J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 20, No. 1. March, 2002. 44~50

4급 암모늄염을 함유한 마이크로에멀젼의 제조 및 안정성

이장원 · 정노희†

충북대학교 공과대학 화학공학부

(2003년 1월 15일 접수 ; 2003년 3월 7일 채택)

Preparation and Stability of Microemulsion Containing Quaternary Ammonium Salt

Jang-Weon Lee · Noh-Hee Jeong†

Department of Industrial Chemical Engineering Graduate School,
Chungbuk National University, Cheongju, Korea
†e-mail : nhjeong@chungbuk.ac.kr

(Received January 15, 2003 ; Accepted March 7, 2003)

Abstract : We studied on the preparation and evaluation of O/W type microemulsion containing "wax, liquid paraffine and quaternary ammonium salt". And also it was obtained to stability of microemulsions by mono ethylene glycol(MEG) addition. The microemulsions were generally prepared at 96~97℃ by the phase inversion method. We used polyoxyethylene(20) sorbitan monooleate(POE(20)SMO) and distearyl dimethyl ammonium chloride(D.D.A.C.) as the emulsifiers at microemulsion preparation. From the results, we could get best condition for microemulsion preparation, in case of oil phase, montanic ester wax ; 1.1wt%, paraffine wax ; 1.1wt%, liquid paraffine ; 3.1wt%, propylene glycol ; 0.6wt% and ethylene glycol monobutyl ether ; 0.6wt%, when the ratio(wt%) of D.D.A.C. and POE(20)SMO were 2 : 3. And also we could obtained that the distributed particle size of the final microemulsions were about 8±1.5㎚ and the mean particle size was 7±0.5㎚. We got following results from final microemulsions that the percent of transmittance ; 96~98% at 700㎚. And the microemulsion blended with MEG of 5~15wt% showed smaller particle size and more stable distribution than non-containing MEG.

Key word : microemulsion, ammonium salt, phase inversion, particle size.

1. 서 론

마이크로에멀젼이라는 용어는 1943년 영국의 화학자 J. H. Schulman에 의해 oleopathic hydromicelle로서 처음으로 소개되었다. 1943년 T. P. Hoar 와 J. H. Schulman은 물, 탄화수소류의 오일 그리고 지방산의 알칼리금속염으로 만든 일반적인 에멀젼을 제조한 다음 펜탄올 및

헥산올과 같은 알코올을 첨가하여 투명한 용액을 얻었으며 낮은 계면장력으로 인해 안정한 마이크로에멀젼이 형성된다고 보고하였으며[1], 이러한 계를 Adamson은 "swollen micelle" 또는 "micellar solution" 이라고 묘사하였다[2]. D. Myers는 보통 5~100nm의 입자크기를 갖는 것을 마이크로에멀젼으로, 10nm이하 크기의 입자를 갖는 용액을 미셀용액으로 정의하였다[3].

그러나, 이 두 계는 크기로서 구별되기도 하지만 이는 명백한 차이점이라고 볼 수는 없다. 마이크로에멀젼의 공업적 응용에 있어서는 윤활, 세정, 코팅등에 폭넓게 활용되고 있다[4].

이러한 마이크로에멀젼의 연구로는 오일류와 물 그리고 음이온계면활성제 또는 비이온계면활성제를 주요 성분으로 하는 마이크로에멀젼을 제조하여 점도, X-선 회절, 광산란, 핵자기공명 측정과, 계의 특성을 검토하기 위해 전도도와 폴라로그래피 측정 등이 활발히 이루어지고 있고, 왁스 등의 고체상 물질을 함유한 마크로에멀젼에 관한 연구 또한 활발히 이루어지고 있다[5,6]. 그러나 양이온계면활성제와 고체상 물질을 포함하는 마이크로에멀젼의 제조와 연구는 미약한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 고체상 물질로서 2종의 왁스류와 유동파라핀이 포함되는 유상과 유화제로서 양이온계 계면활성제와 비이온계 계면활성제를 혼합 사용한 O/W형 마이크로에멀젼을 제조하여 그에 대한 안정성 평가를 실시하고, 외상이 수상인 관계로 물의 증발로 인한 상변화를 mono ethylene glycol(MEG)이 함유됨으로써 그에 따른 입자크기 및 분포와 안정성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실 험

2.1. 재료 및 기기

본 실험에서 사용된 재료는 광택 및 발수제로서 montanic ester wax(L-UWAX E Powder: 이하 E-Wax, BASF) 와 파라핀왁스(140/145F ASTM:이하 P-wax, Nippon Seiro Co., Ltd., Japan) 및 유동파라핀(liquid paraffin KF-70: 이하 LP#70, 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 마이크로에멀젼의 동결방지 및 상안정 보조제로서 조성에 따라 MEG를 사용하였다. 실험장치와 측정 및 분석 기기로는 진탕기("J-SFS", 제일과학)와 항온조("D1-0445", 동양과학), 교반기(R18, CAT, Germany), 초미세 입도분석기(Microtrac "UPA150", Microtrac Co. USA), UV-VIS 분광광도계("Lamda16", Perkin Elmer, USA), 열중량 분석기("SDT2960", TA Instruments Inc.)를 사용하였다.

2.2. O/W형 마이크로에멀젼의 제조

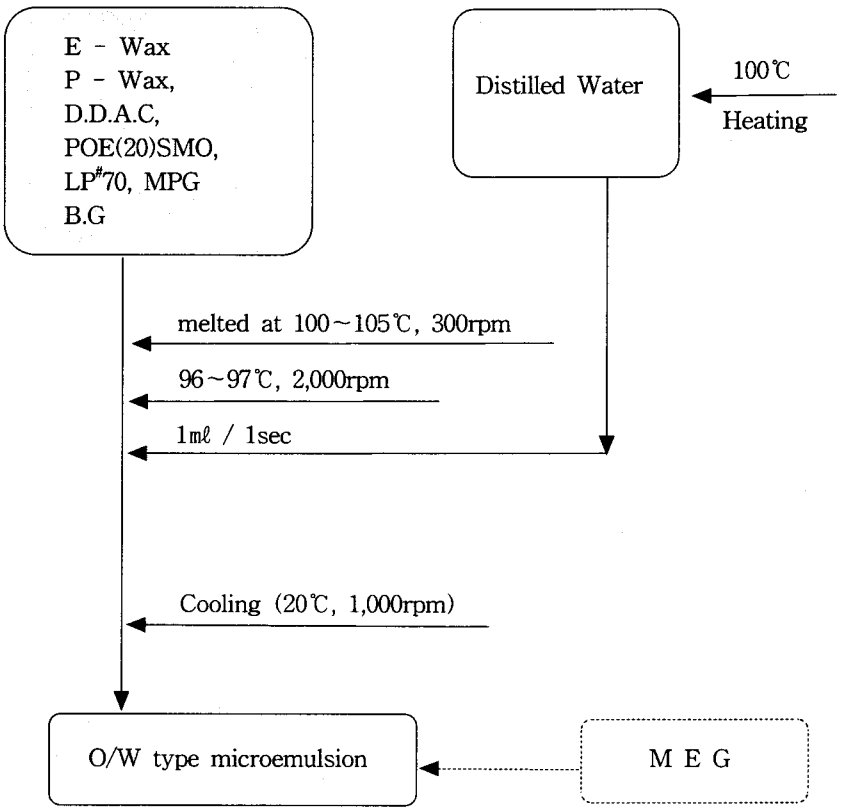
마이크로에멀젼은 96~97℃에서 전상유화법[7]으로 제조하였으며, 조성비는 Table 1에 나타내었다. 에멀젼 제조는, Scheme 1에서 보는 바와 같이 첫단계로서 E-Wax, P-Wax, LP#70, MPG, B.G로 이루어진 유상에 유화제로 D.D.A.C., POE(20)SMO를 첨가 후 교반기를 이용하여 300rpm으로 교반을 하며, 100~105℃로 가온하여 용해시킨 후 유상의 온도를 96~97℃로 유지시켰다. 두 번째 단계로 유상의 교반속도를 2,000rpm 으로 하고, 100℃ 증류수를 1㎖/sec의 일정한 속도로 유상에 첨가하여 유화하였다. 증류수 첨가가 종료되면 교반속도를 1,000rpm 으로 유지시키면서 20℃까지 냉각시켜 마이크로에멀젼을 제조하였고, 이후 조성에 따라 MEG를 첨가하였다.

2.3. 입도분포 측정

제조 후 1일간 실온에서 정치 보관한 마이크로에멀젼과 밀폐용기에 담아 안정성 실험(30일간 매일 1시간 50rpm으로 진탕하며, 30℃ 항온조에서 정치 보관을 거친 마이크로에멀젼을 동적광산란법[8,9]을 이용한 측정기기인 초미세 입도분석기로 입자크기 및 분포를 측정하였다. 광원으로는 He-Ne 레이저를 사용하였고, 파장은 붉은색의 632.8㎚를 선택하였다. 또한 측정시료는 원액을 사용하였으며, 측정범위는 3.2~6,541㎚, 시료의 온도는 25±5℃를 일정하게 유지시켰으며, 굴절율은 대표값으로 E-Wax의 굴절율 1.45로 하였다.

Table 1. The Composition of O/W Type Microemulsions

Classification / 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									



Scheme 1. The schematic diagram of the emulsification for O/W type microemulsion.

2.4. 열중량 측정

제조 후 1일간 실온에서 밀폐용기에 담아 정치 보관한 마이크로에멀젼 B-1, B-2, B-3, B-4를 대상으로 MEG의 함유에 따른 온도별 증발 감량을 알아보기 위하여 열중량 측정을 하였다. 시료그릇의 재질은 백금으로, 분위기가스는 질소가스로서 110mℓ/min의 속도로 가스의 흐름을 정하고 18mg의 마이크로에멀젼을 10℃/min의 승온속도로 하여 측정하였다.

2.5. 투과율 측정

제조 후 1일간 실온에서 정치 보관한 마이크로에멀젼과 밀폐용기에 담아 안정성 실험(40일간 매일 1시간 50rpm으로 진탕하며, 30℃ 항온조에서 정치 보관)을 거친 마이크로에멀젼을 정제수의 투과율을 기준선으로 하여 200~900nm까지의 투과율을 UV 분광광도계를 이용하여 투명도를 관찰하였다.

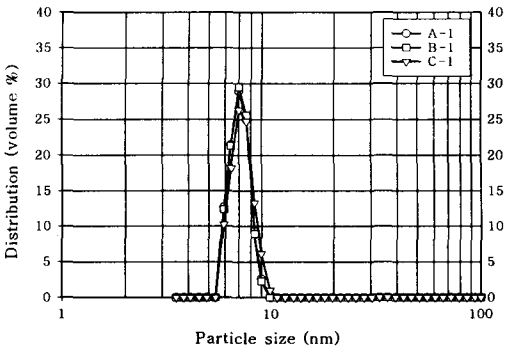
3. 결과 및 고찰

3.1. 입도분포 측정

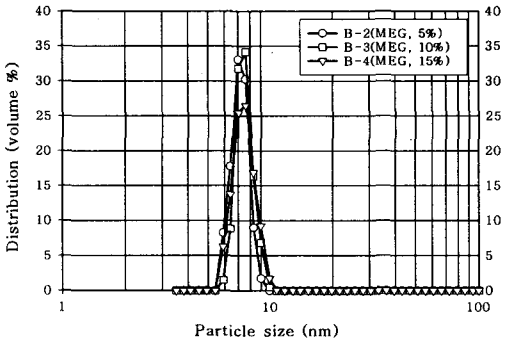
Table1 의 조성을 갖는 마이크로에멀젼을 제조하여 30일간 방치한 결과 샘플 D, F, G는 제조 후 3 일 경과시 현탁이 발생하여 안정성이 떨어지는 결과를 나타내었다. 혼합유화제의 경우 HLB에 따라서 에멀젼의 안정성이 변화하는 것은 친수성 비이온계면활성제 POE(20)SMO와 소수성 양이온계면활성제 D.D.A.C.의 오일/물 계면에서의 회합이 계면활성제의 혼합비에 크게 의존하기 때문이다. 따라서 샘플 D, F, G를 제외하고 안정성이 양호한 샘플 들에 대해서 상기와 같은 원리와 측정과정을 거쳐 입자의 크기와 분포를 측정하여 Table 2와 Fig. 3, 4에 나타내었다. Table 2와 Fig. 3은 제조 후 1일 경과한 마이크로에멀젼의 입도분포와 평균직경을 측정한 데이터로서 입도분포는 6~11nm, 평균직경은 약 7nm를 나타내었으며, Fig. 4는 제조 후 안정성 실험을 거친 마이크로에멀젼의 입도분포와 평균직경을 측정한 데이터로서 입도분포는 4~6,500nm, 평균직경은 4~1,900nm를 나타내고 있다. 마이크로에멀젼이 미셀용액 부근의 입자크기를 가지는 이유는 유화제로 사용된 POE-(20)SMO의 특성에 의한 것이라 생각된다. 일반적으로 비이온계면활성제는 미셀을 비교적 크게 형성하는 성질이 있는데 POE(20)SMO 미셀용액은 비교적 큰 친수성기인 POE 사슬이 소수성기인 탄화수소기를 둘러싸고 있다. 이 POE기는 중심부로부터 떨어져 있는 것은 수화된 형태로 존재하고, 마이크로에멀젼 소적은 내부에 오일이 존재하기 때문에 POE기를 끌어당겨, 상대적으로 수화된 형태가 감소하게 됨으로서 크기가 작아지는 것으로 생각된다. 즉 동적광산란법에 의해 측정되는 것은 수력학적 직경이므로 오일의 존재에 의해 이 직경이 작아지는 것이라 생각된다. 또한 조성에 적용한 MEG와 관련되어, Fig. 4 (a)에 나타냈듯이 MEG가 함

Table 2. The Particle Size Distribution and Mean Diameter Change 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

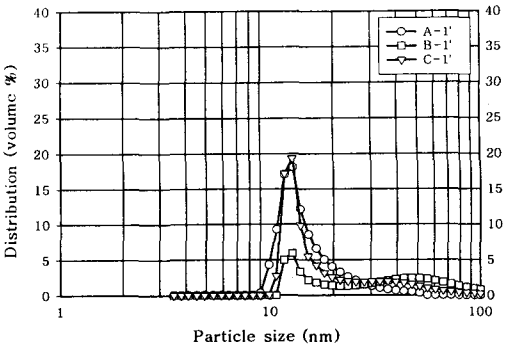


(a)

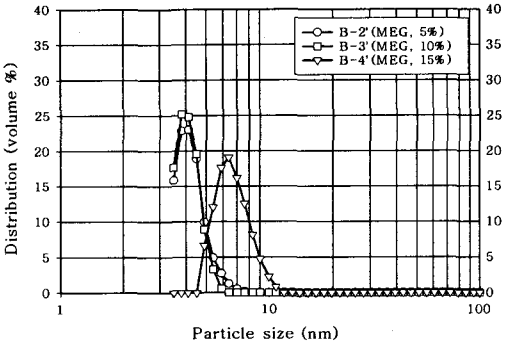


(b)

Fig. 3. The particle size distribution of O/W type microemulsion at 1 day after preparation : (a) O/W type microemulsion non-containing MEG, (b) O/W type microemulsion containing MEG.



(a)



(b)

Fig. 4. The particle size distribution of O/W type microemulsion at 30 days after preparation : (a) O/W type microemulsion non-containing MEG, (b) O/W type microemulsion containing MEG.

유되지 않은 A-1, B-1, C-1은 제조 후 안정성 실험을 거치면서 입자의 크기가 증가하고 불균일한 입도분포를 나타낸다. 이것은 진탕의 영향으로 밀폐용기 벽면에 부착되어 있던 마이크로에멀젼 액적에서 외상(수상)의 증발로 인하여 상변화가 진행되어 나타나는 결과로 생각된다. 그러나 MEG가 함유된 샘플 B-2, B-3, B-4는 조성에 사용된 MEG가 물보다 높은 끓는점(약 197℃) 특성을 갖는 이유로 마이크로에멀젼의 외상 증발이 지연되어 안정성 실험을 거치면서도 입자크기의 증가와 큰폭의 분포변화가 없는 것으로 나타났다. 또한 Table 1 의 조성에서 MEG의 양을 5, 10, 15wt%로 변화를 주어 입도 변화를 관찰한 결과 5~15wt% 사이에서는 입자크기의 증가와 큰폭의 분포변화가 없는 것으로 나타났다.

3.2. 열중량 측정

제조 후 1일간 실온에서 밀폐용기에 담아 정치 보관한 마이크로에멀젼 B-1, B-2, B-3, B-4를 대상으로 MEG의 함유에따른 온도별 증발감량을 측정한 결과, Fig. 5와 같이 MEG가 함유안된 B-1보다, MEG가 함유된 B-2, B-3, B-4의 무게감량(증발감량)이 적은 것으로 나타났다. 이 결과는 O/W형 마이크로에멀젼에 MEG가 함유됨으로써 외상의 증발이 지연된다는 것을 알 수 있었다.

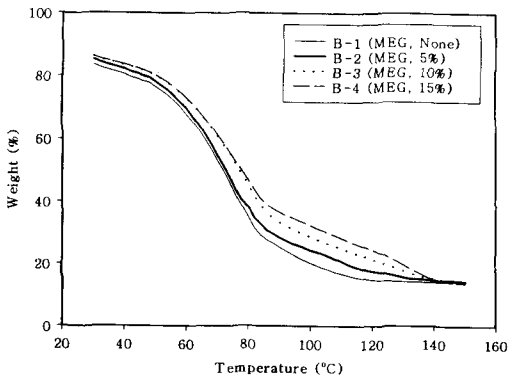


Fig. 5. TGA thermogram of O/W type *microemulsion* : containing and non-containing of MEG.

3.3. 투과율

제조된 마이크로에멀젼의 투과율을 측정한 결과, Table 3과 같이 투과율의 차이를 나타내었다. Fig. 6은 MEG가 함유된 것과 함유되지 않은 마이크로에멀젼을 대상으로 제조 후 1일과 40일간 안정성 실험을 거친 마이크로에멀젼의 투과율을 측정 비교한 것으로 MEG가 함유되지 않은 Fig. 6(b)의 경우 500㎚에서 약 6%, 700㎚에서 약 4%의 투과율 차이를 보였다. 이것은 마이크로에멀젼의 외상 증발로 인하여 입자크기가 불균일하게 증가되었고, 이것이 투과율의 저하로 나타난 것이라 판단된다.

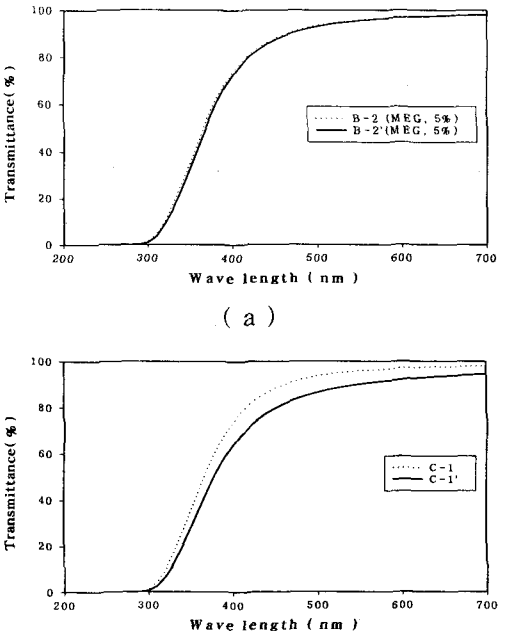


Fig. 6. Diagram for change of the transmittance after 1 day (B-2, C-1) and 40 days (B-2′, C-1′) ; (a) *containing* MEG, (b) non-containing MEG.

Table 3. The Transmittance of O/W Type Microemulsions

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

4. 결 론

유화제로서 D.D.A.C. 와 POE(20)SMO, 유상으로서 E-Wax, P-Wax와 LP#70, MPG, B.G., 연속상으로서 증류수를 사용하고, 96~97℃에서 전상유화법으로 O/W형 마이크로에멀젼을 제조하였다. 또한 MEG가 O/W형 마이크로에멀젼의 입자크기 및 분포에 미치는 영향을 평가 해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. E-Wax · P-Wax 각 1.1wt%, LP#70 3.1wt%, MPG · B.G. 각 0.6wt% 가 함유된 유상은 유화제로서 D.D.A.C.와 POE(20)SMO의 비율(wt%)이 2 : 3 일때 6~11㎚의 입도분포를 갖는 미세 O/W형 마이크로에멀젼을 얻을 수 있었다.

2. MEG 5~15wt%가 함유된 O/W형 마이크로에멀젼은 MEG로 인하여 외상(수상)의 증발이 지연되어 30일간 안정성 실험을 거치면서도 입자크기의 증가와 큰 폭의 분포변화가 없는 것으로 나타났다.

3. 열중량 측정 결과 MEG가 5~10wt% 함유되었을 경우 무게감량이 적어 유화안정성이 우수한 것으로 나타났다.

4. MEG 5wt% 이상 함유된 O/W형 마이크로에멀젼은 700nm에서 96~98%의 투과율을 보였으며 40일 이후에도 변화가 없었다.

참고문헌

1. T. P. Hoar and J. H. Schulman, *Nature*, **152**(3847), 102 (1943).
2. 塘久夫, 荒井明彦, *油化學*, **26**(10), 86 (1977).
3. D. Myers, "Surfaces, Interface, and Colloids Principles and Applications", p. 333-347, VCH Publishers Inc., (1991).
4. K. J. Lissant, "Emulsion & Emulsion Technology", p. 1-43, Marcel Dekker, Inc., (1984).
5. 府瀨川健藏, "ウックスの性質と 応用", p. 107 幸書房 (1985).
6. T. Horiuchi, *Fragrance J.*, **8**, 29 (1990).
7. K. Ogino, *Fragrance J.*, **16**, 11 (1998)
8. D. J. Shaw, "Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Ⅲ", p. 44-52, Butternorth & Co. (Publishers) Ltd., UK (1980).
9. R. J. Hunter, "Foundations of Colloid Science", p. 104-167, Oxford University Press, New York (1986).