

Ultrasonic velocity를 이용하여 에멀전 결정화의 메커니즘 분석

이혜중, 김광주

한국화학연구원 화학공정연구센터 결정화공정 연구실(국가지정연구실)

Study on the crystallization mechanism using the ultrasonic velocity measurement in the emulsion crystallization

Hye-Jong Lee, Kwang-Joo Kim

National Research Lab. for Crystallization Process & Engineering
Korea Research Institute of Chemical Technology

서론

Emulsion 결정화는 emulsion droplets에서의 결정성장과 핵생성에 의해 일어나는 것으로 알려져 있다. 이러한 결정 성장과 핵생성은 emulsion의 과포화에 의해 결정되어진다. Oil in water(OW) emulsion droplet에서 결정화는 OW emulsion의 물리적 특성의 분석이 중요하다[1-4]. 유동, aggregation과 creaming에 대한 안정성, 계면의 화학반응 등이 있다. 이들 물리화학적 특성들은 droplet의 응용, 저장, 수송 등에 중요한 역할을 하며, 결정화 거동에 영향을 주는 인자를 이해하는데 있어서 상당한 과학적 기술적 관심이 된다. 이 결정화 거동에 관한 In-situ 방법은 결정화 결과에서 형상학과 유동학 분석을 함께 결합하여 문제를 해결할 수 있어 적절하다. In-situ 방법으로 유화된 계의 결정화 공정을 관찰하는데 ultrasonic 방법의 적용은 Dickinson과 Coworkers에 의한 emulsion droplets에서 n-alkanes과 triacylglycerol의 결정화에서였다[5-8]. Ultrasound 기술은 1930년부터 알려졌고 emulsion, colloids, 및 creaming system의 특성을 알기 위해 사용되었다. 이 기술은 시간의 함수로서 고체와 액체의 혼합물을 포함하는 O/W system에서 oil droplet의 결정화 속도론의 관찰을 위해 사용되어졌다. 1963에 Skoda와 van den Tempel[9]은 유화제의 사용에 의해 triglycerides의 수용성 emulsions에서 일어나는 핵생성과 분자 구조가 결정화된 triglycerides와 비슷하다는 것을 증명하였다. Codiez et al.[10]은 stearic acid emulsions의 핵생성 연구 및 McClement et al.[7]은 n-hexadecane의 수용성 emulsions의 연구가 수행되었다.

본 연구에서는 OW emulsion에 존재하는 유기물(oil phase)을 조건 변수에 따라 ultrasonic velocity 측정을 통하여 결정화를 관찰하였다. 실험에서 조건 변수는 biphenyl의 농도변화, 계면활성제 농도 변화, 계면활성제의 HLB(Hydrophilic Lipophilic Balance) No.에 따른 변화, 교반속도에 따른 변화, 혼합시간에 따른 변화, 그리고 냉각속도에 따른 변화에 대해 관찰하였다. 또한 bulk system과 emulsion system을 비교 관찰하였다.

실험

본 실험에서 유기물 재료로 분자량 154.21g/mol, 비중 1.041, 순도 98%인 biphenyl (KISHIDA)을 사용하였다. 물은 순수한 3차 증류수를 사용하였다. 계면활성제는 (주)한농화성 제품으로 비이온 계면활성제인 polyoxyethylene oleyl ether(OE-2), polyoxyethylene lauryl ether(LE-5, 50)을 사용하였다. Poxyoxyethylene oleyl ether(OE-2)는 비중 0.890~0.910(20°C), pH 5~7(1% Soln), 그리고 HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance) number

4.9 이고, polyoxyethylene lauryl ether(LE-5)는 비중 0.950~0.970(30°C), pH 5~7(1% Soln), 그리고 HLB(Hydrophilic Lipophilic Balance) number 10.8, 그리고 polyoxyethylene lauryl ether(LE-50)는 5~7(1% Soln), 그리고 HLB(Hydrophilic Lipophilic Balance) number 18.4이다.

유화조건은 oil:water의 비가(wt%) 0.03%이고 계면활성제 polyoxyethylene oleyl ether(OE-2)는 biphenyl의 무게에 대해 0.02wt%가 포함되어있다. 11000/min의 높은 속도의 혼합은 homogenizer(IKA Works Sdn. Bhd.)를 5분간 사용하여 유화 시켰다. 이때 emulsion 상태로 만들기 위해 80°C로 온도를 올린 후 유화하였다. 유화 중 droplet에서 결정화를 방지하기 위해 용융점 이상에서 유화하였다. 유화된 emulsion drop은 image analyzer로 측정되었다. Ultrasonic velocity와 온도의 변화는 LIQUISONIC Lab(Senso Tech GmbH, Germany)에 의해 측정되었다. 이 측정기는 sound velocity의 $\pm 0.01\text{m/s}$ 의 변화에 높은 감도를 가지며, $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 의 정밀한 온도를 기록할 수 있다. 본 실험에서는 80°C에서 유화시킨 emulsion을 1°C/min으로 냉각한 후 40°C에서 같은 속도로 가열하여 ultrasonic velocity를 온도 변화에 따라 측정하였다. 실험에서의 항온조는 PID controller에 의해 조절되며, PID 제어기가 장착된 냉동 항온 조절 장치를 사용하여 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 의 오차범위에서 제어되었다. 결정화기의 온도는 자켓을 통하여 순환되는 냉매에 의해 조절된다.

결과 및 토론

1.1 Bulk system

Fig. 1.은 순수한 biphenyl의 ultrasonic velocity 변화를 보여주고 있다.

bulk system은 80°C에서 40°C까지 1°C/min의 속도로 냉각하면서 측정하였다. 모든 velocity의 값은 온도 감소에 따라 증가한다. Ultrasonic velocity의 변화량으로 결정이 시작되는 온도가 측정되었다. Fig. 1.에서 온도 68.18°C 부근과 ultrasonic velocity 값 1381.62 m/s에서 급격한 증가 관찰된다. 이때의 온도를 biphenyl의 결정화 온도라 본다. Bulk system에서 결정화 온도를 찾기는 애매하다. 왜냐하면 편차가 점차적으로 시작되기 때문인데, 본 실험에서는 Y. Hodate와 S. Ueno[11] 연구에서와 같이 평균 직선에서 ultrasonic velocity 값의 편차가 5m/s를 넘는 온도를 결정화 온도라 규정하였다.

1.2 Emulsion system

Fig. 2.는 80°C에서 40°C까지 1°C/min의 속도로 냉각 가열하면서 biphenyl/water emulsion 상태의 ultrasonic velocity를 측정한 것이다. Fig. 2.의 결과는 bulk system과 비교하면 ultrasonic velocity의 변화량의 범위가 좁다. 이것은 0.03%의 emulsion에서 biphenyl의 농도 때문인데, emulsion system에서의 결정화 온도는 67.96°C로 관찰되었다. 40°C에서 다시 가열한 ultrasonic velocity의 값은 냉각에서의 값과 같지 않다. 가열에서 약 68°C부근부터 감소한 ultrasonic velocity값은 69.65°C에서 다시 일정해 지는데, 감소되는 현상은 결정화되었던 biphenyl이 서서히 용해되기 때문이다. 80°C→40°C→80°C의 온도 변화에서 마지막 ultrasonic velocity 값이 처음 값과 같지 않은 것은 80분 동안에 일어난 coalescence 때문에 emulsion의 droplet 크기가 증가했기 때문이다.

1.3 냉각속도 변화

결정화 과정에서 얻어진 최대 허용 과냉각은 다소 분산되어 있기는 하지만 대수좌표상에서 냉각속도에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 보인다. 핵생성 속도는 최대 허용가능 과포화도(준안정영역 넓이) ΔC_{max} 와 질량 핵생성 속도 N_m 사이의 관계에 의해 설명된다. 이들의 상관관계는 다음과 같이 나타낸다.

$$N_m = k_n \Delta C_{max}^n$$

여기서 k_n 는 핵생성 속도상수이고, ΔC_{max} 는 최대 허용가능 과포화도(준안정영역 넓이)이다. 지수항 n 은 핵생성 차수이다.

용액을 일정한 속도로 냉각할 경우의 핵생성에 관하여 최대 허용 과냉각 ΔT_m 과 냉각속도 b 사이의 관계식을 다음처럼 표현할 수 있다.

$$\text{Log} b = n \log \Delta T_{max} + \log(k_n (dC^*/dT)^{n-1})$$

최대 허용 과냉각 ΔT_m 은 평형온도와 일정 냉각속도에서 결정이 생기기 시작하는 온도와의 차이이다.

$$k_n = k_n' (dC^*/dT)^{-(n+1)}$$

1.4 계면활성제 농도 변화

Fig. 4.는 biphenyl에 친유성 계면활성제 OE-2(HLB no. : 4.9)의 농도를 증가하면서 80°C까지 가열한 후 40°C까지 1°C/min으로 냉각하는 동안 ultrasonic velocity 변화량을 나타낸 것이다. biphenyl의 결정화 거동에서 OE-2의 첨가에 따른 영향은 다음과 같다.

T_c (결정화 온도)값은 OE-2가 없을 때 67.96°C에서 velocity 값이 증가하였다. OE-2를 1.46wt% 첨가한 것은 58.59°C에서 증가하였다. 위의 결과로 OE-2의 첨가량의 증가와 함께 T_c 가 감소하는 것을 알 수 있었다.

위의 실험 결과를 정리하면 다음과 같다.

- (1) bulk system일 때 보다 emulsion system일 때 ultrasonic velocity의 변화가 작은 것으로 보아 결정화 속도가 가속되는 것을 알 수 있다.
- (2) 계면활성제의 양이 증가하면 T_c (결정화 온도)가 감소되므로 결정화 속도가 감속됨을 알 수 있었다.
- (3) 교반속도에 따른 실험에서는 homogenizer 교반 시간이 증가할수록 T_c 가 감소하다가 19000rpm부터 증가가 관찰되었고,
- (4) 혼합시간에 따른 실험에서는 homogenizer retention time이 증가할수록 T_c 값이 증가가 관찰되었다.

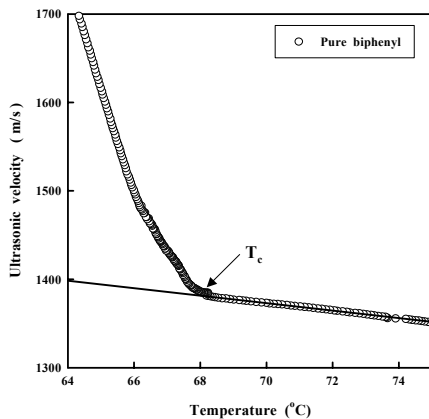


Fig. 1. Temperature variation of ultrasonic velocity of bulk system(pure biphenyl).

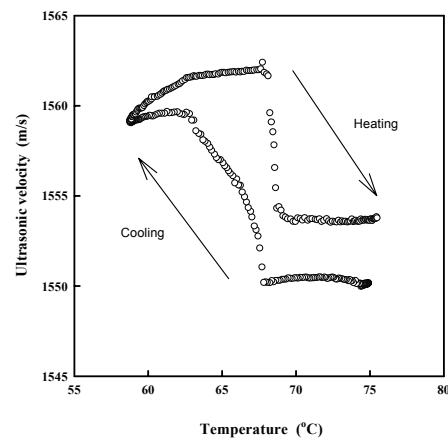


Fig. 2. Temperature variation of ultrasonic velocity of emulsion system

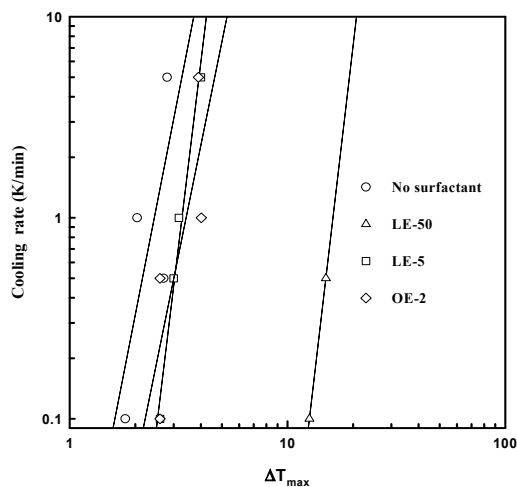


Fig. 3. Cooling rate variation according surfactant, respectively.

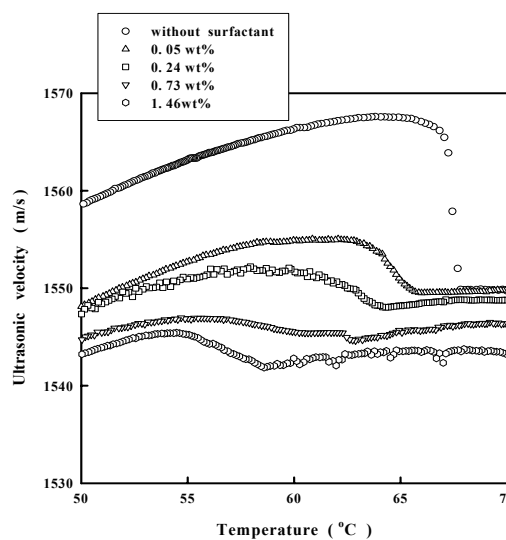


Fig. 4. Ultrasonic velocity value according to surfactant concentration variation at cooling.

참고문헌

1. V. Boekel and P. Walstra, *Colloids Surf.*, 3(1981) 109.
2. K. Boode, C. Bisperink and P. Walstra, *Colloids Surf.*, 6(1991) 55.
3. P. Walstra, in P.F. Fox(ed.), *Advanced Dairy Chemistry 2: Lipids*, Chapman & Hall, London, 2nd edn. 1995, Chap. 4, pp.131-178.
4. E. Dickinson and D. J. McClements, in *Advances in Food Colloids*, Blackie, London, 1996, Chap. 7, pp.211-246.
5. E. Dickinson and D. J. McClements and M. W. Povey, *J. Colloid Interface Sci.*, 142(1991) 103.
6. J. Coupland, E. Dickinson, D. J. McClements, M. W. Povey and C. R. Mimmerand, in E. Dickinson and P. Walstra (eds.), *Food Colloids and Polymers, Stability and Mechanical Properties*, Royal Society for Chemistry, Cambridge, 1993, pp.243-248
7. D. J. McClements, E. Dickinson, S. R. Dungan, J. E. Kinsela, J. G. Ma and M. W. Povey, *J. Colloid Interface Sci.*, 160(1993) 293.
8. D. J. McClements, S. R. Dungan, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 71(1994)1385.
9. Skoda, W. and van den Tempel, M., 1963, *J. Colloid Sci.*, 18, pp. 568-584
10. Cordiez, J. P., Grange, G. and Mutaftschiev, B., 1982, *J. Colloid Interface Sci.*, 84, pp. 431-441
11. Y. Hodate, S. Ueno, J. Yano, T. Katsuragi, Y. Tezuka, T. Tagawa, N. Yoshimoto, K. Sato, *Colloid and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects* 128(1997) pp. 217-224.