

입도 측정원리 및 응용  
&  
ZETA POTENTIAL

삼 보 과 학

사장 김 원 경

## I. PARTICLE이란 무엇인가?

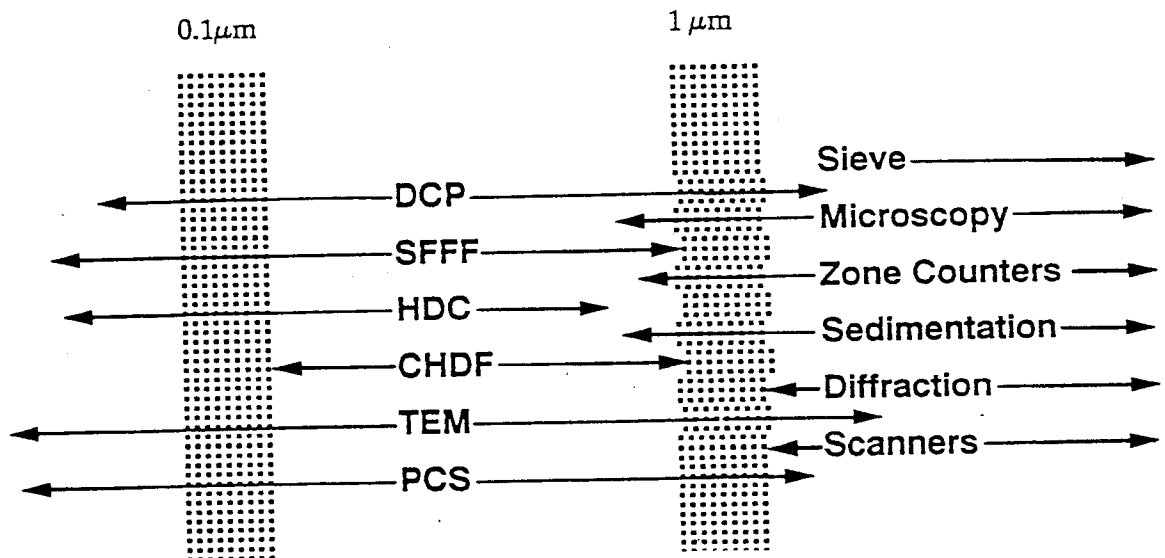
- \* 사전적 의미 : A very small piece or part.
- \* 실제적 의미 : Components of a finely divided substance.

("Fineparticle"은 Brian Kaye가 핵물리학을 연구할 때 알게 된 particle과의 혼란을 피하기 위하여 만들어낸 신조어이다. 하지만 이 단어가 보편적으로 인정되고 있지는 않다.)

- \* 단일 입자처럼 행동하는 집합체에는 다음과 같은 것들이 있다.
  - Aggregates : primary particle의 weak association.
  - Agglomerate : 1) primary particle의 strong association.  
2) aggregates가 뭉친 것.

## II. 입도 분석 방법 분류

\* Particle Size Range에 따른 분류



\* 분석 방법에 따른 분류

- 1.광학 방식 : ex)Microscope
- 2.sedimentation 방식 : ex)BI-DCP
- 3.전기저항 방식 : ex)ELZONE 280PC
- 4.광투과 방식 : ex)PAMAS-2120, PAMAS-3120
- 5.LASER DIFFRACTION SPECTROMETRY(LDS)
- 6.LIGHT SCATTERING METHOD
  - 1)STATIC LIGHT SCATTERING(SLS) : ex)BI-9000AT
  - 2)DYNAMIC LIGHT SCATTERING(DLS:PCS) : ex)BI-9000AT, BI-90

여기서는 micro와 submicro particle size 분석에 일반적으로 널리 이용되고 있는 분석 방법들에 대해 간단히 다루고자 한다. 그와 더불어서 liquid중에서의 particle의 분산문제와 밀접한 관계가 있는 zeta potential에 대해서도 간단히 소개하고자 한다.

### Ⅲ.광학 방식(Optical Method)

광학 방식은 현미경 장치를 이용하여 비교적 크기가 큰 입자들을 측정하는데 이용되는 것이다.

ex) Video Microscope

### Ⅳ.Sedimentation 방식

콜로이드 분산계의 particle size를 측정하는데 있어서 가장 오래된 방법중의 하나가 침강 방식(sedimentation method)이다. 이 방식은 외력하에서 점성을 지니는 액체(spin fluid)를 통과하여 침강하는 particle의 속도를 측정한 후, Stokes

equation을 이용해 particle을 분석하는 것이다.

침강법에는 자연침강법(gravimetric sedimentation)과 강제침강법(centrifugal sedimentation)이 있는데, 자연침강법을 사용하면 측정시간이 오래걸리고 브라운 운동때문에 작은 particle은 측정하기가 매우 힘들다. 이러한 단점을 보완하기 위해 centrifuge를 이용해 강제침강시키는 centrifugal sedimentation method가 개발되었다.

강제침강법인 Disc Centrifuge Photosedimentation(DCP)은 빠르게 회전하는 disc를 이용하여 particle size를 측정하는 것이다. 이 측정법은 microsize range의 입도 분포를 high resolution으로 산출할 수 있는 것이다.

아래 그림(Fig.4-1)은 spherical particle(p)이 회전하는 disc 내부의 점성을 지니는 액체(spin fluid)를 방사상으로 침강하는 것을 나타낸 것이다.

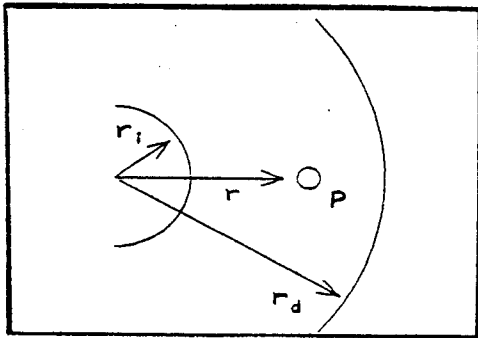


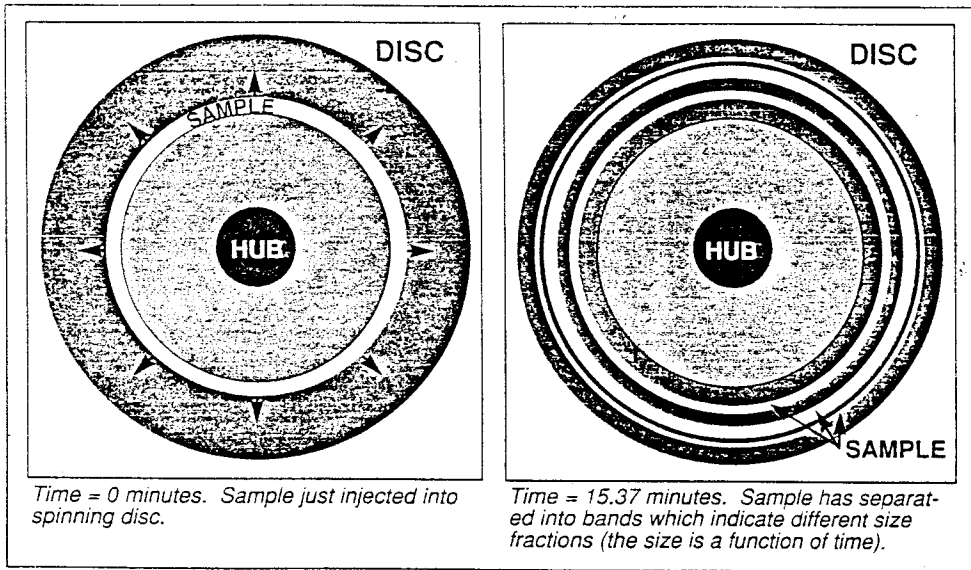
Fig 4-1. Centrifugal force field에서 침강하는 spherical particle(p).

particle이 초기위치( $r_i$ )에서 detector( $r_d$ )까지 도달하는 시간( $t$ )은 기초원리에 의해 측정된다. 다음은 centrifugal sedimentation에서 이용되는 Stokes Law에 근거한 방정식이다.

$$t = \frac{18\eta \ln(r_d/r_i)}{\omega^2 \Delta \rho d^2} \quad (\text{식 4-1})$$

- $\omega$  : 각속도(rotation speed)
- $\eta$  : spin fluid의 viscosity
- $\Delta \rho$  : particle과 spin fluid의 밀도차
- $d$  : spherical particle의 diameter

일정한 시간이 지난 후 detector에 도달한 particle에 의한 X선이나 LED 빛의 상대적인 흡수도(또는 투과도)를 측정하면 particle size의 상대적인 Volume(wt.) Distribution을 구할 수 있다.



Stokes 방정식에는 다음과 같은 여러가지 중요한 것이 내포되어 있다.

1. 시간,  $t$ 를 측정함으로써 particle diameter,  $d$ 를 알 수 있다.
2. large particle이 시간적으로 detector에 먼저 도달하고, small particle은 후에 도달한다. 이 도달시간은 particle diameter의 제곱에 반비례한다. 예로써, particle size 비율이 10:1이면 particle 이 detector까지 도달하는 데 걸리는 시간 비율은 1:100이다. 여기서 알 수 있듯이 이 측정법은 분해능이 아주 뛰어나다.
3. 수십 micron 크기의 particle인 경우에는 점도가 높은 spin fluid를 사용하거나, particle과 밀도가 거의 비슷한 spin fluid를 사용하거나, spin fluid의 양(volume)을 늘리거나, 또는 disc rotation speed를 낮추어서 측정할 수 있다.

\* 참고: polystyrene latex와 같이 밀도가 낮은 것은 측정가능한 최소 size가 약

0.07 microns이고 TiO<sub>2</sub>와 같은 밀도가 큰 particle 은 최소 측정한계가 약 0.008 microns이다.

\* Centrifugal Sedimentation Method의 장단점.

1)장점

- disc rotation speed를 500에서부터 15,000까지 변화시킬 수 있어서 submicron과 micron size의 particle을 측정할 수 있다.
- 분해능이 아주 뛰어나다.
- 학술적으로 공인된 Stokes Law에 기초하고 있어서 입도측정분야에 널리 인정받고 있다.
- 원리가 개발된 지 오래되었기 때문에 사용자가 많다.

2)단점

- 액체(spin fluid)의 비중과 점도, particle의 밀도를 정확하게 알아야 한다.
- 혼합 샘플의 분석이 불가능하다.
- 일반적으로 측정소요시간이 길다.

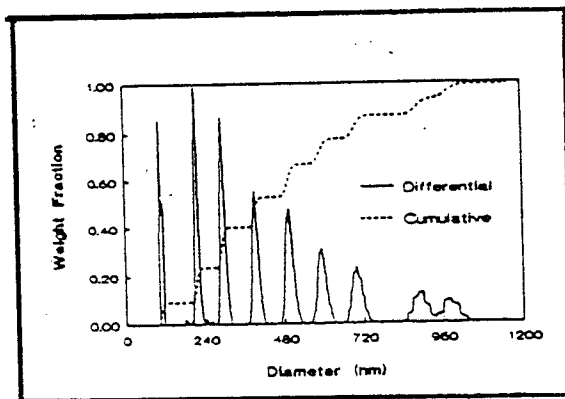


Fig 4-2.BI-DCP를 사용하여 9 가지 LATEX SPHERE SAMPLE를 혼합하여 얻은 Weight Distribution.

Table 4-1. Surfactant가 polystyrene latex의 Particle Size Distribution에 미치는 영향.

Sample	Surfactant	Diam.(nm)	
		$d_w^{(1)}$	$d_{pcs}^{(2)}$
A	Proprietary	157 (1.026)	156 (0.028)
B	Witconate	141 (1.037)	140 (0.047)
C	SLS	131 (1.110)	129 (0.073)

1.  $d_w$  is the weight average diameter from the BI-DCP. The value in parentheses is the polydispersity,  $d_w/d_n$ .

2.  $d_{pcs}$  is the average diameter from the BI-90. The value in parentheses is the polydispersity, which is the normalized variance of the diffusion coefficient distribution<sup>5</sup>.

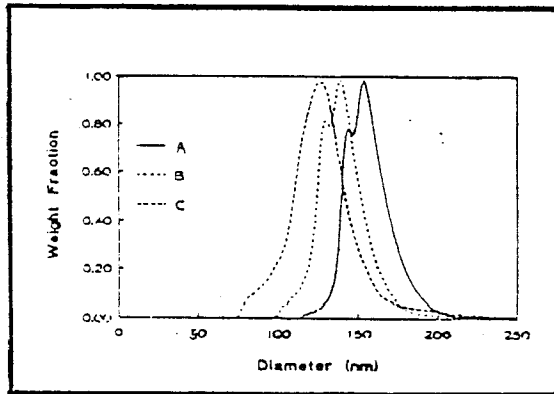


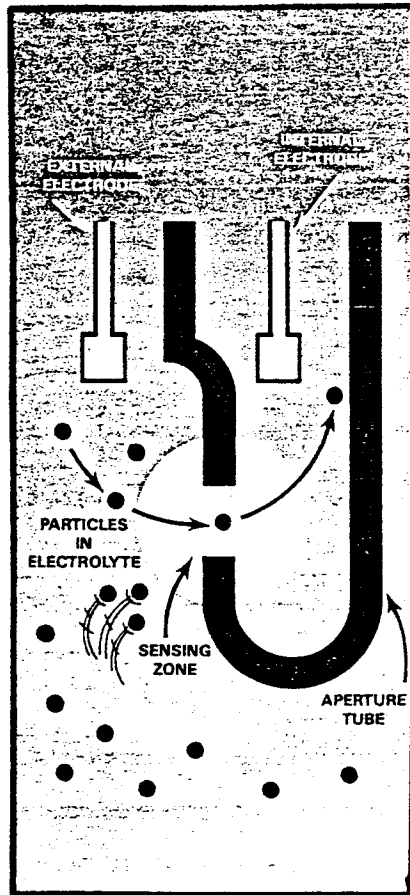
Fig 4-3. Surfactant가 polystyrene latex의 입도분포(PSD)에 미치는 영향. 샘플 A, B, C는 각각 Surfactant Proprietary, Witconate AOS, SLS로 만들어진 것이다. (Table 4-1 참고)

### V. 전기저항 방식 (Resistive Pulse Technique or Coulter principle)

전기저항법은 particle size와 갯수를 측정하는 기본방식으로 널리 이용되고 있는 것이다. Coulter 원리는 물질의 성분, 표면상태, 굴절율이나 빛과의 상호작용효

과 등의 변화에 영향을 받지 않으므로 거의 모든 형태의 particle을 측정할 수 있는 것이다. 그 원리는 다음과 같다.

전해질(electrolyte)용액에 (+),(-) 전극을 설치하면 두 전극 사이에 전류가 흐르게 된다. 분석하고자 하는 particle을 전해질 용액에 잘 분산시킨다음 전극이 설치된 orifice tube의 외부에서 내부로 진공펌프를 이용해 그 용액을 빨아들이면 용액 중의 particle이 sensing zone 인 orifice를 통과하면서 그 부피에 해당하는만큼 전해질의 부피가 감소되는 효과에 의해 순간적으로 전기저항이 발생한다. 이 전기저항 pulse의 크기는 particle의 부피에 비례하며,pulse 수는 particle의 갯수를 나타내는 것이다. 그러므로 실험에 의해 얻어진 spectrum으로부터 particle size와 갯수를 알 수 있다.





이 원리로 측정가능한 particle sizerange는 0.4 - 1300 microns이다. 위의 그림은 orifice tube의 sensing zone을 나타낸 것이다.

\* 전기저항방식의 장단점.

#### 1)장점

- particle의 모양, 전도도, 밀도, 점도와 같은 물리적,화학적 특성과 광학적 특성에 영향을 받지 않는다.
- 감도가 아주 높다.
- sensor의 구조가 아주 간단하다.
- high resolution 의 데이터를 얻을 수 있다.
- particle의 절대 갯수를 측정할 수 있다.
- 측정소요시간이 짧다.
- particle의 부피에 의해 크기가 결정되므로 모양에 따른 오차가 없다.

#### 2)단점

- 전해질(electrolyte) 용액을 필요로 한다.
- 한 orifice tube의 dynamic range가 좁다.  
(dynamic range:orifice size의 2 - 60%)
- 종종 orifice가 큰 particle에 의해 막힌다.

### VI.광투과 방식

이 방식은 Halogen Lamp를 광원으로 사용하여 샘플 입자에 빛을조사하면 particle size에 상당하는 그림자가 Photo-Diode면에 투영되는데, particle size에 따른 전압변화량과의 상관관계로부터 입도분포를 측정하고 count할 수 있다. Operating Principle과 Optical system에 대해서는 다음 그림들을 참고하도록 한다.

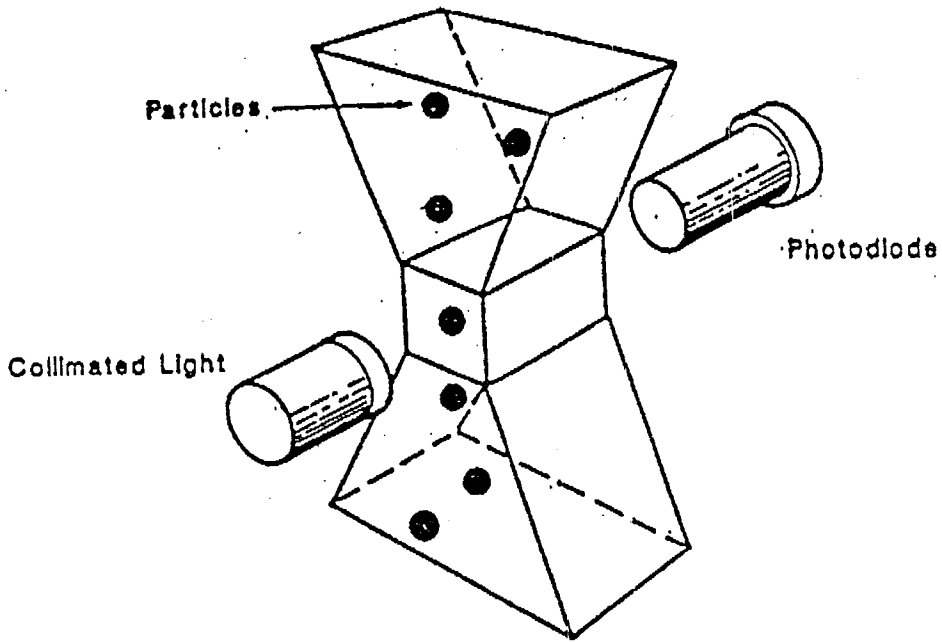


Fig 6-1. Operating Principle.

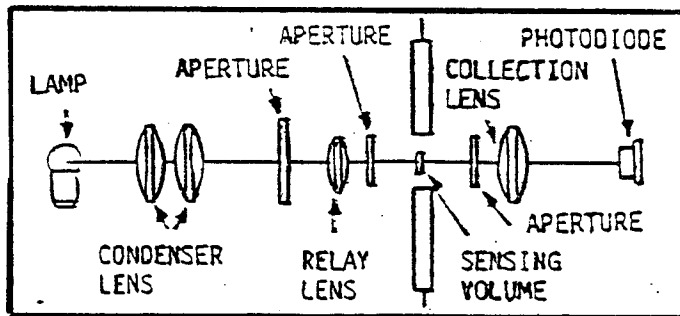


Fig 4-2. Optical System의 Schemetic Diagram.

## VII. Laser Diffraction Spectrometry (LDS)

Laser Diffraction Spectrometry는 아주 중요한 particle size 측정법이다. 이 방법의 주요 특징은 조작이 간편하고, 측정 range가 넓으며, 측정에 소요되는 시간이 짧다는 것이다. 또한 calibration을 할 필요가 없으며 전해질과 같은 특별한 측정용

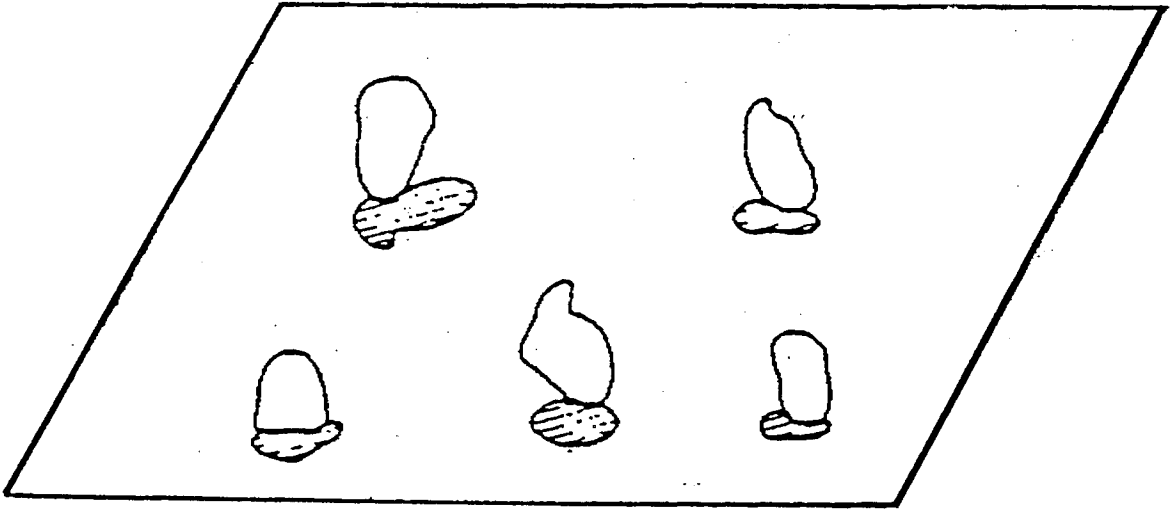


Fig 6-3. Particle Projection.

액을 필요로 하지 않는다.

이 측정법은 Fraunhofer Diffraction을 이용한다. 아래 그림(Fig 7-1)은 좌측에서 입사하는 평행 단색광에 노출된 같은 크기의 세 구형 particle이 회절을 일으키는 것을 나타낸 것이다. 특정한 각도로 particle에 의해 회절된 빛 또한 서로 평행하기 때문에 렌즈를 통과한 후 focal plane의 특정한 한 지점에 집광된다. 이것과 같이 반대로 회절된 빛은 focal plane에 대칭되는 회절무늬를 만든다.

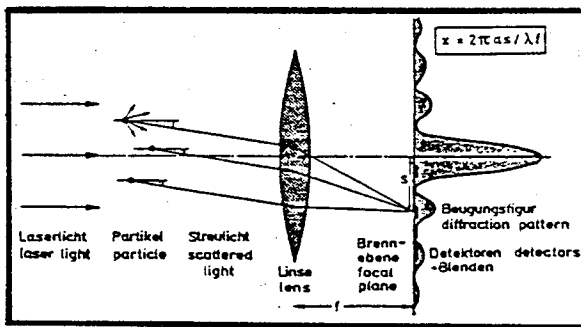


Fig 7-1. Laser Diffraction 분석의 기초원리 도해.

회절되지 않은 평행광은 렌즈의 초점에 집광되어 이 지점에 해당하는 회절무늬에 중첩된다. 각 particle의 위치나 운동상태는 회절무늬의 모양에 영향을 미치지 않는다. 그래서 자유공간이나 유동적인서스펜션에 분산되어 있는 particle을 모두 측정

할 수 있다.

회절무늬는 같은 크기의 세 구형입자에 대해 동일한데, Fig 7-2(a)에서 볼 수 있듯이 각 particle size,  $x$ 에 대해 정규화된 일정한 모양으로 표시된다. 여기서  $J_1$ 은 Bessel Function인데 크기가 점점 감소하는 sine 함수 모양이다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 처음에 추가되는 큰 peak가 하나 있고 그 옆으로 작은 peak들이 있다. 이 그림에서 추가 되는 첫번째 큰 peak의 위치는,

$$x_{\max} = 1.375 \quad \text{and} \quad x = 2\pi as/\lambda f \quad (\text{식 7-1})$$

이다. focal plane의 maximum까지의 거리( $s_{\max}$ )는 particle radius에 반비례한다. 이 거리,  $s_{\max}$ 가 focal plane에 있는 photodetector에 의해 측정되면, 위 식7-1을 이용해 회절을 일으킨 particle의 radius( $a$ )를 구한다. 조사한 빛의 파장만 안다면 particle size를 정확하게 측정할 수 있다. 이와 같은 이유로 인해 회절에 의한 입도분석법은 laser 기술이 출현한 후에 비로소 이용할 수 있게 되었다.

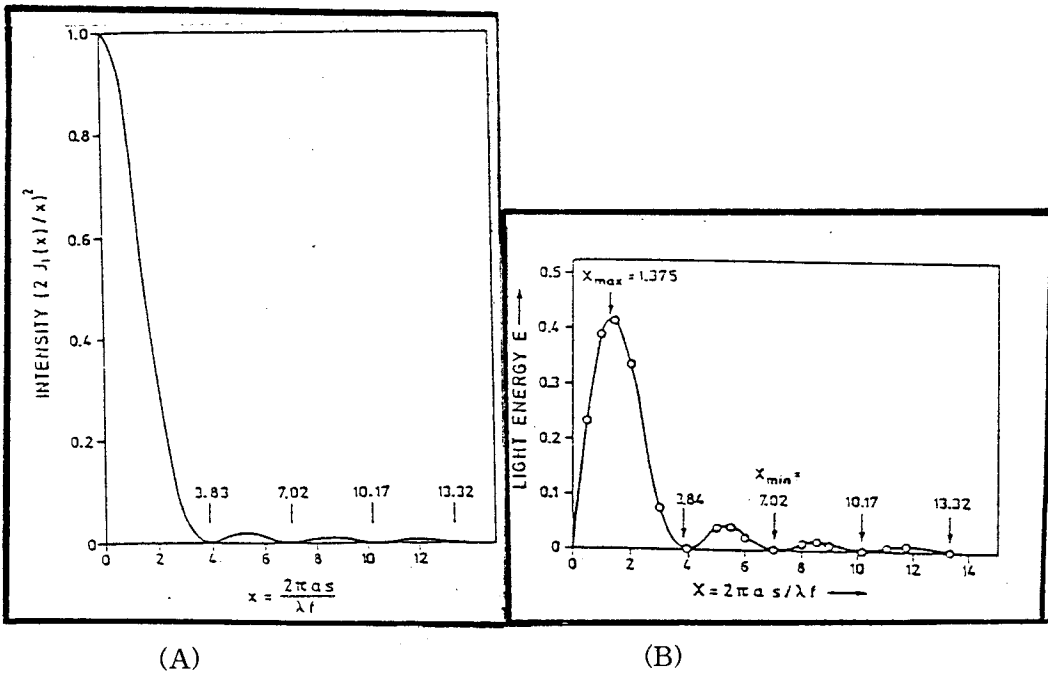


Fig 7-2. 회절 무늬(Diffraction Pattern)

단, 입도분석에 이 기술을 이용하려면 laser의 파장은 particle size보다 더 작아야 한다. 그렇지 않은 경우에는 Mie scattering이 일어나게 된다. laser 광은 그 파장이 대략 0.6  $\mu\text{m}$ 이다. 그러므로 회절을 이용한 분석에서 particle의 크기는 1 $\mu\text{m}$  이상이어야 한다.

아래 그림(Fig 7-3)은 Laser Diffraction Particle Sizer의 Schematic Diagram이다.

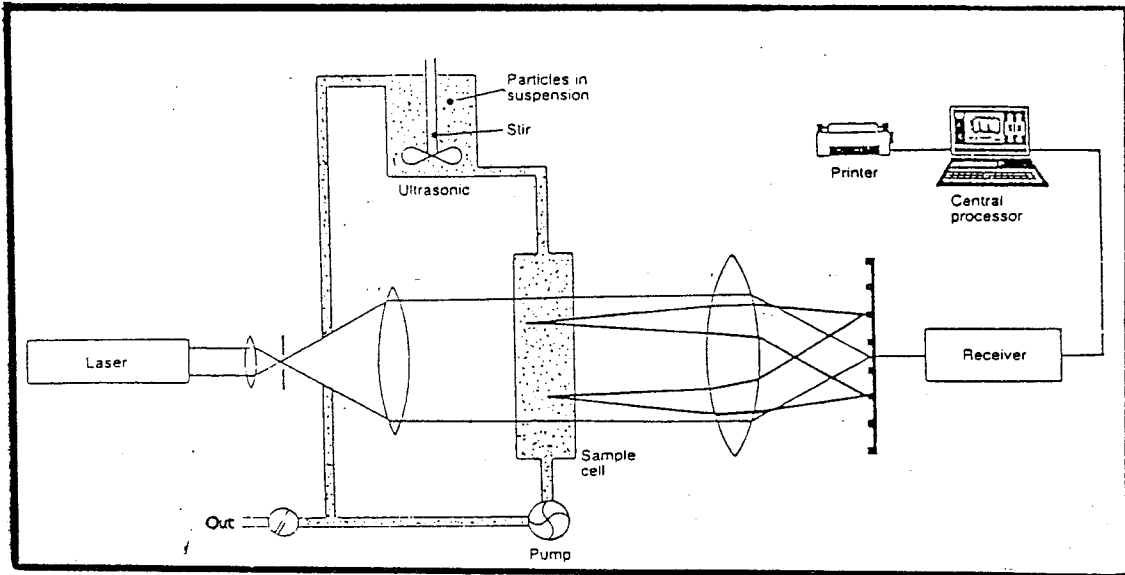


Fig 7-3.Laser Diffraction Instruments의 본질

Fig 7-4는 particle size에 따라 회절각이 달라짐을 보여주는 것이다. large particle은 laser beam을 작은 각도로 회절시키고, small particle은 상대적으로 큰 각도로 회절시킨다는 사실을 여기서 알 수 있다. 회절된 빛은 렌즈를 통과하여 focal plane에 도달한다. 이때 large particle은 작은 회절무늬를 만들고, small particle은 상대적으로 큰 회절무늬를 만든다.

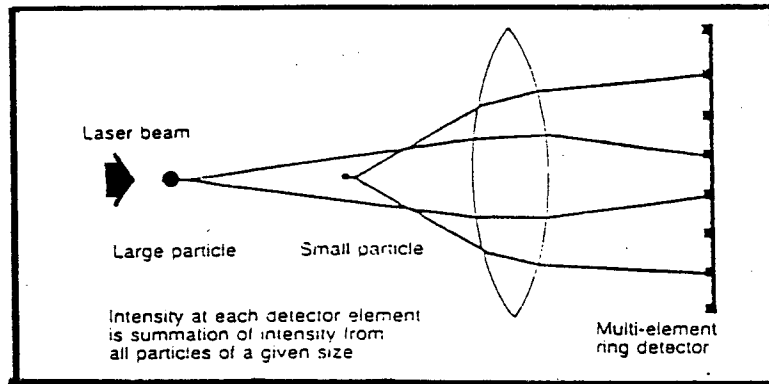


Fig 7-4. particle size에 따라 달라지는 회절각

\* Diffraction Method의 장단점

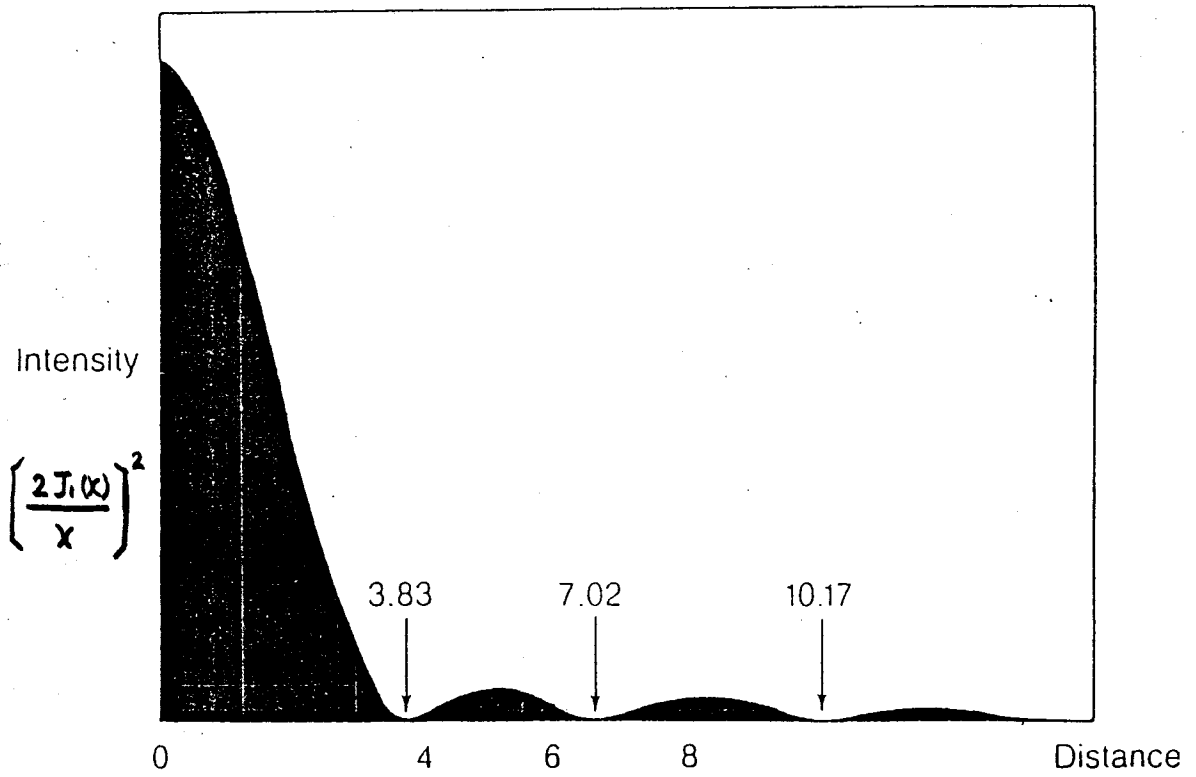
1) 장점

- Operation이 간단하다.
- Reproducibility가 좋다.
- liquid의 선정에 거의 제한을 받지 않는다. 전해질 불필요.
- 분석에 소요되는 시간이 짧다. 그래서 On-Line용으로도 유용하다.
- Calibration을 할 필요가 없다.

2) 단점

- Accuracy 와 Resolution이 Sedimentation 방식에 비해 낮다.
- sample의 광학적 특성에 따라 데이터가 변할 수 있으며, 특히 small particle의 경우에 이러한 영향을 많이 받는다. 그러므로 Mie scattering correction을 해주어야 한다.
- 형광물질처럼 그 자체가 빛을 발하거나 Oil in Water Emulsion처럼 particle과 liquid의 굴절율이 비슷한 경우에는 적합하지 않다.

Intensity Pattern from  
a Single Disc or Particle



# Intensity Distribution and Particle Size

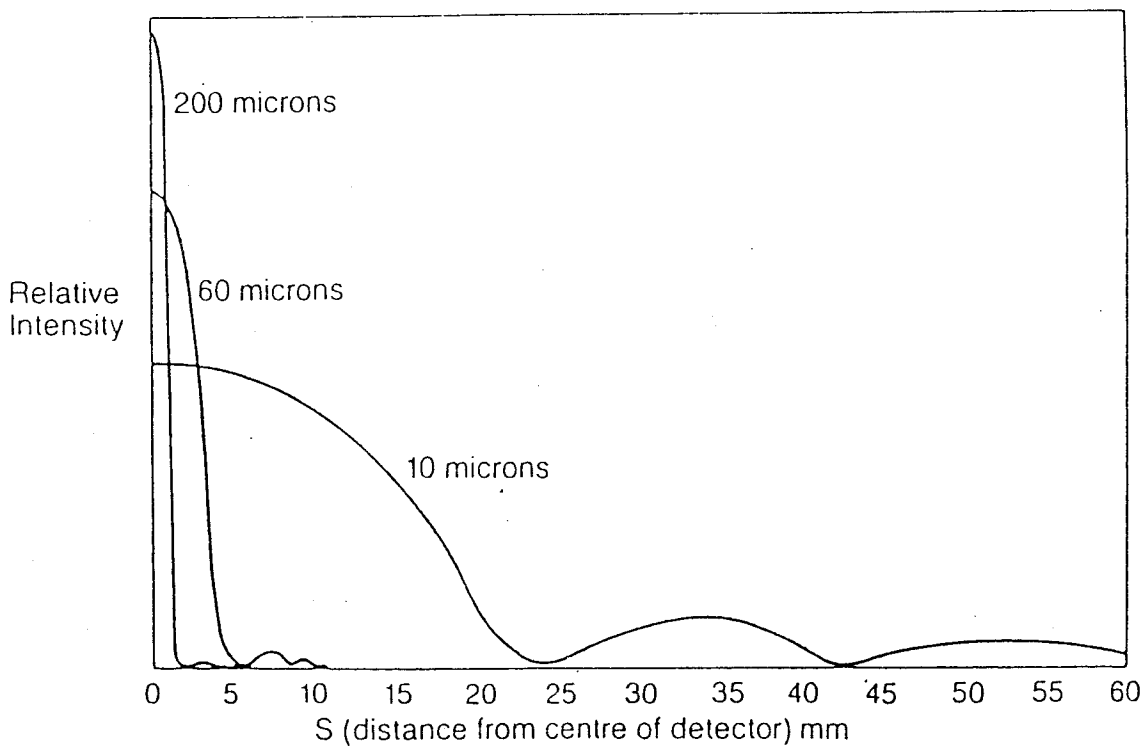
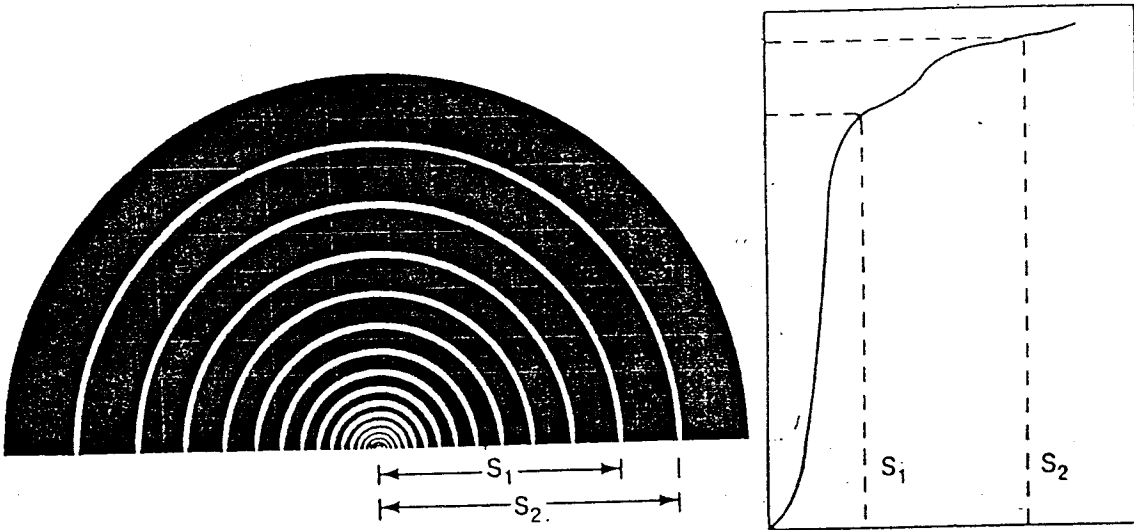


그림 17

위 그림은 particle size에 따른 상대적인 Intensity Distribution을 나타낸 것이다. particle size가 감소함에 따라 relative intensity는 작아지고 detector 중심으로 부터의 거리는 멀어진다.



# Intensity Distribution and Particle Size



For  $N_1$  particles of radius  $r_1$ ,  $N_2$  particles of radius  $r_2$  etc.

Total light energy between  $S_1$  and  $S_2$

$$\begin{aligned}
 L_{S_2 S_1} &= N_1 \Delta L_1 + N_2 \Delta L_2 + \dots + N_i \Delta L_i \\
 &= \sum N_i \Delta L_i
 \end{aligned}$$

## VIII. Light Scattering Method

1) Static Light Scattering(SLS)(= ELASTIC LIGHT SCATTERING:탄성광산란)

Classical light scattering이라고도 불리우는 이 방법은 산란된 빛의 강도를 고

분자 물질의 농도, 온도 및 산란 각도의 함수로 측정하여 고분자 물질의 분자량 크기 및 모양과 열역학적 성질을 측정 하는데 많이 사용된다. 대부분의 고분자 연구의 경우, 준탄성광산란(Quasi Elastic Light Scattering) 강도는 Rayleigh 산란 강도에 비해 무시할 수 있을 정도로 작으며 준탄성광산란 현상은 이 산란법으로 구하려고 하는 정보에 영향을 주지 않으므로 통상 산란된 빛의 에너지 변화에 구애 받지 않고 산란광의 강도를 측정하게 되므로 탄성광산란이라는 이름에 오해가 없어야 하겠다.

Fig 8-1에 보인 바와 같이 빛의 파장에 비해 아주 작은 입자에 편광된 단색광 (파장 $\lambda$ , 주파수 $\nu$ )이 입사될 때 입사광의 전기장은 그와같은 주파수로 진동하는 쌍극자를 유발시키게 된다. 이때 입자가 광학적으로 등방성(isotropic)이면 그 쌍극자는 입사광의 전기장 벡터(vector)와 같은 방향이 되며(z축), 그 크기는 식8-1처럼 나타내어진다.

$$\mu = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (\text{식 8-1})$$

$\alpha$  : Polarizability of particles

E : Amplitude of electric field of incident light

이 진동 쌍극자는 그 자체로서 전자파를 방출하는 광원이 되어 빛을 방출하며 이 빛이 바로 산란광이 되는데 그 산란광의 강도는 식8-2처럼 주어진다.

$$I_s(\phi) = I_0 \frac{16\pi^4 \alpha^2 \sin^2 \phi}{r^2 \lambda^4} \quad (\text{식 8-2})$$

$I_0$  : Intensity of incident light

r : Distance from sample to detector

식8-2는 광산란장치의 일반적인 구조인 측정면이 xy일 경우에 다음과 같이 일반화될 수 있다:

$$I_s(\theta) = I_0 \frac{8\pi^4 \alpha^2}{r^2 \lambda^4} (1 + \cos^2 \theta) \quad (\text{식 8-3})$$

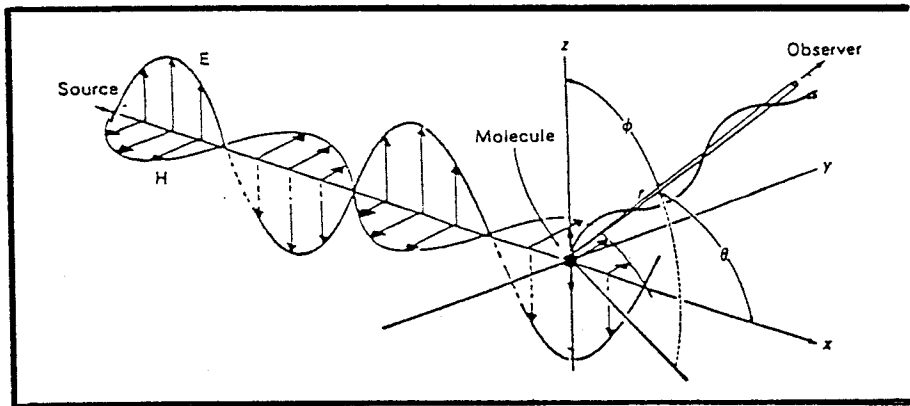


Fig 8-1. Scattering of radiation by a particle. Only the electric vector of the radiation scattered in the particular direction given by  $\theta$  and  $\phi$  is shown. Radiation scattered in this direction is polarized in the plane defined by the Z axis and  $r$ .

여기서  $\theta$ 는 보통 광산란 실험에서 산란각이라고 정의되며 입사광의 진행방향과 관측방향에 이루는 각이다.

식8-3은 기체의 경우에는 잘 들어 맞으나 응축상, 즉 액체나 고체의 경우에는 잘 맞지 않는데 그 이유는 물질의 밀도가 커짐에 따라 입자들 사이의 간격이 작아지고 배열이 규칙성을 가지게 되어 다른 입자들 사이에서 산란된 빛들 사이에 간섭(interference)현상이 일어나기 때문이다. 실제로 고체나 액체의 경우, 산란광의 강도는 이러한 간섭현상때문에 앞에서 유도한 바와 같은 개개의 입자에 의하여 산란되는 빛의 강도의 합보다 매우 약하게 된다. 우리가 관심을 두는 물은 고분자 용액에서는 고분자 사슬들의 간격이 크고 규칙성이 없어 이들에 의해 산란된 빛 사이의 간섭현상은 무시할 수 있을 만큼 작아 강한 산란강도를 보이게 된다. 이 경우에 고분자에 대한 정보를 얻으려면 전체 용액에서의 분극율에서 용매의 기여부분을 빼 용질의 과잉 분극율에 의한 산란 강도를 측정하여야 하며 분극율을 좀 더 쉽게 측정할 수 있는 양인 굴절율(refractive index)로 대체하면 다음과 같은 식이 얻어지게 된다.

$$\frac{I_s(\theta)}{I_0} = \frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2 (1 + \cos^2\theta) c M}{r^2 \lambda^4 N_{av}} \quad (\text{식8-4})$$

$I(\theta)$  : 산란각,  $\theta$ 에서의 단위산란 부피당 과잉산란강도.  
 $n_0$  : 용매의 굴절율.  
 $M$  : 용질(즉, 고분자)의 분자량.  
 $N_{av}$  : Avogadro 수.  
 $dn/dc$ : 농도  $c$ (g/cm<sup>3</sup>)에 대한 용액의 굴절율  $n$ 의 변화.  
 (specific refractive index increment)

식8-4는 다소 복잡하므로 관습적으로 Rayleigh ratio,  $R(\theta)$ 라는 매개변수를 사용하여 다음과 같은 간소화된 식을 많이 사용하는데,

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M}, \quad R(\theta) = \frac{I_s(\theta)}{I_0} \frac{r^2}{(1 + \cos^2\theta)}$$

$$= \frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2 c}{\lambda^4 N_{av} (1/M)} = \frac{Kc}{(1/M)}$$

$$K = \frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{\lambda^2 N_{av}} \quad (\text{식8-5})$$

여기서  $R(\theta)$ 는 편광도, 샘플과 detector 사이의 거리와 입사광의 광도를 감안한 산란강도로서 다시 말하면 측정장치의 구조를 고려하여 표준화된 산란광도이고  $K$ 는 입사광의 파장 및 시료의 성질에 따라 결정되는 상수이다.

Debye는 용액의 비이상성을 고려하여 엄밀한 이론식을 내놓았는데,

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M} + 2Bc + \dots \quad (\text{식8-6})$$

여기서  $B$ 는 제2비리알 계수(virial coefficient)로 이 값이 0일 때를  $\theta$  condition이라고 부르며 고분자 사슬이 이상적인 가우스 분포를 이루며 0보다 커지면 확장된 형태 즉 배제부피(excluded volume)를 가지게 되는 소위 good solvent 영역으로 들어가게 된다. 반대로  $B$ 가 0보다 작으면 분자량이 큰 고분자는 완전히 용해되지 못

하고 상분리가 일어나게 되는 것이다. 따라서 비리알 계수로부터 광산란용액에서의 용매와 고분자간의 열역학적 성질을 연구할 수 있다.

식8-6에서 우리는 고분자 용액의 산란강도를 농도의 함수로 측정하면 고분자의 분자량과 비리알계수를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 이때 용질의 분자량이 균일하지 않으면 실험에 의하여 측정되는 산란강도, 즉  $R(\theta)$ 는 각 용질 성분이 기여하는  $R(\theta)$ 의 합으로 볼 수 있고 따라서 얻어지는 분자량은 무게 평균 분자량(weight average molecular weight)이 된다. 지금까지 논의된 것은 앞서 언급된 바와 같이 묽은 고분자 용액에서 각 고분자에 의해 산란된 빛들의 상호간섭현상이 무시될 때의 경우이다. 이때는 식8-5,8-6으로부터 짐작할 수 있듯이 비편광 입사광의 경우  $\cos\theta$ 의 인자가 산란강도의 각도 의존성을 보이거나 이는 편광면과 측정면의 각도에 의해서 생기는 것으로 Fig 8-1에서와 같이 z축으로 편광된 입사광의 경우는 어느 산란각도에서 측정하여도 같은 산란강도를 얻게된다. 그러나 묽은 용액을 사용하더라도 분자량이 큰 고분자와 같이 빛을 산란하는 입자의 크기가 커지면 같은 입자내의 다른 부분으로부터 산란된 빛 사이에 간섭 현상이 생기게 되어 산란광의 각도 의존성이 생기게 된다. 이 각도 의존성은 입자산란인자 또는 입자구조산란인자,  $P(\theta)$ 라는 함수로 나타내며 다음과 같이 정의된다.

$$P(\theta) = \frac{\text{간섭현상이 있을때 산란각}\theta\text{에서의 산란강도}}{\text{간섭현상이 없을때 산란각}\theta\text{에서의 산란강도}} \quad (\text{식8-8})$$

입자산란인자는 한 입자내에서 일어날 수 있는 모든 산란원의 쌍으로부터의 간섭현상을 합하여 계산되며 입자의 모양이 구대칭이 아니면 입자들의 모든 방향에 대해서 평균되어야 한다.  $P(\theta)$ 는 여러 모양의 입자에 대하여 계산되어져 있고 입자의 모양을 알면 넓은 각도에 걸쳐 산란강도를 측정하여 그 함수에 맞추어 입자의 크기를 정확히 알아낼 수 있는 경우도 있으나 보통 임의의 모양의 입자들의 크기를 나타내는 매개변수인 관성회전반경(radius of gyration),  $R_g$ 를 결정하는데 주로 사용된다.  $P(\theta)$ 와  $R_g$ 사이에는 다음과 같은 관계가 있다:

$$P(\theta) = 1 - \frac{16\pi^2 Rg^2}{3\lambda^2} \sin^2(\theta/2) \quad (\text{식8-9})$$

광산란 실험을 통하여  $P(\theta)$ 를 산란각의 함수로 구하면 고분자의 크기를 나타내는 매개변수  $Rg$ 를 얻을 수 있다.

이상 논의한 것을 종합하면 고분자의 산란 강도 함수는 간섭현상을 무시하였던 식8-6에 입자산란인자를 도입한 다음과 같은 식이 된다.

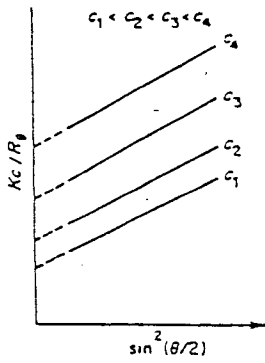
$$\begin{aligned} \frac{Kc}{P(\theta)} &= \frac{1}{P(\theta)} \left[ \frac{1}{M} + 2Bc + \dots \right] \\ &= \left[ 1 + \frac{16\pi^2 Rg^2}{3\lambda^2} \sin^2(\theta/2) \right] \left[ \frac{1}{M} + 2Bc \right] \quad (\text{식8-10}) \end{aligned}$$

단,  $qr_{ij} \ll 1$  일때.

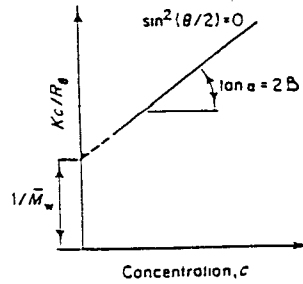
여기서 입자의 크기, 즉  $Rg$ 가 입사광의 파장보다 매우 작거나 산란각 $\theta$ 가 작아지면 간섭현상을 무시할 수 있게 됨을 알 수 있다. 그러므로 아주 작은 각도에서  $Kc/P(\theta)$ 를 측정하거나 산란각 0으로 외삽하면 결과적으로 분자량과 제2비리알 계수의 측정이 가능하며 반대로 충분히 낮은 농도에서  $Kc/P(\theta)$ 를 재거나 농도 0으로 측정치를 외삽하면 분자량과 분자 크기에 대한 정보를 얻을 수 있게 된다. 이상의 두 방법을 함께 하나의 도표에서 분석하는 방법이 그 유명한 Zimm plot이다.

## 2) Dynamic Light Scattering(DLS)

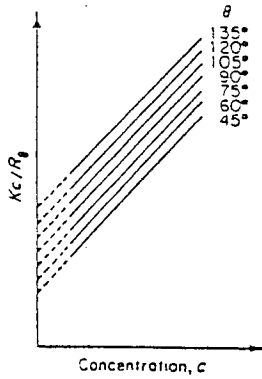
DLS는 준탄성광산란(quasi-elastic light scattering), 광량자상관분광법(photon correlation spectroscopy:PCS)으로도 불리는데, 이 광산란법은 빛을 산란시키는 산란원들의 움직임에 의한 산란광의 Doppler broadening을 이용하여 입자들의 확산 계수나 이완시간(relaxation time)등을 측정하는 방법이다. DLS에서 측정되는 Doppler broadening은 0 - 100 kHz 정도로 band width가 작아 분산이나 간섭계



Plot of  $Kc/R_\theta$  versus concentration for  $\sin^2(\theta/2)=0$

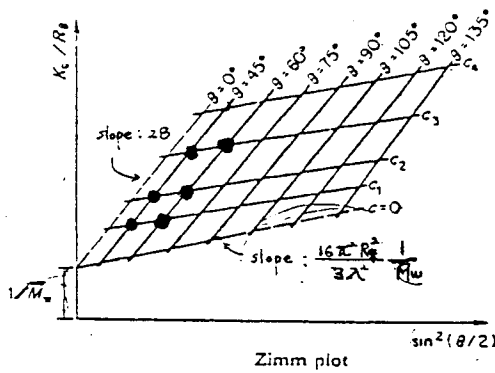
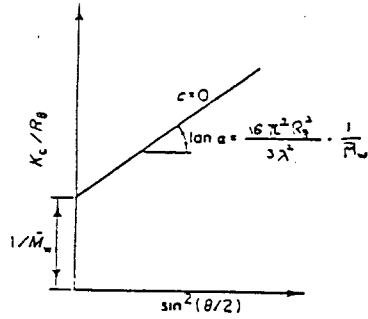


Plot of  $Kc/R_\theta$  versus  $\sin^2(\theta/2)$



Plot of  $Kc/R_\theta$  versus concentration ( $c$ )

Fig. 7-2 Plot of  $Kc/R_\theta$  versus  $\sin^2(\theta/2)$  for  $c=0$



를 이용한 방법으로 측정하는 것은 불가능하나 요동주기가 시간적으로 측정될 수 있을 만큼 충분히 작은 것을 알 수 있다. 그러므로 강도가 시간에 따라 일정한 광원을 고분자 용액에 조사하고 산란광의 시간에 따른 변화를 측정하면 Doppler shift에 대한 정보를 얻을 수 있으며, laser 광원은 매우 좋은 단색광(진동수 변화가 아주 작다)이고, 그 강도가 매우 일정한 광원이기 때문에 이러한 목적에 적합함을 알 수 있다. 이와같은 원리에서 사용되는 분광법을 광량자상관분광법(PCS)이라고 하며 laser의 등장과 더불어 실험이 가능해졌고 laser의 필요성때문에 laser광산란법이라고도 불리운다.

이론적인 전개는 상당히 복잡하나 원리는 비교적 간단히 설명할 수 있다.

Doppler effect에 의한 산란광의 spectrum의 band width를 산란광의 요동속도로부터 얻게 되는데 산란광의 강도가 시간에 따라 변화하는 이유는 다음과 같이도 설명될 수 있다. 산란원인 두 입자들이 서로 독립적으로 움직이는 경우를 생각해 보면 두 산란원에서 산란된 빛의 간섭현상은 두 산란체가 움직임에 따라 시간에 따라 변하게 되고 따라서 산란광의 강도 또한 시간에 따라 변화하게 된다. 이때 산란강도의 요동속도는 입자가 움직이는 속도, 즉 확산속도에 따라 달라지는데 브라운 운동에 의한 병진확산(translational diffusion)의 경우 확산계수는,

$$D = \frac{kT}{f} \quad (\text{식8-11})$$

$$f = 6\pi\eta R \quad , \quad \text{for dilute solution}$$

- f : friction constant
- R : hydrodynamic radius of particle
- $\eta$  : viscosity of solvent
- k : Boltzmann constant

와 같이 되며 작은 입자의 경우는 큰 입자보다 산란광의 강도가 더 빨리 요동하게 된다.

이렇게 강도가 변화하는 산란광의 자기상관함수,  $G(\tau)$ 를 측정하여 확산계수를 얻게 되는데  $G(\tau)$ 는 다음과 같이 정의된다.



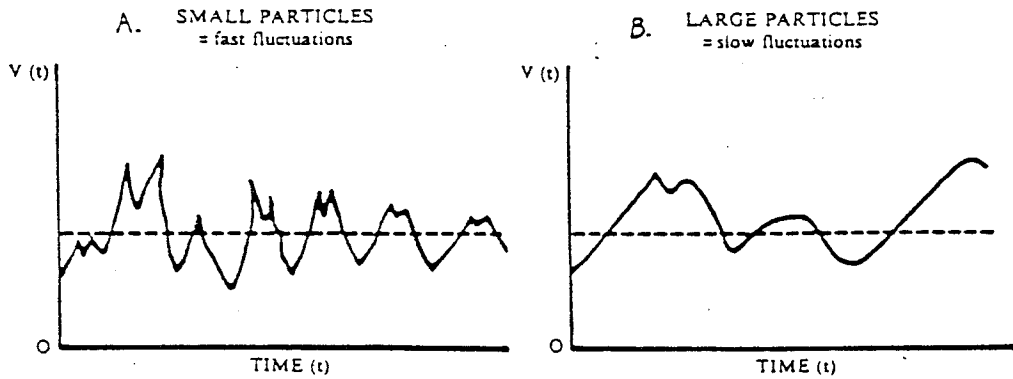


Fig 8-2. A typical light scattering signal detected by a photomultiplier tube.

$$G(\tau) = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle \quad (\text{식8-12})$$

$\langle \rangle$  : time average

$I(t)$  : intensity at time  $t$

$I(t+\tau)$  : intensity at time  $t+\tau$

실제적인 실험에서는 digital correlator라는 기기를 사용하여  $G(\tau)$ 를 delay time,  $\tau$ 의 함수로 측정하는데 빛을 산란시키는 입자들의 크기가 균일하며 동일한 확산계수를 보이는 경우  $G(\tau)$ 는 지수함수로 감소하게 된다:

$$G(\tau) = \exp(-\Gamma\tau) \quad (\text{식8-13})$$

지수감소율(exponential decay rate),  $\Gamma$ 는 확산계수와 다음과 같은 관계를 가진다:

$$\Gamma = 2 D q^2 \tau \quad (\text{식8-14})$$

여기서  $D$ 는 확산계수이고  $q$ 는 탄성광산란에서와 같은 의미를 가지는 산란 벡터의

크기로서 산란각도의 함수이다. 그러므로 Fig 8-3에 보인바와 같이 크기가 작은 입자들에 의한 산란광의 자기상관함수는 크기가 큰 입자들의 경우보다 빨리 감소하게 되고 이 함수에서 값을 구해 확산계수와 더 나아가 입자의 크기를 계산할 수 있게 된다.

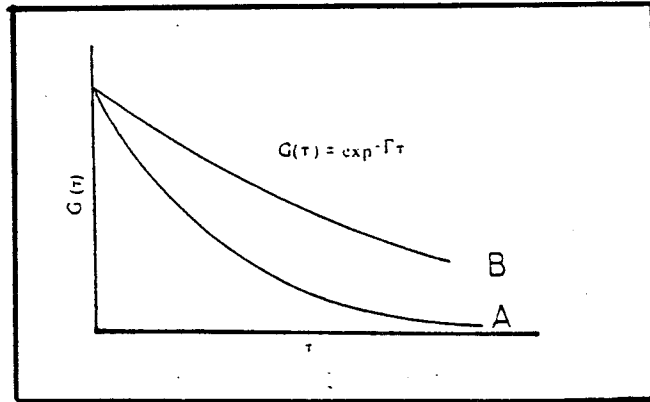


Fig 8-3. Autocorrelation functions of particle A and B in Fig8-2

입자들의 크기가 균일하지 않은 경우에는 자기상관함수가 여러 지수함수의 합으로 나타나며 data fitting에 의하여 평균 크기뿐만 아니라 입도분포도 알아낼 수 있다.

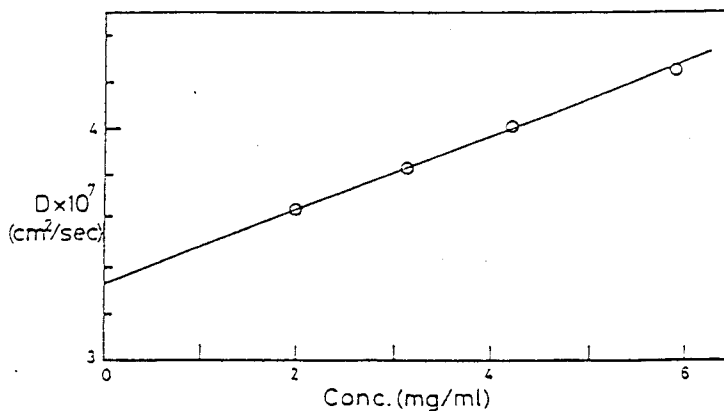
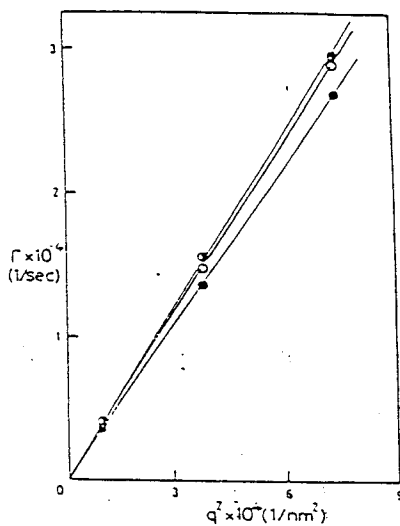
$$G(\tau) = \sum_i \exp(-\Gamma_i \tau) \quad (\text{식8-15})$$

이렇게 구하여진 확산계수는 탄성광산란에서와 마찬가지로 용액의 비이상성에 의하여 다음과 같이 영향을 받게 된다.

$$D = \frac{kT}{f} (1 + 2Bc + 3Cc^2 + \dots) \quad (\text{식8-16})$$

용액이 진해지면 다른 입자들의 존재로 인한 마찰계수의 변화도 고려하여야 되므로 식8-11과 같은 관계식이 엄밀히 성립하자면 농도 0으로 외삽을 하여 얻어지는 확산계수로부터 hydrodynamic radius를 구하여야 한다. 또한 식8-14에서 보인 바와 같이 다른 산란각에서 측정된  $\Gamma$ 는  $q^2$ 에 비례하며 병진확산의 경우에만 주로 성

립하기 때문에 막대형과 같이 비대칭성이 큰 입자나 매우 분자량이 큰 고분자 사슬과 같이 회전확산(rotational diffusion)이나 내부운동(internal motion)등과 같은 움직임이 측정될 우려가 있는 경우에는 각도 의존성을 확인할 필요가 있다(Fig 8-4).



A: Plot of decay time constant  $\Gamma$  vs.  $q^2$  for polystyrene in toluene. ● ; 1.99mg/ml ○ ; 4.21mg/ml ● ; 5.48mg/ml

B: Concentration dependence of diffusion coefficients for the same sample as in A.

아래그림은 장비의 기본구조를 나타낸 것이다(Fig 8-5).

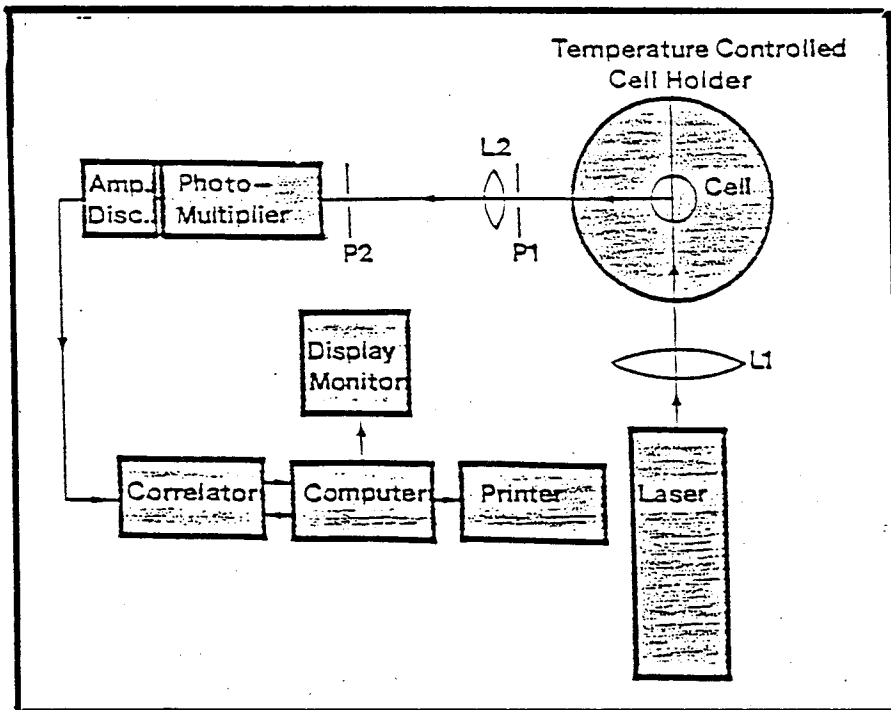
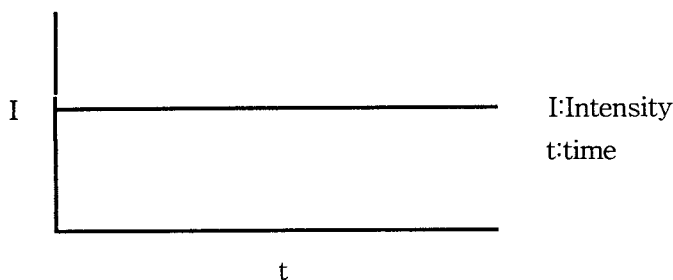
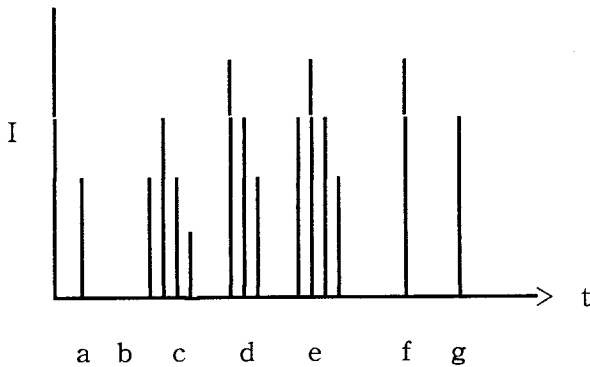


Fig 8-5.PCS instruments의 Schemetic Diagram.

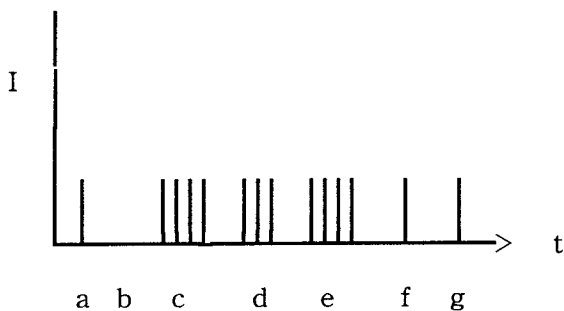
다음에서 한가지 예를 들어 PCS를 논하고자 한다. sample cell에 2개의 입자만 존재한다고 가정하고 두 입자의 브라운 운동에 의한 광간섭현상을 생각해보자. PMT에 도달하는 빛의 intensity는 두 입자에 의해 산란되어 도달하는 빛의 intensity의 합계이며 이 합계된 intensity는 total pathlength에 따라 변한다. 만약 두 입자의 위치가 고정되어 있으면 PMT에 도달하는 intensity에 요동이 일어나지 않는다.



그러나 실제로는 입자들이 브라운 운동을 하여 위치가 변하므로 intensity 요동이 일어난다. 그 요동은 일정한 모양으로 일어나는 것이 아니고 시간이 지남에 따라 불규칙적으로 일어난다. 비록 그 요동 모양이 일정하지 않다고 할지라도 intensity 가 최대에서 0으로 변하는데 걸리는 average time(T)은 존재하며 T는 대략 두 입자의 pathlength 차이가 그 파장의 절반만큼 변하는데 걸리는 시간이다. 작은 입자일수록 브라운 운동은 빨리 일어나므로 T가 작게 된다. 따라서 요동 모양은 입자의 크기에 따라 다르다(Fig 8-2). PMT에 도달하는 요동강도는 입자 크기와 수에 비례하며 analog signal로 도달하는 것이 아니고 digital signal로 도달한다. 왜냐하면 입자들이 너무 작기 때문에 산란되는 빛의 intensity가 매우 작으며 slit을 통과하여 PMT에 도달하기 때문이다.



digital signal로 PMT에 도달한 요동은 Preamplifier Discreminator에 의해 다음과 같이 일정한 높이로 잘라진다.



digital fluctuation intensity spectrum을 수학적으로 계산하는 것을 Autocorrelation Function(C)이라고 한다. C를 구하면 확산계수를 구할 수 있고 Stokes-Einstein 방정식(식8-17)에 의해 입자 크기를 구할 수 있다. 그 식은 다음과 같다:

$$R = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (\text{식8-17})$$

R : Particle diameter  
 K : Boltzmann constant  
 $\eta$  : Liquid의 viscosity  
 D : Diffusion coefficient  
 T : Absolute temperature

## IX. ZETA POTENTIAL

\* Brookhaven Instruments Corporation

MODEL:ZetaPlus

콜로이드의 안정성은 콜로이드입자의 zeta potential과 직접적인 관계가 있다. 입자의 zeta potential이 크면 콜로이드계는 안정한 상태로 존재한다. 반대로 입자의 zeta potential이 상대적으로 작으면 그 콜로이드계는 불안정하여 aggregation을 일으킨다. 수많은 공업분야에서는 안정한 콜로이드를 만들기를 원하므로 그들에게 있어서 입자들의 zeta potential를 측정하여 아는 것은 아주 중요하다고 할 수 있겠다.

zeta potential을 측정하는데에는 ELS(Electrophoretic light scattering) 기술을 이용한다. 걸어준 전기장하에서 이동하는 입자들의 속도는 입자에 의해 이동된 microwave radiation의 Doppler shift(또는 frequency change)를 측정하여 알 수

있다. ELS기술은 액체에서 전기적인 영향에 의해 이동하는 입자에 의해 산란된 레이저광의 Doppler shift를 분석하여 electrophoretic mobility를 측정하는 것이다. 여기서 electrophoresis란 걸어준 전기장하에서의 liquid-borne particles의 운동을 말한다. 이와 같은 입자들의 운동을 이용해 electrophoretic mobility를 측정함으로써 콜로이드와 표면화학 분야에서 매우 자주 사용되는 zeta potential을 계산할 수 있다. 다음그림(Fig 9-1)은 수용액에서 음으로 하전된 입자 주위에 형성된 전기이중층(electrical double-layer)을 나타낸 것이다.

Inner Helmholtz plane은 흡착된 이온들의 표면으로서 그 이온들은 입자 표면에 화학적으로 결합되어 있다. Outer Helmholtz plane 또는 Stern plane은 hydrated counter ions이 아주 가깝게 접근해있는 표면을 나타내는 것이다. Shear Boundary(입자표면에 이온들이 밀착되어 있는 가상의 inside plane)는 Stern layer의 outside에 존재한다. bulk solution에 대한 Shear Boundary에서의 전기적 전위를 ZETA POTENTIAL이라고 한다.

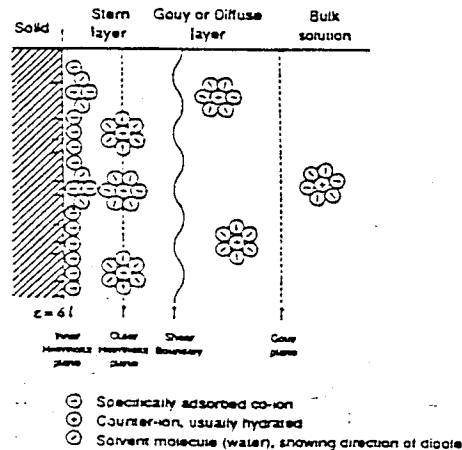


Fig 9-1. The structure of the Electrical Double-Layer according to the Gouy-Chapman-Stern-Grahame Model

Fig 9-2는 다양한 potential을 보여주는 것이다. 이 그림에서는 여러가지 표면들과 콜로이드 입자의 electrical potential-distance curve를 나타내었다. zeta potential의 크기는 surface charge, co-ion과 counter ion의 농도와 균형, 연속상

(액체)의 유전상수에 따라 달라진다.

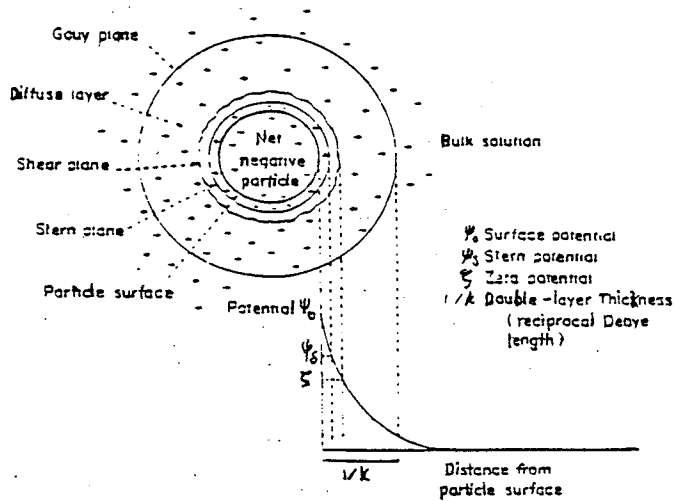


Fig 9-2. Potentials associated with colloids.

electrophoretic velocity는 전기장의 세기에 비례하는데, 아래에서 볼 수 있듯이, 이때 electrophoretic mobility라는 비례상수를 갖게 된다.

### ELECTROPHORETIC MOBILITY

$$\vec{V}_{ep} = \mu_{ep} \cdot \vec{E}$$

where,

$$\vec{V}_{ep}$$

is the Electrophoretic Velocity

$$\vec{E}$$

is the Electric Field Strength, and

$$\mu$$

is the Electrophoretic Mobility.

또한, zeta potential은 electrophoretic mobility와 비례관계에 있다. zeta potential은 입자들간의 repulsion strength를 결정해주는 인자로서 ELS에 의해 측정된 mobility로부터 구할 수 있다. zeta potential과 mobility와의 관계는 다음과 같이 나타낼 수 있다



### ZETA POTENTIAL

$$\mu_{ep} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta / \eta \quad \text{where,}$$

$\mu_{ep}$  is the Electrophoretic Mobility,

$\varepsilon_r$  is the Relative Permittivity of the Liquid,

$\zeta$  is the Zeta Potential,

$\eta$  is the Viscosity of the Liquid.

diffusional broadening은 입자 크기와 반비례 관계가 있고, 산란각 크기에 영향을 많이 받는다: 산란각이 작을수록 diffusional broadening은 작아진다. (ZetaPlus의 산란각은  $15^\circ$ 이다.)

### DIFFUSION BROADENING

The following table gives some typical examples:

d(nm)	$\Gamma_{15}$ (Hz)	$\Gamma_{90}$ (Hz)
10	81.8	2,400
20	40.9	1,200
50	16.4	480
100	8.2	240
200	4.2	120
500	1.6	48
1,000	0.8	24
2,000	0.4	12
5,000	0.2	4.8
10,000	0.1	2.4

zeta potential은 정전기적으로 안정화된 분산계의 안정성을 특징지우는 인자로

서 다음과 같이 요약할 수 있다.

### ZETA POTENTIAL

Indicator of propensity for stability of dispersions:  
high  $\longrightarrow$  stable  
low  $\longrightarrow$  unstable

Rule of Thumb:

Electrostatic stabilization requires:

Increasing Dielectric  $\downarrow$

> 5	mV for oil/water emulsions
> 18	mV for polymer latices
> 40	mV for oxides
> 70	mV for metal sols

Note: The zeta potential is not the surface charge

이 실험에서 측정되는 Doppler shift frequency( $\omega_s$ )는 electrophoretic velocity에 비례하는데, 그 비례상수는 laser파장, 액체의 굴절율 및 산란각의 함수이다. 이러한 관계를 아래에 나타내었다.

### DOPPLER SHIFT

$$\omega_s = \vec{V}_{ep} \times \vec{q} \quad \text{where,}$$

$$|\vec{q}| = (4\pi n/\lambda_0)\sin(\theta/2) \quad \text{where,}$$

$n$  is the Refractive Index of the Liquid  
 $\lambda_0$  is the Wavelength of the Laser, and  
 $\theta$  is the Scattering Angle.

electrophoresis로 인한 입자의 이동과 더불어 브라운 운동 또한 중요한 인자로 작용한다. 브라운 운동에 의한 입자들의 확산은 측정되는 mobility distribution을 넓히는 효과가 있다. 아래 그림을 참고하도록 한다.

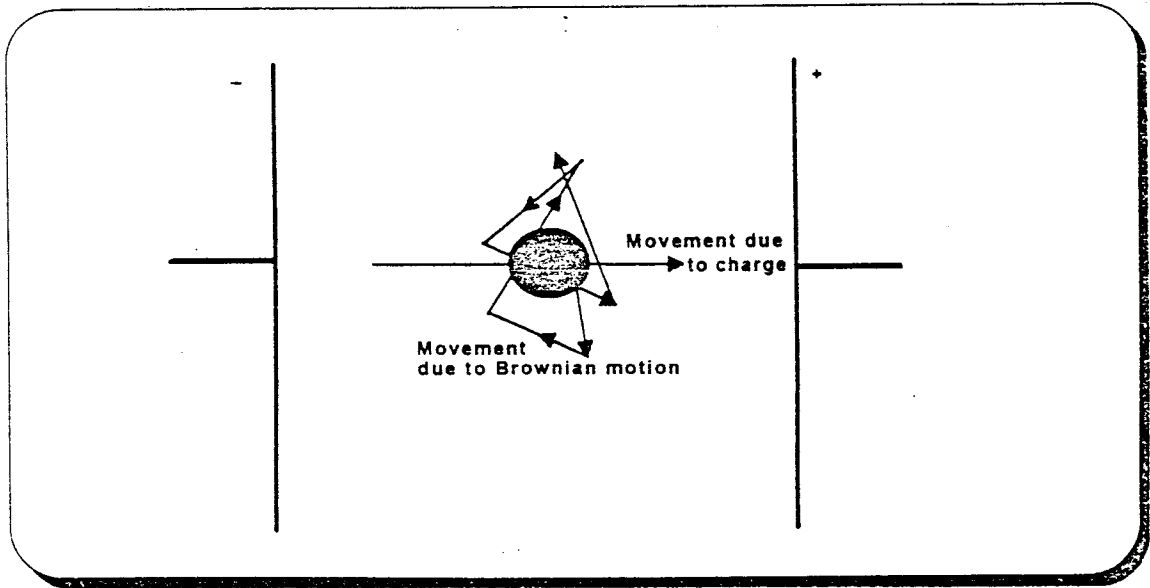


Fig 9-3. Frequency of laser line broadened by Brownian motion of scattered particles

전하를 띠고 있는 분산제나 안정화제를 표면에 흡착시키면 zeta potential을 변화시킬 수 있다. 다시말해서 zeta potential을 변화시켜 입자표면의 특성을 바꿀 수 있다는것이다. 즉, 음전하를 띠고 있는 입자를 cationic surfactant로 적정하거나, 또는 표면에 양전하를 띤 입자를 anionic surfactant로 적정하여 zeta potential을 바꾸어줄 수 있다. 한 가지 예로써, 수처리 시설에서 polymeric flocculant의 최적 농도는 zeta potential을 0으로 감소시키는 농도이다 (등전점:IEP). flocculant를 지나치게 과량 첨가하면 재안정화를 초래시킬 수 있다. 이때는 단지 zeta potential의 부호가 반대로 바뀐다(음은 양으로 양은 음으로).

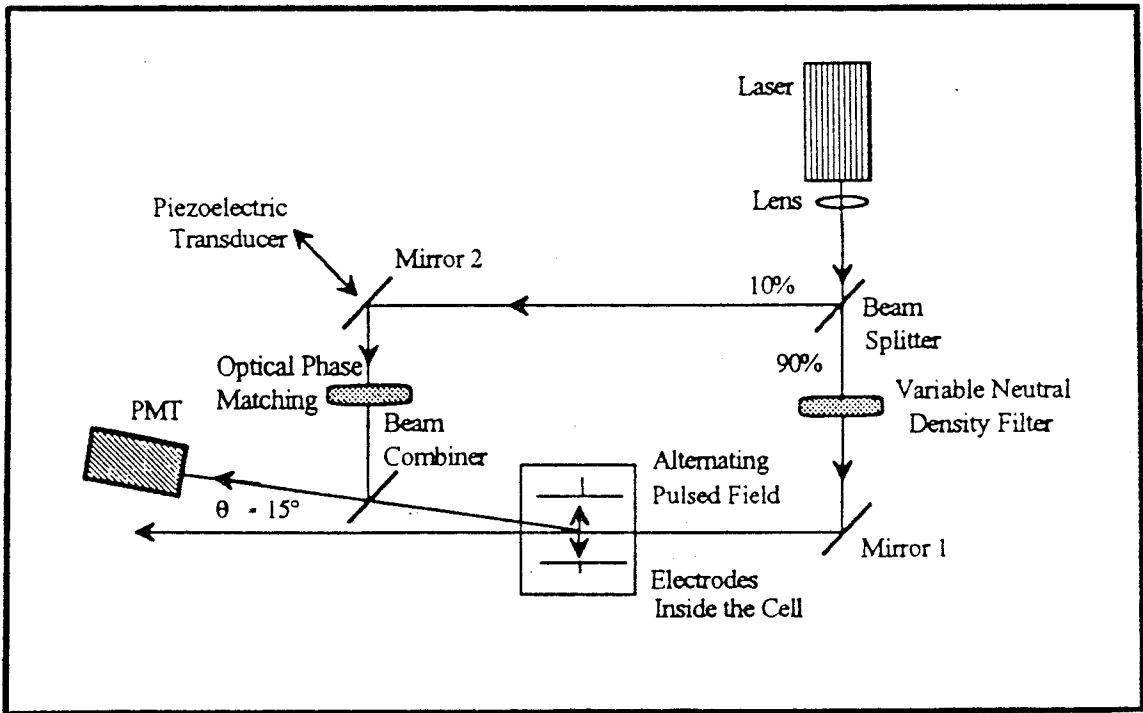
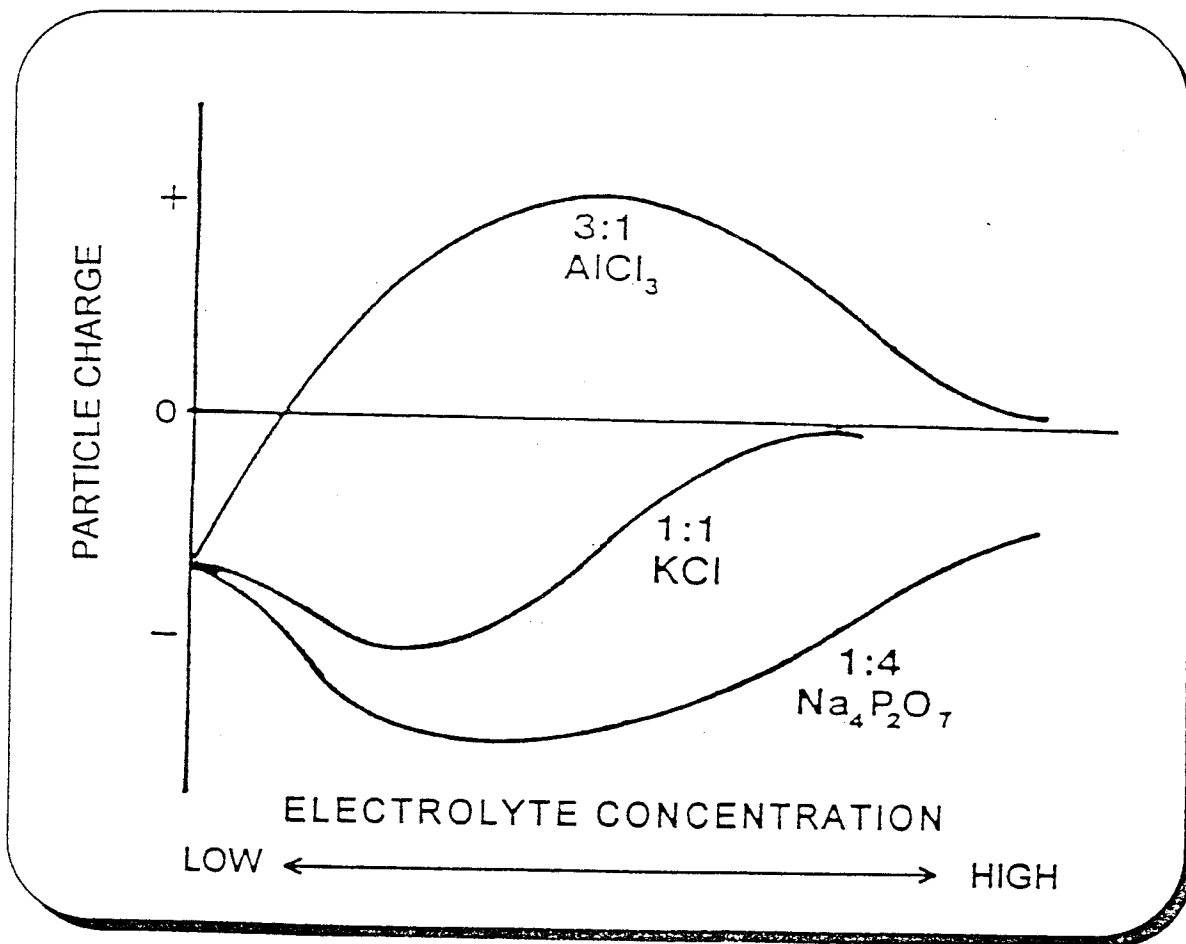
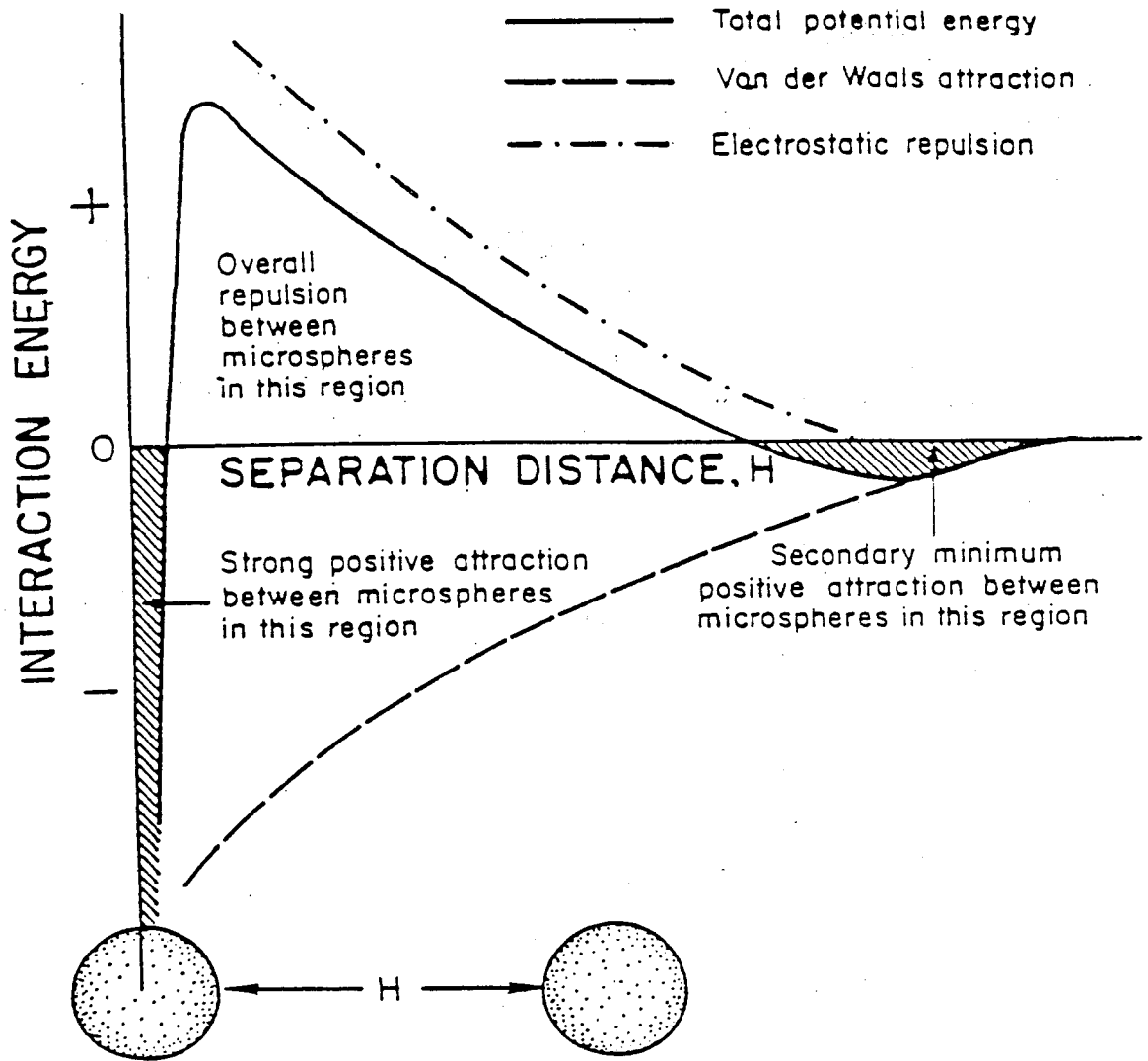


Fig 9-4. Zeta Potential Analyzer의 Schematic diagram.

Effect of Electrolyte Concentration  
on Particle Charge



Attraction and Repulsion  
between identical microspheres



Effects of ionic strength  
on attraction and repulsion

