로에멀전을 제조하여 이에 대한 안정성을 평가하고, O/W형 마이크로에멀전에 monoethylene glycol (MEG)을 함유함으로써 물의 증발에 따른 상변화를 관찰하고, 이것이 입자크기와 분포 및 안정성에 미치는 영향을 고찰하였다. 또한 이렇게 조성된 O/W형 마이크로에멀전의 품질을 평가하여 자동차용 광택왁스로서의 공업적 응용성을 향상시키는데 그 목적이 있다.

2. 실험

2.1. 재료 및 기기

본 실험에서는 광택 및 발수제로서 montanic ester wax (L-UWAX E Powder : 이하

E-Wax, BASF Co.)와 파라핀왁스(140/145F ASTM : 이하 P-Wax, Nippon Seiro Co., Ltd.) 및 유동파라핀(Liquid Paraffin KF-70 : 이하 LP70, 서진화학(주)), 유화보조제로서 프로필렌 글리콜(MPG., 유공옥시케미칼(주)과 에틸렌글리콜 모노부틸에테르(Butyl Glycol : 이하 B.G., 한농화성(주)), 유화제로서 디스테아릴디메틸암모늄 클로라이드(HIQUAT-DDAC : 이하 D.D.A.C., 태동화학(주)) 및 POE(20) sorbitan monooleate (TWO-1030 : 이하 POE(20)SMO, 동남합성(주))를 사용하였으며, 제조된 마이크로에멀전의 동결방지 및 상안정 보조제로서 조성에 따라 MEG를 사용하였다. 실험장치와 측정 및 분석 기기로는 초미세 입도분석기(Microtrac UPA150, Microtrac Co.), 광택계(Gloss Meter 60°, J400-60A, Elcometer, UK), 접촉각 측정기(CA-DT/A, Kyowa Interface Science Co.), 시차주사열량계(DSC2910, TA Instruments, Inc.)가 사용되었다.

2.2. O/W형 마이크로에멀전의 제조

마이크로에멀전은 96~97°C에서 전상유화법 [18]으로 제조하였으며, 조성비는 Table 1에 나타내었다. 에멀전 제조를 위해서는 E-Wax, P-Wax, LP70, MPG, B.G로 이루어진 유상에 유화제로 D.D.A.C. 및 POE(20)SMO를 각각 첨가한 후 교반기를 이용하여 300 rpm으로 교반을 하며, 온도를 96~97 °C로 유지시켰다. 유상의 교반속도를 2,000 rpm으로 하고, 100 °C 증류수를 1 ml/sec의 일정한 속도로 유상에 첨가하여 유화하였다. 증류수 첨가가 종료되었을 때 교반속도를 1,000 rpm으로 유지시키면서 20 °C까지 냉각시켜 마이크로에멀전을 제조하였고, 이후 조성에 따라 MEG를 첨가하였다.

2.3. 입도분포 측정

제조 후 1일간 실온에서 정치 보관한 마이크로에멀전과 밀폐용기에 담아 30일간 매일 1시간 50 rpm으로 진탕한 후, 30 °C 항온조에서 정치 보관한 거친 마이크로에멀전의 입자크기 및 분포를 동적 광산란법[19]을 이용하여 측정하였다. 광원으로는 He-Ne 레이저를 사용하였다. 또한 측정시료는 원액을 사용하였으며, 측정범위는 3.2~6,541 nm, 시료의 온도는 25±5 °C를 일정하게 유지시켰으며, 굴절률은 대표값으로 E-Wax의 굴절률 1.45로 하였다.

Table 1. The Composition of O/W Type Microemulsions

| Classifi- cation Sample | Unit (wt%) | | | | | | | | | |
|-------------------------------|------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|-----|------|
| | A-1 | B-1 | B-2 | B-3 | B-4 | C-1 | D | E | F | G |
| E-Wax | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| P-Wax | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| D.D.A.C. | 2.9 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.7 | 2.1 | 2.5 | 4.1 | 4.4 |
| POE(20)SMO | 4.6 | 5.2 | 5.2 | 5.2 | 5.2 | 5.8 | 3.3 | 3.9 | 6.4 | 7 |
| LP 70 | 3.1 | 3.1 | 3.1 | 3.1 | 3.1 | 3.1 | 3.1 | 3.1 | 3.1 | 3.1 |
| MPG | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 |
| B.G | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 |
| Distilled Water | 86 | 85 | 80 | 75 | 70 | 84 | 88.1 | 87.1 | 83 | 82.1 |
| MEG | - | - | 5 | 10 | 15 | - | - | - | - | - |
| Total | 100.0 | | | | | | | | | |

2.4. 시차주사열량 측정

제조 후 1일간 실온에서 밀폐용기에 담아 정치 보관한 마이크로에멀전 B-1, B-2, B-3, B-4를 대상으로 MEG의 함유에 따른 상변화는 시차주사 열량계를 이용하여 관찰하였다. 시료그릇의 재질은 알루미늄으로, 분위기 가스로서는 질소를 사용하되 65 ml/min의 속도로 가스의 흐름을 유지하고 8 mg의 마이크로에멀전을 10 °C/min의 승온속도로 하여 측정하였다.

2.5. 원심분리 안정성

제조 직후·7일·15일·30일 동안 실온에서 정치 보관한 마이크로에멀전을, 동일한 원심분리조건(cell size:Φ10 mm×H120 mm, 시료 100 mm, 5,000 rpm, 30분)을 부여하여 원심 분리한 다음 시험관의 바깥쪽에서 자를 이용하여 분리층(투명 또는 불투명)의 높이를 측정하였다. 원심분리기는 동양과학(주)의 D6-CO206을 사용하였다.

2.6. 저온 안정성

저온 안정성 실험은 한국공업규격 자동차용 광택왁스의 저온 안정성 실험을 기초로 하였다 [21]. 제조된 마이크로에멀전을 투명유리제 시험관에 약 100 mm의 높이까지 넣어 마개를 한 후 -12 ± 2 °C로 유지된 저온항온조(DI-2660, 동양과학 정밀기계제작소)에 넣어 1시간 냉각한 후 꺼내어 그대로 상온에서 1시간 동안 방치하였다. 이때 고형물이 용해되면 흔들어서 혼합한

다음 원래의 상태로 되돌리고, 다시 -12 ± 2 °C로 유지된 항온조에 넣었다. 이 조작을 3회 반복해서 원래의 상태로 되돌아가면 그대로 상온에서 30분 놓아둔 후, 시험관의 바깥쪽에서 자를 이용하여 투명 또는 불투명의 분리층 높이를 측정하는 방법을 5회 반복하여 그 값을 기록하였다.

2.7. 광택 증가도

광택 증가도 측정 시험편을 평평한 판 위에 놓고, 입도 3-4 μm의 구조도를 물을 묻혀 천에 발라 가볍게 평균적으로 연마한 후 중성세제가 포함된 물로 씻고, 다시 물로 잘 씻은 다음 건조하여 중앙부 임의 2점의 60° 거울면 광택도가 60 ± 5°가 되도록 만든 시험편을 KS규격(M 2741 자동차용 광택왁스 7.2.1 (3) 연마장치 규정[21])에 의하여 제작된 연마장치 위에 고정된 후, 3점으로 접은 면제 양면 폴란넬(너비 약 70 mm, 길이 약 100 mm)을 연마판에 압편으로 고정하였다.

연마면의 천에 제조된 마이크로에멀전을 약 4 g 또는 4 ml를 취하고, 시험편 위를 100회 왕복하여 연마한 후, 다시 제조된 마이크로에멀전 약 2 g 또는 2 ml를 추가해서 100회 왕복하였다. 연마가 끝난 시험편은 그대로 20-40분 동안 방치한 후, 4점으로 접은 약 100×100 mm의 천으로 충분히 광택도가 증가할 때까지 연마한 다음 시험편 3매의 중앙부에서 임의로 2점의 60° 거울면 광택도를 측정하였다. 시험편 3매의 각각

의 광택 증가도는 다음의 식에 따라 산출하였으며, 시험편 3매 중에서 상대적으로 광택 증가도가 서로 비슷한 시험편 2매의 측정값에 대한 평균값을 광택증가도로 하였다.

$$\Delta G = G_B - G_A \text{ ----- (1)}$$

여기에서 ΔG 는 광택 증가도, G_A 는 조작전의 시험편의 60° 거울면 광택도의 평균값, G_B 는 조작후의 시험편의 60° 거울면 광택도의 평균값이다.

2.8. 내수 광택도(20)

광택 증가도와 초기 접촉각 측정을 끝낸 각 시험편 2매씩을 물을 담은 수조에 나란히 놓고, 22 ± 2 시간 동안 상온에서 방치한 후, 시험편을 꺼내어 물을 닦고 거름종이를 이용하여 남은 수분을 흡수한 다음 상온에서 30분 동안 건조하였다. 이후 천으로 닦고 중앙부 임의의 2 점의 60° 거울면 광택도를 측정하였다. 내수 광택도는 다음 식에 따라 산출하였다.

$$G_w = G_c - G_b \text{ ----- (2)}$$

여기에서 G_w 는 내수 광택도, G_b 는 광택 증가도 조작 후 광택도의 평균값, G_c 는 내수성 조작 후의 60° 거울면 광택도의 평균값이다.

2.9. 접촉각

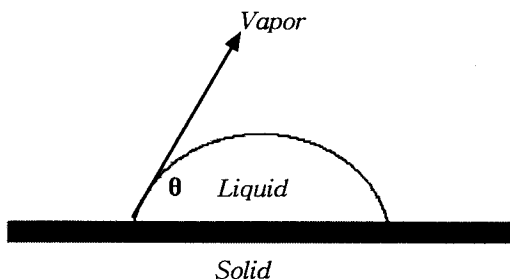


Fig. 1. Concept of contact angle.

본 실험에서는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 정지되어있는 액적의 접촉각 θ 를 측정하는 sessile drop method를 사용하였다. 광택 증가도를 측정할 시험편을 접촉각 측정기에 장치한 후, 액적의 크기를 20 mm로 하여 시험편 위에 물방울을 적하하여 3-5 sec 이내에 접촉각(초기 접촉각)을 측정(3회 반복 평균값 기록)하였다. 또한 내

수 광택도를 정한 시험편 상기 방법과 동일하게 접촉각(내수 광택도 후 접촉각)을 측정(3회 반복 평균값 기록)하였다.

2.10. 퍼짐성

시험편을 리그로인(Katayama Chemical, Japan)에 침지한 천으로 깨끗이 닦은 후 중성 세제액 및 물로 닦아서 건조하였다. 또한, 평형 평량병 속에 약 30×30 mm가 되도록 천을 두 겹으로 접어서 넣고, 그 위에 제조된 마이크로에멀전 약 0.5 g을 취하고, 덮개를 씌운 후 무게를 0.01 g까지 정량하였다. 마이크로에멀전이 묻은 천을 꺼내어 시험편의 중앙부에 손가락 끝으로 원호를 그리면서 전체면에 균일하게 도포한 다음, 신속히 천을 부착 시료와 함께 평형 평량병에 다시 넣고, 덮개를 씌운 다음 무게를 0.01 g까지 정량하였다. 퍼짐성은 다음식에 따라 산출하고, 2개의 평균값을 0.05 g 단위까지 구하였다.

$$S = G_A - G_B \text{ ----- (3)}$$

여기에서 S는 퍼짐성(g), G_A 는 평형 평량병, 천 및 시료의 무게(g), G_B 는 조작 후의 평형 평량병, 천 및 시료의 무게(g)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 입도분포 측정

본 실험에서 마이크로에멀전의 입자크기 및 분포를 측정하기 위해서 사용된 초미세 입도분석기는 동적 광산란법에 의한 측정기기이며, 시료 D, F, G를 제외하고 안정성이 양호한 시료들에 대해서 입자의 크기와 분포를 측정하여 Table 2에 나타내었다.

3.2. 시차주사열량 측정

마이크로에멀전의 온도에 의한 상변화를 관찰해 보기 위하여 시차주사열량 측정을 실시하였다. MEG를 함유한 것과 함유하지 않은 시료들과 중요 원료에 대한 시차주사열량 측정 결과를 Fig. 2~3에 나타내었다

Fig. 3에서 MEG를 함유하지 않은 B-1의 경우 약 50℃부터 상에 변화가 일어나기 시작하였지만, MEG를 함유한 B-2와 B-3의 경우 약 70

Table 2. The Particle Size Distribution and Mean Diameter of O/W Type Microemulsion at 1 and 30 Days after Preparation

| Classification Sample | 1 Day after (nm) | | 30 Days after (nm) | |
|--------------------------|----------------------------|---------------|----------------------------|---------------|
| | Particle size distribution | Mean diameter | Particle size distribution | Mean diameter |
| A - 1 | 6 ~ 9 | 6.7 | 9 ~ 51 | 15.1 |
| B - 1 | 6 ~ 9 | 6.7 | 12 ~ 6,500 | 1,903 |
| B - 2 | 6 ~ 9 | 6.8 | 4 ~ 8 | 4.1 |
| B - 3 | 6 ~ 10 | 7.2 | 4 ~ 6 | 3.9 |
| B - 4 | 6 ~ 11 | 7.1 | 5 ~ 11 | 6.4 |
| C - 1 | 6 ~ 11 | 6.9 | 10 ~ 6,500 | 414.7 |

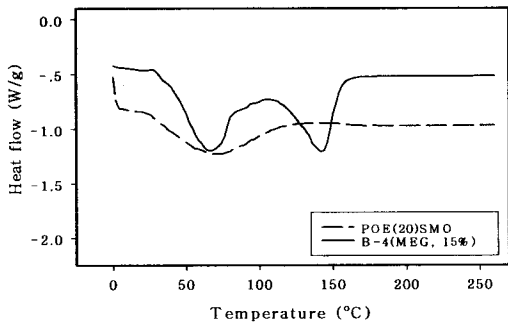


Fig. 2. DSC thermogram of POE(20)SMO and O/W type microemulsion containing B-4(MEG:15%).

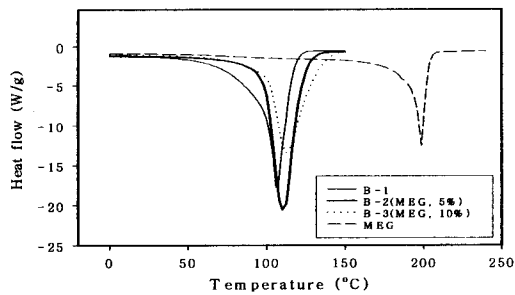


Fig. 3. DSC thermogram of O/W type microemulsion.

~80°C까지도 상이 안정함을 확인할 수 있었다. 그러나 마이크로에멀전의 외상 증발을 지연시키기 위해 사용된 MEG가 15 wt% 함유한 B-4의 경우는 Fig. 2에서 보듯이 상이 불안정하다는 것을 알 수 있었다.

3.3. 원심 분리 안정성

원심분리를 통한 안정성 평가는 에멀전의 장기간 저장에 따른 안정성을 짧은 시간 내에 평가하기 위해 실시하는 방법으로서, 원심분리에 의해 파괴되는 에멀전의 오일상의 무게분율을 상대적인 비율로 환산하여 나타내는 것이 가장 일반적인 방법이다. 장기간에 걸친 에멀전의 파괴와 인위적으로 실시하는 원심분리에 의한 에멀전의 파괴는 각각의 메커니즘은 다르지만, 에멀전의 안정도는 거의 대부분의 경우에 일치한다. 즉 원심분리의 경우, 초기에 구형의 오일 입자들은 합일되고 변형되어서 다변형을 띠게 되고, 원심력에 의해 오일 입자들이 평평하게 형성한 수상 라멜라층 사이에서의 잔여수상은 방출되고, 오일입자들이 서로 인접되어 있는 지점에서의 통로가 커짐에 따라 더 많은 물이 방출된다. 따라서, 응집이 일어나기 전에 유화제가 흡착된 액막의 파괴가 일어나고 눈에 보일 정도의 수상이 분리된다. 반면에, 저장시 나타나는 에멀전의 파괴는 응집속도 즉, 입자들이 서로 충돌하여 응집되는 속도와 합일속도에 의해 상당한 영향을 받는다. 이 때 중력장에서 응집되는 입자들은 항상 분산매 사이에서 가장 안정한 입자형태인 구형을 띠며 그 상태를 유지하면서 서로 응집되거나 합일되게 된다. 따라서, 본 실험에서는 각각의 조성에 따라 제조된 마이크로에멀전을 제조하여 7, 15, 30일이 경과한 후에 동일한 원심분리 조건에서 투명층과 불투명층의 높이를 측정하여 에멀전 안정성을 평가하였다. Table 4는 원심분리 안정성의 평가 결과로서, 제조 후 30일이 경과된 샘플 D, F, G를 제외하

Table 3. The Transmittance of O/W Type Microemulsions

| Wavelength | Classification | Trancemittance (%) | | | | | | |
|------------|----------------|--------------------|------|------|------|------|------|------|
| | | A-1 | B-1 | C-1 | D | E | F | G |
| 300 nm | | 1.5 | 1.5 | 1.3 | 1.5 | 2.2 | 1.2 | 0.7 |
| 400 nm | | 71.9 | 73.3 | 73.8 | 62.4 | 73.4 | 67.9 | 56.7 |
| 500 nm | | 92.6 | 93 | 93.7 | 84.2 | 92.3 | 88.1 | 78.7 |
| 600 nm | | 96.3 | 96.4 | 97.1 | 90.5 | 96.2 | 92.9 | 85.8 |
| 700 nm | | 97.9 | 96.7 | 98 | 93.1 | 97.6 | 95 | 89.3 |
| 800 nm | | 98.2 | 98.2 | 98.6 | 94.9 | 98.5 | 96.3 | 91.9 |

Table 4. The Change for Centrifugal Separation Stability of O/W Type Microemulsions at Initial, 7, 15 and 30 Days after Preparation

| Sample | Classification | Initial (cm) | Height of the | Height of the | Height of the |
|--------|----------------|-----------------------------------|--|--|--|
| | | (Clear layer / Opaque layer) | phase after 7 day (cm) (Clear layer / Opaque layer) | phase after 15 days (cm) (Clear layer / Opaque layer) | phase after 30 days (cm) (Clear layer / Opaque layer) |
| A - 1 | | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 |
| B - 1 | | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 |
| B - 2 | | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 |
| B - 3 | | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 |
| B - 4 | | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 |
| C - 1 | | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 |
| D | | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 | 9.8 / 0.2 |
| E | | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 |
| F | | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 | 9.6 / 0.4 |
| G | | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 | 9.7 / 0.3 |

고는 전체적으로 상분리가 나타나지 않는 마이크로에멀전이 제조되었음을 알 수 있었다.

3.4. 저온 안정성

비이온성 계면활성제로 형성된 에멀전은 상전이 온도 부근에서 불안정하다. 그리고 이온성 계면활성제로 형성된 에멀전은 끓는점 부근에서 분산된 입자들 사이의 심한 충돌로 인해 불안정하게 되며, 에멀전을 동결 해빙시키면 계면활성제와 수화된 물의 탈착으로 인해 에멀전이 파괴된다. 본 실험에서는 투과율 측정과 원심분리 안정성에서 양호한 결과를 얻은 시료들에 대하여 공업적으로 응용하고 있는 저온안정성 실험을 진행한 결과 Table 5와 같이 분리층이 없는 안정한 마이크로에멀전임을 알 수 있었다

3.5. 광택 증가도

제조된 마이크로에멀전 중에서 30일 동안 안정성을 나타낸 시료들과 시판되고 있는 제품 2종을 대상으로 광택 증가도를 측정한 결과를 Table 6과 Fig. 4에 나타내었다. 기본 광택도는 초기 광택을 설정하는 광택도로서 샘플 모두 60°를 기준으로 설정하였고, 연마장치를 조작한 후 마이크로에멀전 샘플들의 평균적인 광택 증가도는 28~28.4°를 나타내었다. 반면 시판되는 2종의 광택제는 19.7~24.6°의 낮은 광택 증가도를 나타내었다. J사의 경우에는 광택, 발수제로서 합성왁스 1종류만 사용한 반면, S사의 경우에는 왁스의 사용 없이 탄화수소계 오일만으로 광택 성능을 나타내는 마이크로에멀전을 채택하고 있기 때문에 광택 증가도에서 낮은 값을 나타낸 것으로 판단된다. 그러나 본 연구에서

Table 5. The Low Temperature Stability of O/W Type Micromulsion

| Classification Sample | Height of a separation layer (cm) (Clear / Opaque) | | | | |
|--------------------------|---|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| | 1 Cycle after | 2 Cycles after | 3 Cycles after | 4 Cycles after | 5 Cycle after |
| A - 1 | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 |
| B - 1 | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 |
| B - 2 | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 |
| B - 3 | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 |
| B - 4 | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 |
| C - 1 | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 | 10 / 0 |

Table 6. The Increase of Gloss Degree

| Classification Sample | Base gloss degree (°) | Gloss degree after glossily operated (°) | Increase of gloss degree (°) |
|--------------------------|----------------------------|--|--------------------------------------|
| A - 1 | 60 | 88.2 | 28.2 |
| B - 1 | 60 | 88.4 | 28.4 |
| B - 2 | 60 | 88.1 | 28.1 |
| B - 3 | 60 | 88.3 | 28.3 |
| B - 4 | 60 | 88.4 | 28.4 |
| C - 1 | 60 | 88 | 28 |
| Jo Co. | 60 | 84.6 | 24.6 |
| S Co. | 60 | 79.7 | 19.7 |

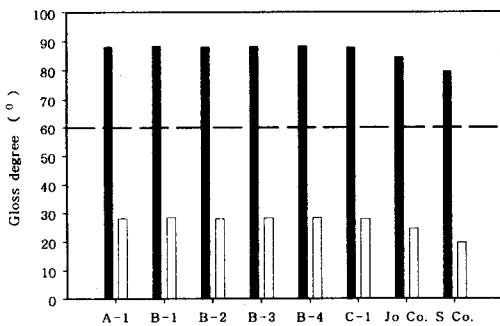


Fig. 4. Diagram for change of the gloss degree : base (---), gloss degree after glossily operated (■), increase of gloss degree (□).

제조된 마이크로에멀전은 조성에 사용된 2종의 왁스와 유동파라핀의 상승작용으로 광택 증가도 값이 우수하게 나타났다. 그리고 유화에 사용된

계면활성제 (D.D.A.C. 2.9~3.7wt%와 POE(20) SMO 4.6~5.8wt%) 범위에서는 계면활성제로 인한 광택 증가효과를 볼 수는 없었으며, 또한 MEG의 함유와도 무관하였다.

3.6. 내수 광택도

내수 광택도는 최대 광택을 낸 후 물에 의하여 감소되는 광택도, 즉 내수성 정도를 측정하는 것으로서 광택제의 필수 요소인 광택의 지속성과 밀접한 관련이 있는 실험이다. 제조된 시료들은 -1.2~-2.8, 시판 제품은 -4.7~-6.8의 광택 감소를 나타내었으며, Table 7에 의하면 유화제로 사용된 계면활성제의 양이 증가함에 따라 내수성이 약해지는 것을 알 수 있었다. 이는 최대 광택 처리 후 시판 표면에 잔류하고 있는 친수성 계면활성제가 물에 의하여 쉽게 광택의 이탈을 유발하는 것으로 판단된다. 또한 내수 광택도는 MEG의 함유와는 무관함을 알 수 있었다.

3.7. 접촉각

Table 8은 최대 광택을 낸 후의 접촉각과 내수성 실험 후의 접촉각을 나타낸 것으로서, Fig. 1에서 보는 바와 같이 시편 표면에 대한 물의 접촉각 θ 가 작으면 작을수록 시편에 대한 물의 표면적이 커지고 이것이 광택의 감소를 가져오는 주요인이 됨을 알 수 있었다. 따라서 접촉각 θ 가 크면 클수록 시편표면에 물방울의 접촉면이 작아지고 광택 또한 양호하게 유지시키는 결과를 초래하게 되는 것이다. 제조된 샘플들의 초기 접촉각, 즉 최대 광택을 낸 후의 접촉각은 86~93°, 내수성 실험 후 시편에 대한 물의 접촉각은 81~91°로 나타났으며, 시판 제품은 초기 접촉각 74~81°, 내수성 실험 후 시편에 대한 물의 접촉각은 59~74°로 나타났다. 이 결과로부터 유화제로 사용된 계면활성제의 양이 증가함에 따라 접촉각이 감소함을 알 수 있었고, Table 8과 Fig. 5를 비교 해 본 결과 시판 제품의 내수성 실험 후 접촉각이 작은 이유는 시판

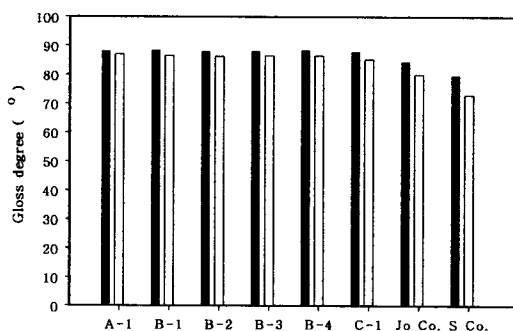


Fig. 5. Diagram for change of the gloss degree after water resistant test : gloss degree after glossily operated (■), average gloss degree after water resistant test (□).

품의 조성에 사용된 유화제로서의 계면활성제 사용량과 조성에 사용된 왁스의 함유와도 관련이 있음을 알 수 있었다.

Table 7. The Water Resistant Gloss Degree of O/W Type Micro-emulsion

| Sample | Classification | Gloss degree after glossily operated (°) | Average gloss degree after water resistant test (°) | Water resistant gloss degree (°) |
|--------|----------------|--|---|----------------------------------|
| A - 1 | | 88.2 | 87 | -1.2 |
| B - 1 | | 88.4 | 86.5 | -1.9 |
| B - 2 | | 88.1 | 86.2 | -1.9 |
| B - 3 | | 88.3 | 86.5 | -1.8 |
| B - 4 | | 88.4 | 86.5 | -1.9 |
| C - 1 | | 88 | 85.2 | -2.8 |
| J사 | | 84.6 | 79.9 | -4.7 |
| S사 | | 79.7 | 72.9 | -6.8 |

Table 8. The Contact Angle Change of O/W Type Microemulsions

| Sample | Classification | Initial contact angle (°) | Contact angle after water resistant test (°) |
|--------|----------------|---------------------------|--|
| A - 1 | | 93 | 91 |
| B - 1 | | 90 | 85 |
| B - 2 | | 90 | 85 |
| B - 3 | | 90 | 85 |
| B - 4 | | 90 | 85 |
| C - 1 | | 86 | 81 |
| J사 | | 81 | 74 |
| S사 | | 74 | 59 |

Table 9. The Spread Performance

| Sample | Classification | Sample weight before operation (g) | Sample weight after operation (g) | Spread Performance (g) |
|--------|----------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| A - 1 | | 0.5 | 0.38 | 0.12 |
| B - 1 | | 0.5 | 0.34 | 0.16 |
| B - 2 | | 0.5 | 0.34 | 0.16 |
| B - 3 | | 0.5 | 0.35 | 0.15 |
| B - 4 | | 0.5 | 0.35 | 0.15 |
| C - 1 | | 0.5 | 0.31 | 0.19 |
| J사 | | 0.5 | 0.22 | 0.28 |
| S사 | | 0.5 | 0.19 | 0.31 |

3.8. 퍼짐성

제조된 마이크로에멀전의 퍼짐성 측정 결과는 Table 9에 나타내었다. 제조된 마이크로에멀전은 계면활성제의 증가에 따라 퍼짐성은 증가하였으며, MEG를 함유한 시료(B-4)와 함유하지 않은 시료(B-1)와의 퍼짐성 차이는 거의 없었다. 시판품들의 퍼짐성은 높게 나타났으나, 퍼짐성이 높으면 물의 접촉각이 감소하고 내수성이 떨어지는 것을 Fig. 5를 통해 확인할 수 있었다.

4. 결론

유화제로서 D.D.A.C.와 POE(20)SMO, 유상으로서 E-Wax, P-Wax와 LP70, MPG, B.G.를 사용하고, 96~97℃에서 전상유화법으로 제조한 O/W형 마이크로에멀전에 대하여 MEG가 마이크로에멀전의 입자크기 및 분포에 미치는 영향을 검토하였고, 자동차용 광택제로서의 공업적 응용성을 평가해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. E-Wax · P-Wax 각 1.1wt%, LP70 3.1wt%, MPG · B.G. 각 0.6wt% 가 함유된 유상은, 유화제로서 D.D.A.C.와 POE(20)SMO의 비율(wt%)이 약 2 : 3 일때 6-11 nm의 입도 분포를 갖는 미세 O/W형 마이크로에멀전을 얻을 수 있었다.
2. MEG 5-15 wt%가 함유된 O/W형 마이크로에멀전은 30일 동안 유화 안정성을 실험한 결과 입도 분포변화가 크지 않은 것으로 나타났으며, MEG가 5-10 wt% 함유되었을 경우 시차주사열량 측정 결과 약 70-80 ℃ 까지도 유화안정성이 우수한 것으로 나타났다.

3. POE(20)SMO 와 D.D.A.C.의 총량이 7.5-9.5 wt%일 때 광택 증가도는 약 28° 로 일정하였으나 계면활성제 양이 증가함에 따라 내수 광택도, 접촉각 및 퍼짐성 등은 오히려 감소하였다.

감사의 글

이 논문은 2004년도 충북대학교 학술연구재단 연구비에 의해 수행되었음을 감사드립니다.

참고문헌

1. K. J. Lissant, "Emulsion & Emulsion Technology", pp. 125~177, Marcel Dekker, Inc. New York (1974).
2. T. P. Hoar and J. H. Schulman, Transparent Water-in-Oil Dispersions; The Oleopathic Hydromicelle, *Nature*, 152(3847), 102 (1943).
3. 塘久夫, 荒井明彦, *油化學*, 26(10), 86, 東京 (1977).
4. D. Myers, "Surfaces, Interface, and Colloids Principles and Applications", pp. 333~347, VCH Publishers Inc. (1991).
5. K. J. Lissant, "Industrial Applications of Microemulsions", pp. 1~19, Marcel Dekker, Inc. New York (1974).
6. J. H. Schulman and D. P. Riley, X-ray Investigation of The Structure of Transparent Oil-Water Disperse Systems.

- I, *J. Colloid Sci.*, **3**, 383 (1948).
7. J. H. Schulman and J. A. Friend, Light Scattering Investigation of The Structure of Transparent Oil-Water Disperse Systems. II, *J. Colloid Sci.*, **4**, 497 (1949).
 8. G. Gillberg, H. Lehtinen, and S. Friberg, NMR and IR Investigation of The Conditions Determining The Stability of Microemulsions, *J. Coll. Int. Sci.*, **33**(1), 40 (1970).
 9. J. Sjoblom, "Emulsion and Emulsion Stability", pp. 369~392, Marcel Dekker, Inc. New York (1996).
 10. D. O. Shah and R. M. Hamlin, The Structure of Water in Microemulsions; Electrical, Birefringence and High Resolution NMR(220 Mc) Studies, *Science*, **171**, 483 (1971).
 11. R. Agarwal and R. A. Mackay, Conductivity Measurements in Nonionic Microemulsions, *J. Coll. Int. Sci.*, **65**(2), 225 (1978).
 12. S. H. Chen and R. Rajagopalan, "Micellar Solutions and Microemulsions : Structure, Dynamics, and Statistical Thermodynamics", pp. 161~184, Springer-Verlag Inc., New York. (1990).
 13. J. F. Billman and E. W. Kaler, Structure and Phase Behavior in Five-component Microemulsions, *Langmuir*, **6**, 611 (1990).
 14. K. J. Lissant, "Emulsion & Emulsion Technology", pp. 1~43, Marcel Dekker, Inc. New York (1984).
 15. W. J. Cummings, R. D. Pifer, and F. H. Stevens, *US Patent, 5,827,451* (1998).
 16. 府瀬川健藏, "ウックスの性質と 応用", pp. 107, 幸書房, 東京 (1985).
 17. T. Horiuchi, Emulsifying Properties of Waxes in Natural Occurrence, *Fragrance J.*, **8**, 29 (1990).
 18. K. Ogino, Recent Progress of Emulsification Techniques, *Fragrance J.*, **8**, 11 (1998).
 19. R. J. Hunter, "Foundations of Colloid Science", pp. 104~167, Oxford University Press, New York (1986).
 20. KS M 2741. *Polishing Wax for Automobile* (1995).