

고분자 입도 분석 기기 및 원리

심상은

1. 서론

본 원고에서는 매우 다양한 고분자 입자의 측정 방법에 있어서 이러한 방법들을 사용하기 위하여 실용적인 입자측정법 개요를 제공함을 목적으로 한다. 각 분석 방법 별 더욱 자세한 이론적인 내용은 참고문헌 1~8번을 이용하기 바란다.¹⁻⁹

고분자 입도 분석을 실시함에 있어 연구자는 평균의 개념, 과도하게 큰 입자의 존재, 샘플 선정 및 제조, 응집, 입자의 형태, 적절한 입도 측정 방법에 대한 지식을 지니고 있어야 한다. 한 예로, 평균 크기보다 과도하게 큰 입자가 아주 소량 존재하는 경우 특히 광산란법(light scattering), 크로마토그래피 원리를 사용하는 방법, 디스크 원심분리법(disc centrifuge)을 사용하는 경우는 이런 큰 입자가 측정 결과에 심각한 영향을 미친다는 것을 알고 있어야 하며, 따라서 이런 경우에는 과도하게 큰 입자를 제거하고 측정해야만이 정확한 평균 입도 및 분포도의 측정이 가능하다.

입도 측정법은 임의적으로 크게 두가지의 원리에 의하여 나뉘어질 수 있다.¹⁰ 첫 번째는 매우 간단하고 고가의 장비를 필요로 하지 않는 경우이며, 두 번째는 매우 정교하고 고가의 장비를 필요로 하는 경우이다. 두 번째의 경우는 측정되는 데이터가 매우 정밀할 것으로 예상하지만, 사용자가 분석기기 및 분석원리에 대한 충분한 사전 지식이 부족할 경우 오히려 측정된 데이터의 신뢰성이 저하될 수 있다는 점을 알고 있어야 한다. 최근에 분석기기의 발전에 의하여 샘플 희석부터 측정 및 결과치 계산까지 완전 자동화된 기기들이 개발되어 있어 사용자 측면에서는 매우 편리하게 되어 있다. 하지만 의외로 많은 경우에 있어 사용자의 사전 지식 부족에 의해 결과값이 타당한 것인지 간파하는 경우가 많아 다시 한번 기기 사용에 있어 충분한 숙지가 필요함을 강조할 필요가 있다.

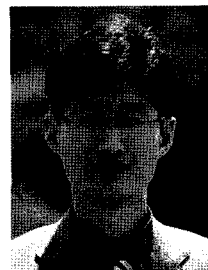
2. 고분자 콜로이드 제조 개요

역사적으로 볼 때 고분자의 과학적인 발견은 1920년대라고 할 수 있으며, 세계 2차대전을 계기로 하여 산업적인 대량 생산이 촉발되었다.

그 이후에 그림 1에서 보는 바와 같이 고분자 제품은 폭발적인 성장을 지속해오고 있다.

산업적으로 볼 때 가장 대표적인 고분자의 종류는 polyolefin, poly(vinyl chloride) 및 polystyrene계이며 이들 및 이들의 유도체는 전체 합성 고분자 사용량의 64%를 점하고 있다. 또한 고분자 콜로이드 형태로 제조되는 제품은 용액 상태에서 사용되거나 연속상을 제거하고 건조하여 레진 형태로 적용이 되며 전체 고분자 사용량의 4%로 추산되고 있다. 이는 건조 상태의 양으로는 750만 톤이며 고형분 50%로 가정 시에는 약 1,500만 톤에 해당된다. 대표적인 고분자 콜로이드 상태의 물질은 전세계적으로 건조기준 약 600만 톤이 사용되는 Hevea brasiliensis에서 채취되는 천연고무(natural latex)가 있으며, 합성 고분자 콜로이드상의 물질은 자동차용 타이어, 종이 코팅, 인쇄용 잉크, 자동차용 페인트, 접착제 및 건설용, 아스팔트 개질, 플라스틱 개질, 섬유 및 가죽 마감용 코팅 등의 전통적인 산업분야에 적용이 되어 왔다. 이러한 전통적인 용도로 사용되는 고분자의 종류는 그림 2에서 보는 바와 같이 고무 제조용, 접착제, 점착제, 페인트용으로 사용되는 styrene/butadiene계, acryl계, vinyl acetate계가 전체 고분자 콜로이드 제품의 95%를 점하고 있다.

최근에는 고분자 입자의 크기, 크기 분포도, 표면의 작용기(functional group), 형태(morphology), 가교도(degree of crosslinking)를 정밀하게 제어하여 전통적인 사용처가 아닌 새로운 IT, BT, NT, ET와 같은 첨단 학문 분야에 접목되어 용도가 확장되고 있는 추세이다. 특히 순수 고분자 자체의 입자뿐만 아니라 다양한 무기물질과의 나노복합체 형태



심상은

1995 인하대학교 화학공학과(학사)
 1997 인하대학교 화학공학과(석사)
 2002 (미)에크론대학교 고분자공학과(박사)
 2002~2004 인하대학교 화학공학과 Post-doc.
 2004~현재 인하대학교 화학공학과 전임강사, 조교수, 부교수

Characterization of Particle Size and Distribution

인하대학교 화학공학과(Sang Eun Shim, Department of Chemical Engineering, Inha University, 253 Yonghyundong, Namgu, Incheon 402-751, Korea) e-mail: seshim@inha.ac.kr

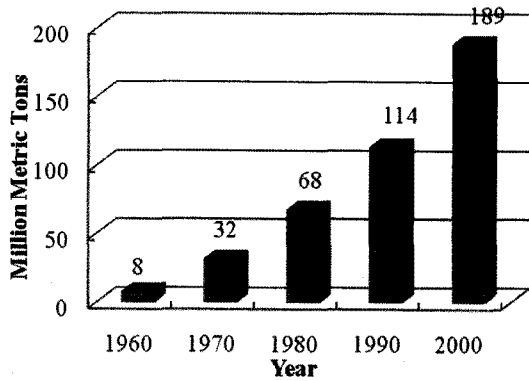


그림 1. 플라스틱 생산량 추이.¹¹

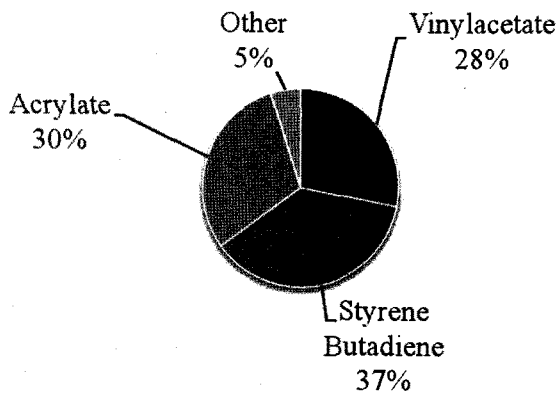


그림 2. 원료별 수성 고분자 분산액.¹²

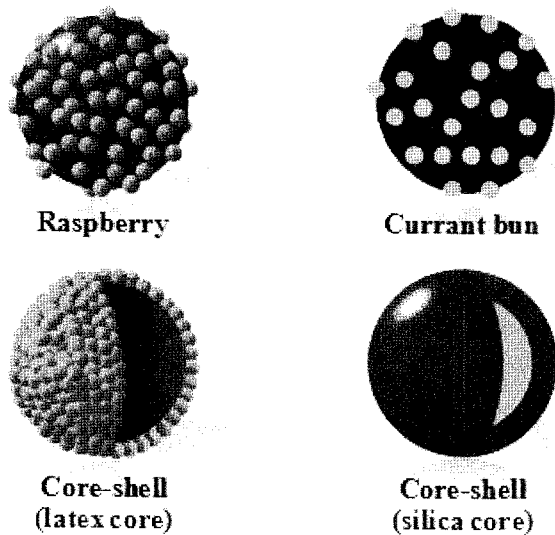


그림 3. 고분자 나노복합체 형태의 콜로이드 입자의 가능 형상.¹³

의 입자가 개발되어지고 있으며 무기물질의 존재 부분에 따라 그림 3과 같은 다양한 형태가 가능하다.

대분류로 볼 때는, 정보표시소재, 정보저장소재, 광기능성소재, 정보부품소재 및 바이오신소재 등이 새로운 분야에 해당하며 대표적인 예로는 flexible display, 광기록/저장매체, 광증폭/광굴절/NLO, 토너, LCD의 spacer, 약물전달시스템(drug delivery system), 센서, 식품 분야를

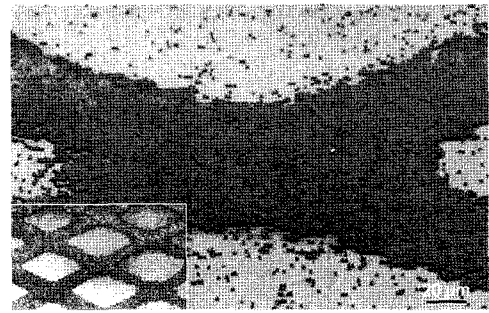


그림 4. 전기영동법에 의해 조립된 콜로이드 크리스탈에 의한 미세패턴.¹⁴

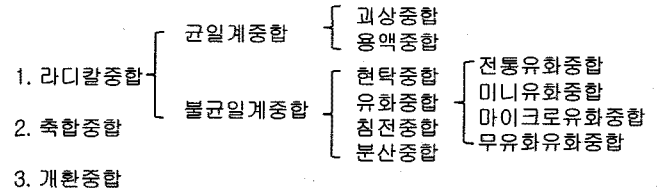


그림 5. 고분자 콜로이드를 제조하기 위한 다양한 중합법 분류.

들 수 있다. 특히 광결정(photonic crystal) 분야는, 고분자 입자 자체는 무정형이지만 균일한 크기를 갖는 입자들의 1, 2, 3차원적 배열에 의해 발생하는 결정성에 따라 빛의 광학적인 특성을 제어할 수 있어 최근 전 세계적으로 활발한 연구가 진행되고 있다(그림 4).

그림 5에 보인 바와 같이, 고분자를 콜로이드 상으로 합성하기 위하여는 라디칼 중합 중 불균일계 중합이 사용된다. 불균일계 중합은 현탁 중합(suspension polymerization), 유화 중합(emulsion polymerization), 침전 중합(precipitation polymerization), 분산 중합(dispersion polymerization)으로 나뉘어진다.

불균일계 중합이라 함은 반응 시스템 내에 존재하는 상(phase)의 수가 최소한 2개 이상임을 의미하며, 유화 중합(emulsion polymerization), 침전 중합(precipitation polymerization) 및 분산 중합(dispersion polymerization)에서처럼 반응 도중 상의 수가 변할 수도 있다.

현탁 중합은 유화 중합과 같은 1930년대 산업적 생산공정이 개발되어 현재도 널리 사용되는 방법이다. 현탁 중합은 수상(water phase)에서 소수성 단량체의 액적을 형성시킨 후 poly(vinyl alcohol)과 같은 보호 콜로이드(protective colloid)에 의해 액적을 안정화시킨 후 단량체에 가용성인 개시제를 사용하여 단량체 액적 내에서 마치 과상 중합이 진행되는 것과 비슷한 메커니즘에 의하여 중합이 진행된다. 유화 중합은 전통적인 유화 중합, 유/무기 물질을 캡슐화하는데 사용되는 미니 유화 중합(miniemulsion polymerization), 100 nm 이하의 극히 작은 입자를 제조할 수 있는 마이크로 유화 중합(microemulsion polymerization), 매우 균일한 입자를 제조하는데 유리한 무유화유화 중합(surfactant-free emulsion polymerization) 등으로 다시 세분화된다. 특히 유화 중합에 대해서는 1930년대 이후부터 많은 중합 메커니즘에 관한 이론이 개발되어져 왔으며 대표적으로는 Smith-Ewart 이론이 있으며, 이에 대한 세부적인 내용은 다양한 참고문헌을¹⁵⁻¹⁷ 참고하기 바란다. 전통적인 유화 중합은 수상에서 소수성의 단량체가 액적에서 계면활성제에 의해 생성된 마이셀(micelle) 내부로 확산되어 마이셀 내부에서 중합이 진행되는 원리이다. 마지막으로 분산 중합은 이들 중 가장 늦게 개발된 방법으로써, 1970년 중반 영국의 ICI社에서 개발되었다.¹⁸ 초기에는 연

속상으로 탄화수소류가 사용되었으나 현재는 알코올을 사용하는 것이 일반적이다. 분산 중합은 반응 초기 모든 반응물이 연속상에 용해된 상태로 진행이 되다가 반응이 진행됨에 따라 분자량 증가에 따른 고분자의 불용성에 의해 입자로 생성물이 얻어지며, 입자를 구형으로 안정화시키기 위하여 고분자계 안정제가 사용된다. 침전 중합은 분산 중합의 원형으로 생성되는 입자의 형태가 구형이 아니라는 것이 차이점이다. 이와 같은 다양한 방법에 의해 제조되는 고분자 입자는 중합 방법에 따

라 고유의 입자크기 범위를 지니므로(그림 6), 필요한 입자 제조를 위하여는 중합방법을 적절히 선택하여야 한다.

최근에는 이러한 방법 외에도 그림 7에서 보인 바와 같이 micro-fluidic device를 이용하여 균일한 고분자 입자를 제조하거나 초임계유체를 연속상으로 사용하여 입자를 제조하는 방법 등이 개발되었다. 하지만 이러한 방법들은 기본적으로 상기에 설명한 중합 메커니즘을 따른다고 할 수 있다.

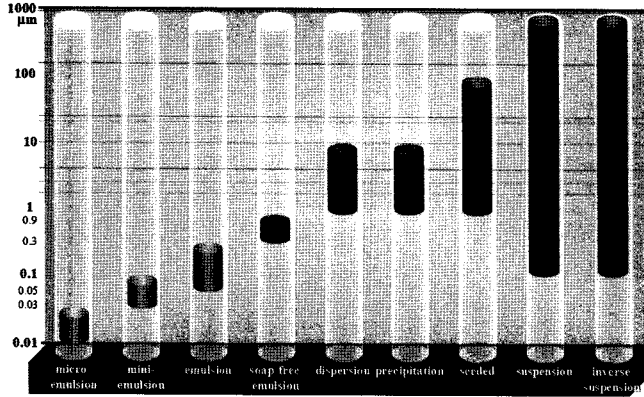


그림 6. 중합방법에 따라 제조되는 고분자 입자의 크기 범위.

3. 입도 및 입도분포도

만약 시스템 내에 존재하는 고분자 입자의 크기가 동일하다면 평균

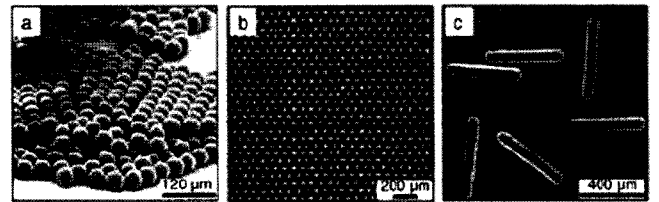


그림 7. Microfluidic 장치에 의해 제조되는 다양한 고분자 형상: (a) microspheres, (b) crystal of microspheres, (c) rods.¹⁹

표 1. 다양한 고분자 입도 평균의 정의

Average diameter	Symbol	Number-basis	Weight-basis
Number average	d_n	$\frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$	$\frac{\sum \left(\frac{w_i}{d_i^2}\right)}{\sum \left(\frac{w_i}{d_i^3}\right)}$
Weight average	d_w	$\frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3}$	$\frac{\sum w_i d_i}{\sum w_i}$
Harmonic average	d_h	$\left(\sum \left[\frac{n_i}{d_i \sum n_i}\right]\right)^{-1}$	$\left(\sum \left[\frac{w_i/d_i^3}{\sum w_i/d_i^3}\right]\right)^{-1}$
Geometric average	d_g	$\log d_{gn} = \frac{\sum n_i \log d_i}{\sum n_i}$	$\log d_{gw} = \frac{\sum w \log d_i}{\sum w_i}$
Turbidity average	d_t	$\left(\frac{\sum n_i d_i^6}{\sum n_i d_i^3}\right)^{1/3}$	$\left(\frac{\sum w_i d_i^3}{\sum w_i}\right)^{1/3}$
Z average	d_z	$\frac{\sum n_i d_i^5}{\sum n_i d_i^4}$	$\frac{\sum w_i d_i^2}{\sum w_i d_i}$
Light scattering average	d_{LS}	$\left(\frac{\sum n_i d_i^8}{\sum n_i d_i^6}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{\sum w_i d_i^5}{\sum w_i d_i^3} / \frac{\sum w_i/d_i^3}{\sum w_i/d_i^3}\right)^{1/2}$
Surface average	d_s	$\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$	$\frac{\sum w_i}{\sum w_i/d_i}$
Volume average	d_v	$\left(\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i}\right)^{1/3}$	$\left(\frac{\sum w_i}{\sum w_i/d_i^3}\right)^{1/3}$

표 2. 입도 측정 방법별 측정 가능 범위

Method	Size range (μm)
1. Sieves	>20(10)
2. Sedimentation (andreasen pipette)	1~500
3. Micropore filters	0.01~10
4. Optical microscopy	>2.0
5. Dark field microscopy	0.05~0.8
6. Fractional creaming	0.05~1.0
7. Turbidity (i.e., optical density)	0.05~1.0
8. Higher order tyndall spectra (HOTS)	0.2~1.4
9. Soap titration	0.05~1.0
10. Electrozone sensing (coulter, particle data)	0.4~1,200
11. Fraunhofer diffraction	0.1~700

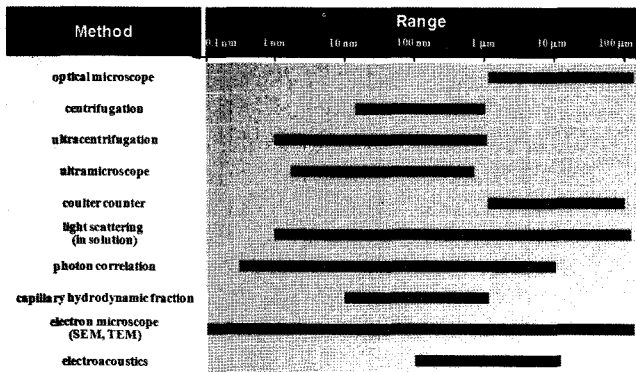


그림 8. 분석 방법별 입도 분석 가능 범위.

입도 및 분포도의 개념이 필요하지 않을 것이다. 하지만 실제적으로는 다양한 크기의 입자들이 혼재하기 때문에 수학적으로 평균 입도 및 분포도가 필요하게 된다. 이에 표 1에 보인 바와 같이 다양한 형태의 평균이 정의되어 있다. 이 중 가장 널리 사용되는 것은 수평균 입도(d_n)과 무게평균 입도(d_w)이다. 수평균 입도는 입도분석기 아닌 SEM 및 TEM을 통해서도 쉽게 계산될 수 있으며, 무게평균 입도는 광산란법에서 측정되는 수치와 유사하다. 또한 입자의 균일도를 표현하기 위한 방법으로는 표준편차를 사용하거나 무게평균 입도와 수평균 입도의 비 (polydispersity index = d_w/d_n)를 사용할 수도 있다.

현재 입도를 분석하는 방법은 십여 가지 기술들이 개발되어 있으며, 분석 원리에 따라 크게 다음과 같이 분류될 수 있다.

- (a) Microscopy: 광학현미경, 주사전자현미경, 투과전자현미경, 원자현미경 등
- (b) Light scattering: quasi-elastic 또는 photon correlation spectroscopy, Fraunhofer diffraction, neutron scattering 등
- (c) Particle movement: sedimentation flow field, hydrodynamic chromatography, liquid exclusion chromatography, capillary hydrodynamic fractionation, sedimentation field flow fractionation, diffusion, electrozone sensing 등

또한 각 방법별 입도 분석능은 표 2에 나타내었으며, 일반적으로 많이 사용되는 방법의 분석능을 그림 8에 나타내었다.

4. 분석기기별 원리

4.1 Fractional Creaming

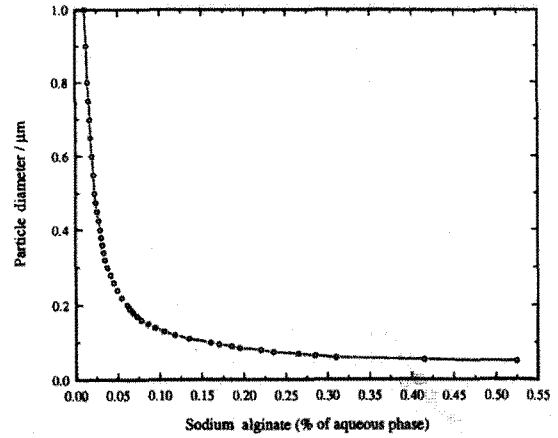


그림 9. Fractional creaming에 의한 universal calibration curve.

이 방법은 1930년대에 개발되었던 이후 고가의 장비가 필요하지 않으며 분석방법이 간편하며 비교적 정확성이 우수한 장점으로 인하여 산업적으로 오랫동안 사용되어져 왔다.²⁰ 이 방법은 대략 10 wt%의 고형분을 갖는 고분자 라텍스 용액에 creaming agent로서 sodium alginate를 정량하여 첨가하여 creaming을 유발하는 sodium alginate의 투입량에 의해 입도가 결정된다. 이를 위해서는 sodium alginate 함량 대비 라텍스 입자크기의 만능 검정 곡선(universal calibration curve, 그림 9)이 사용된다. 분석하고자 하는 라텍스 용액에 sodium alginate를 투입하고 24~48 시간이 지난 후에 creaming이 되었을 경우 입도를 얻을 수 있다. 또는 투입된 sodium alginate양에 따라 creaming되는 입자크기가 결정되므로 입자크기분포도 역시 측정이 가능하다.

이 방법은 매우 간단하지만 의외로 다양한 고분자 입자들에 그 효용성이 입증되어 왔으며 재현성도 우수한 것으로 알려져 있다. 이 방법의 장단점은 다음과 같다.

장점:

- (a) 특별한 장치가 필요 없음
- (b) 만능검정곡선이 고분자 입자의 종류와 무관하게 적용가능
- (c) 매우 유연하여 필름형성이 빨리 일어나거나 전자현미경으로 관찰 불가능한 시료도 분석 가능
- (d) 응집된 큰 입자의 크기 및 함량 분석 가능

단점:

- (a) 장시간의 분석시간(24-48시간)
- (b) 많은 양의 샘플이 필요함(50 mL 이상)
- (c) 입자크기가 작을 경우 creaming시 더욱 장시간 소요
- (d) 분석의 정확성을 위하여 타분석법을 통한 검증이 필요

4.2 암시야현미경(Dark Field Microscopy)²¹

이 분석법은 널리 사용되는 광학현미경에 대물렌즈(objective lens)의 개구수(numerical aperture)와 카다이오이드 집광기(cardioids condenser)가 장착된 형태이다(그림 10). 이 분석법은 통상적으로 0.05~0.8 μm 사이의 입도를 지닌 입자를 측정하는데 유용하다.

이 분석법은 광산란 중 Mie theory에 기반하고 있으며, 유리슬라이드 위에 샘플을 놓고 개개 입자로부터 산란된 빛의 강도를 측정하여 암시야조명(dark field illumination) 상태에 측정된 물체를 표시한다. 이 방법에 의하여 측정된 사진을 이용하여 image analyzer를 통해 평균 입경 및 분포도의 계산이 가능하며, 이미지를 통해서 응집된 입자가 존재하는지 쉽게 판별할 수 있다. 또한 시간에 따른 지속적인 관찰로

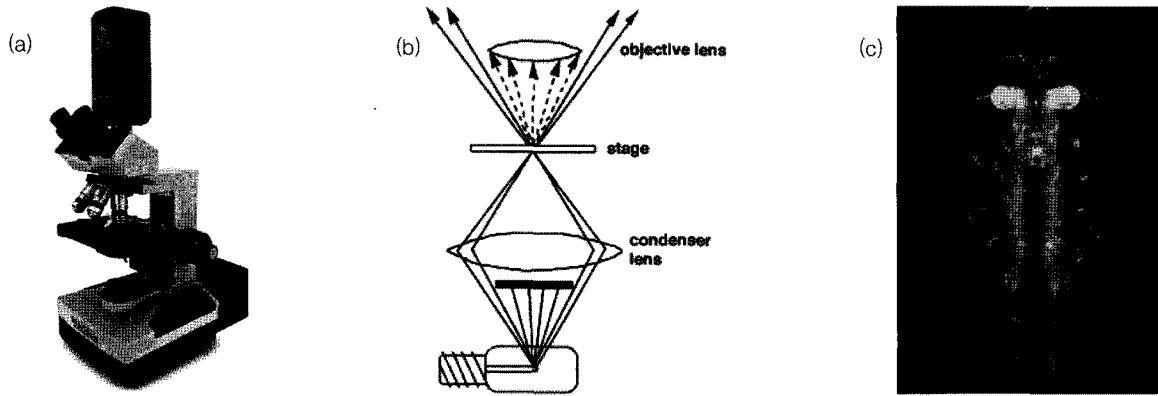


그림 10. (a) Dark field microscopy, (b) 내부 구조, (c) 분석 예.

인하여 시간에 의한 입자의 응집과 같은 거동을 판단하는데 유용하게 사용될 수 있다. 이 방법의 장단점은 다음과 같다.

장점:

- (a) 입자 분포도를 쉽게 판별할 수 있음
- (b) 거대입자의 존재 유무 및 응집 여부 판별이 용이
- (c) 시간에 따른 라텍스의 물성 변화 관찰 용이

단점:

- (a) 먼지에 민감하며, 특히 슬라이드 글라스 위에 존재하는 이물질에 의한 분석 오류 가능성 있음

4.3 Flow Ultramicroscope

이 분석법은 광학현미경에 $1 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ 정도의 저농도로 희석된 샘플을 flow cell를 통하여 일정한 유량으로 흘려주며 입자가 채널을 통과시에 발생하는 레이저의 반사를 통하여 직접적으로 입자 크기에 대한 정보를 얻을 수 있는 장치이다.²² 이 방법은 calibration이 필요 없이 즉시 분석이 가능하기 때문에 편리하다는 장점이 있다. 샘플 튜브의 중심에 있는 기지의 면적에 반사되는 레이저 반사를 계산하여, 정해진 유속과 농도를 이용하여 부피 평균 입도를 다음 식에 의하여 계산할 수 있다.

$$d_v = \left(\frac{kQc}{N} \right)^{1/3}$$

여기서 k 는 $\frac{12L^2}{\pi^2 R^2}$ 에 의해 결정되는 기기상수이다. Q 는 유속이며, c 는 샘플 농도, N 은 단위시간당 흘러가는 입자 수이다. 위 식을 이용하여 약 200~300개의 입자를 관찰하면 신뢰성 있는 결과를 얻을 수 있다. 이 방법의 장단점은 다음과 같다.

장점:

- (a) 직경 0.05 μm 이상의 입자 분석 가능
- (b) 단시간에 분석 가능
- (c) 매우 정확하며 재현성 우수
- (d) Calibration이 불필요
- (e) 입도 계산이 단순함

단점:

- (a) 기기의 청결상태가 결과에 상당한 영향을 미침
- (b) 희석용액에서만 사용 가능
- (c) 샘플의 농도를 알고 있어야 함
- (d) 입자 응집에 의해 결과가 매우 민감하게 변화함

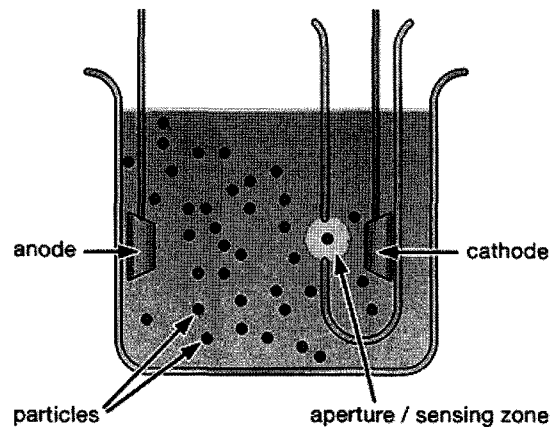


그림 11. Electrozone sensing 기기의 모식도.²⁴

4.4 Electrozone Sensing

Electrozone sensing법은 입도 분석법 중 가장 널리 사용되는 대표적인 방법의 하나이다. 이 분석법은 상대적으로 저가의 장비를 필요로 하며 분석이 간편한 장점을 갖고 있다. 이 분석법을 이용한 다양한 기기가 사용되어 왔으며 대표적인 기기로는 Coulter Model A, Model B, Model TA, Coulter Mastersizer, Particle Data Elzone 등이 있다. 분석을 위하여 고분자 입자는 전기를 통할 수 있는 전해질 용액에 저농도로 희석되어야 한다. 그림 11에 보인 구조에서, 양극과 음극을 연결하는 채널인 aperture 혹은 sensing zone을 입자가 지날 때, 입자의 hydrodynamic volume의 차이에 의한 저항(impedance)의 변화를 유발한다. 이 저항의 변화는 입자의 크기와 비례하며 저항 변화의 횟수를 측정하여 평균입도 및 분포도를 얻을 수 있다.²³ 측정가능한 입자의 크기는 입자가 통과하는 오리피스의 크기에 의존하며, 통상 오리피스 직경의 2~40% 사이의 직경을 갖는 입자에 적용이 가능하다. 이 원리를 사용하여 측정 가능한 입자의 범위는 0.4 μm ~200 μm 이다. 직경이 0.4 μm 이하의 입자에서는 전기 저항의 편차가 크며, 200 μm 이상의 입자는 분산성을 유지시키기가 어렵기 때문이다.

이 방법의 장단점은 다음과 같다.

장점:

- (a) 소량의 샘플 소요
- (b) 많은 수의 입자($10^4 \sim 10^6$ 개)를 측정하므로 정확도 및 신뢰성 매우 우수
- (c) 사용상의 편리성 및 단시간의 시간

- (d) 입자의 형태에 의한 오류 최소화됨
- (e) 입자의 굴절률과 같은 광학적 성질에 의한 오차 없음

단점:

- (a) Calibration 필요
- (b) 넓은 범위의 입자 측정을 위하여 다수의 오리피스 필요(작은 직경의 오리피스의 경우 막힘 발생 가능)
- (c) 형태가 변형이 될 수 있는 샘플에는 데이터 신뢰성 저하
- (d) 수용액에 분산된 입자에만 사용 가능
- (e) 전기영동의 원리가 적용되므로 중성의 입자에는 적용 불가능

4.5 광산란법(Light Scattering)

광산란은 빛의 산란을 이용하여 고분자 혹은 콜로이드 입자의 분자량, 크기, 모양 등을 분석하는 방법으로, 용액 중에는 용질 브라운 운동에 의하여 굴절률의 변화가 생기며, 입사광은 산란된다. 보통의 현미경으로는 볼 수 없는 미립자라도 Tyndall 현상을 이용하여 빛의 통로 옆 방향에서 관찰하면 반짝이는 점으로서 그 위치를 알 수 있음을 영국의 물리학자인 J. Tyndall에 의해 발견되었다. 빛이 산란되는 정도가 입자가 클수록 심해지는 것을 이용하여 미립자의 크기를 구할 수 있다. 맑은 하늘과 담배연기가 푸르게 보이는 것이나 금 콜로이드 용액이 여러 가지 색으로 나타나는 것도 Tyndall 현상에 의한 산란광의 세기가 파장에 따라 다르기 때문이다. 이 후에 19세기 Rayleigh에 의해 빛의 산란 현상 중 기체의 산란과 같이 파장에 비하여 충분히 작은 반지름의 구 모양의 입자에 의해 일어나서 빛의 파장 변화를 수반하지 않는 산란현상이 보고되었다. 이 Rayleigh 산란에서는 산란광의 세기는 입사광의 산란광의 세기는 입사광의 파장이 짧을수록 강하고, 파장의 4승에 반비례한다. 이러한 원리를 이용하여 산란시키는 물체의 크기를 측정이 가능하다.

입자의 크기에 따른 빛의 산란현상은 **그림 12**에 나타내었다. 만약 (a) 입자가 빛의 파장에 비하여 작으면 입사방향(전방) 및 180°의 후방에서 동일한 정도로 산란됨이 관찰된다. 하지만 (b) 입자가 빛의 파장과 비슷할 정도로 클 경우에는 입자의 다른 부분에서 발생하는 산란되는 빛의 간섭에 의하여 후방에서 산란이 더 크게 관찰된다. 후자의 경우에서

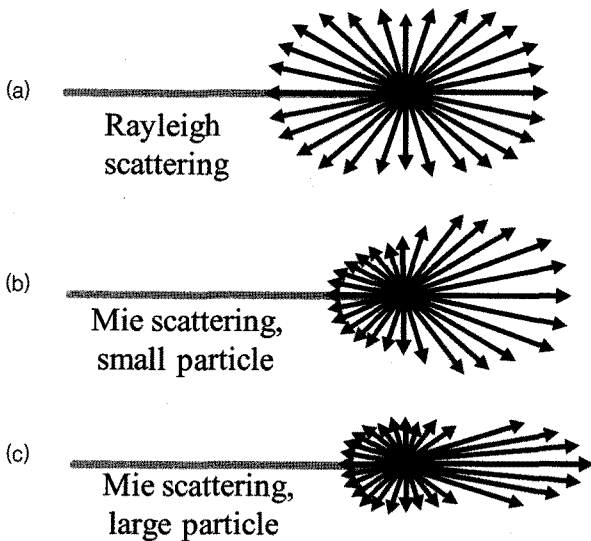


그림 12. 산란체의 크기에 따른 광산란의 패턴: (a) small particles larger than 1/10 the wavelength of light, (b) larger particles with 1/4 the wavelength of light, and (c) much larger particles than the wavelength of light.

는 전방과 후방에서 관찰되는 산란세기의 차이는 입자가 클수록 달라지며 또한 입자의 굴절률에 영향을 받는다. 이러한 원리를 이용한 입도 분석기기가 MicroTrac사 제품이다. 만약 (c) 입자의 크기가 파장보다 훨씬 클 경우에는 관찰각도에 따른 빛의 산란세기가 최대치와 최소치를 보인다. 이 경우에 있어 만약 입사광의 파장이 다르면 관찰되는 다른 위치에서 최대 산란강도와 최소 산란강도가 관찰되며 이는 관찰지점에서 색의 변화로 나타난다. 이것이 고차원 Tyndall spectrum이다.

고전적 광산란(classical light scattering)은 탄성(elastic) 광산란 또는 정적(static) 광산란이라고도 불리며 이 방법은 산란각도에 따른 산란된 빛의 강도를 산란물질의 농도, 온도 등의 함수로 측정하여 산란물질의 분자량, 크기 및 모양과 열역학적 성질을 측정하는데 이용된다.²⁵ 이를 이용한 입도 분석법에는 turbidity, dissymmetry, high order Tyndall spectra, maximum-minimum forward angle ratio법 등이 있으며 이들은 Lorenz-Mie 이론에 근거하고 있다. 참고로 입자 크기와 입사광의 파장에 따라 다음의 이론이 이용된다.

- Case I: 입자 크기 << 입사광 파장 → Rayleigh scattering
- Case II: 입자크기 ≈ 입사광 파장 → Lorenz-Mie theory
- Case III: 입자크기 >> 입사광 파장 → Fraunhofer Diffraction

산란된 빛의 평균강도를 이용하는 정적 광산란과 달리, 동적 광산란(dynamic light scattering)은 준탄성 광산란(quasi-elastic light scattering) 또는 광양자상관 분광법(photon correlation spectroscopy)라고 불리우며, 빛을 산란시키는 산란원들의 Brown 거동에 의한 산란광의 시간 및 주파수 변화를 산란광의 Doppler broadening을 이용하여 입자들의 확산계수나 이완시간(relaxation time) 등을 측정하여 산란원의 수, 크기, 형태 및 전하 등을 측정할 수 있다.²⁶ 입자의 운동은 입자간의 상대적인 위상변화를 야기하고, 이러한 위상변화의 결과로 빛의 간섭현상이 시간에 따라 변화하므로 산란광의 세기가 시간에 따라 변화하게 된다. 즉, 산란광 세기의 시간에 따른 변화를 추적하여 입자 크기의 관계를 적당한 모델을 사용하여 분자량을 알 수 있고 더 나아가 분자량 분포도까지 측정 가능하다. 산란광 세기의 변화 또는 요동(fluctuation)이 입자의 운동에 관한 중요한 정보임을 알 수 있는데, 요동에 필요한 시간은 입자의 동역학에 의해 결정된다. 입자의 운동을 이해하는데 중요한 상수인 병진 확산계수(translational diffusion coefficient) D 는, 입자가 구형일 때 Stokes-Einstein 관계식에 의해서 다음 식으로 표시된다:

$$D = \frac{k_B T}{\pi \eta \gamma} \tag{1}$$

여기서, k_B 는 Boltzman 상수, T 는 온도, γ 는 입자의 반경, η 는 용매의 점도를 나타낸다. 입자가 클수록 확산계수는 작으므로 산란광의 요동은 입자가 클수록 느리게 나타난다(**그림 13**).

산란광의 요동을 분석하기 위해서는 최근에는 주로 상관분석기(correlator)를 사용한다. 상관(correlation)방식에 대한 수학적 표현방법은 옛날부터 잘 알려져 있었으나 하드웨어상 빠른 수치능력이 있는 계산기가 필요했기 때문에 상대적으로 늦게 개발되었다. 오늘날, 좋은 컴퓨터의 개발에 힘입어 새롭게 각광을 받는 기법으로 알려져 있다. 현재 사용되고 있는 상품화된 준탄성 광산란 기기는 거의 대부분 상관

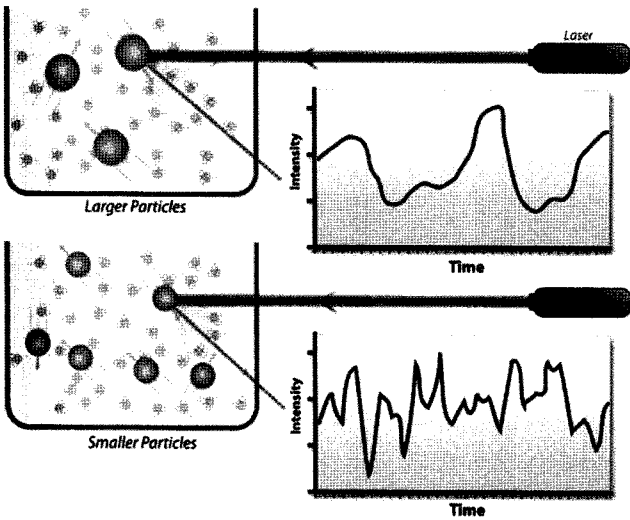


그림 13. 입도에 따른 동적광산란 현상 모식도: (위) 큰 입자, (밑) 작은 입자.

분석기를 이용한 방법을 사용하고 있다.

신호 $P(t)$ 에 대한 산란광의 자기상관함수 $G(\tau)$ (autocorrelation function)는 식 (3)와 같이 정의된다.

$$G(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T I(t)I(t+\tau) dt \quad (2)$$

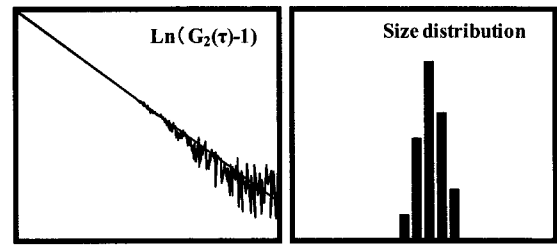
여기서, $I(t)$ 와 $I(t+\tau)$ 는 각각 시간 t , $t+\tau$ 에서의 산란광의 세기의 시간에 대한 평균을 나타낸다. 즉, 천천히 변화하는 신호의 경우 그 이전 상태를 많이 유지할 수 있기 때문에 빨리 변화하는 신호보다 자기상관함수는 상대적으로 큰 값을 가질 것이라는 것을 알 수 있다. 자기상관함수 $G(\tau)$ 는 디지털 방식에 의해 쉽게 계산될 수 있고 $G(\tau)$ 는 Wiener-Khintchine 이론에 의해 파워스펙트럼과 푸리에변환(fourier transformation) 관계가 있다. 그러므로 각각의 방법에서 얻는 정보는 결국 같다는 것을 의미한다. 자기상관함수 $G(\tau)$ 는 입자들의 크기가 균일한 경우 지수함수 형태로 감소하며 식 (3)과 같이 표시됨을 보여줄 수 있다.

$$G(\tau) = 1 + \exp(-2Dq^2\tau) \quad (3)$$

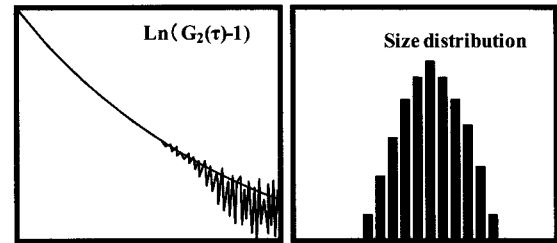
여기서 D 는 병진확산계수이며 q 는 탄성 광산란에서와 같은 의미를 가지는 산란 벡터의 크기로 산란각도의 함수이다. 그러므로 크기가 작은 입자들에 의한 산란광의 자기상관함수는 크기가 큰 입자들의 경우보다 빨리 감소하게 되고 이 함수에서 확산계수를 알 수 있고 적당한 모델로부터 입자의 크기를 계산할 수 있게 된다. 입자의 크기가 균일하지 않을 때에는 식 (4)과 같이 자기상관 함수의 합으로 나타나며 data fitting에 의하여 평균 크기 뿐만 아니라 입자크기의 분포도도 알아낼 수 있다.

$$G(\tau) = 1 + \sum_i \exp(-2Dq^2\tau) = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle \quad (4)$$

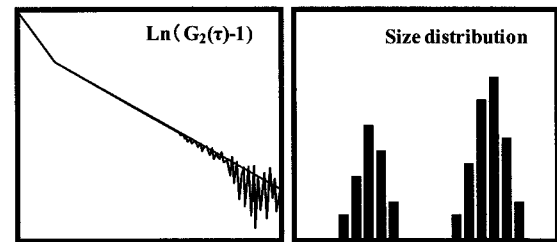
입도분포 해석은 자기상관함수 감소의 기울기 성분을 구하기 때문에, 상관함수의 형태가 직선인지 곡선인지에 따라 서로 다른 입도 분포가 얻어진다. 그림 14에서 보인 바와 같이, 자기상관 함수가 직선인 경우에는 샤프한 단일분포가 얻어지고, 완만한 곡선인 경우는 넓은 단



(a)



(b)



(c)

그림 14. 입자크기/분산도에 의한 자기상관함수의 감쇄 패턴: (a) 균일한 단분산, (b) 분포도가 큰 단분산, (c) 다중 분산(multimodal).

일분포가 얻어지며, 상관함수가 서로 다른 두개의 기울기를 지닌 선일 경우에는 다성분 피크가 얻어진다. 광산란법에 의한 입도 측정법의 장 단점은 다음과 같다.

장점:

- (a) 짧은 분석시간
- (b) 넓은 입도 분석 범위(0.003~5 μm)
- (c) 소량의 샘플 소요
- (d) 기기 calibration 필요 없음
- (e) 분산안정성 측정 가능
- (f) 고정밀도
- (g) 입도크기 분포도 측정 가능

단점:

- (a) 유사한 다성분 분포(multimodal distribution) 분석 어려움
- (b) 구형의 입자에 적용
- (c) 확산계수와 입자 형태의 상관관계 고려해야 함
- (d) 고가의 장비

4.6 Sedimentation

이 방법은 중력이나 원심분리에 의하여 입자의 크기별 침강속도를 이용하여 입도를 분석하는 방법이다.²⁷ 입도가 3 μm 이상이거나 비중이 큰 입자일 경우에는 Andreason 피펫 및 Cahn sedimentation balance을 이용하여 간단히 측정할 수 있다. 침강법은 아래의 기본적으로 Stoke's law에 근거하고 있다.

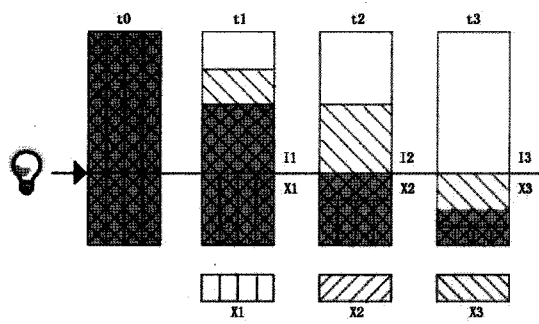
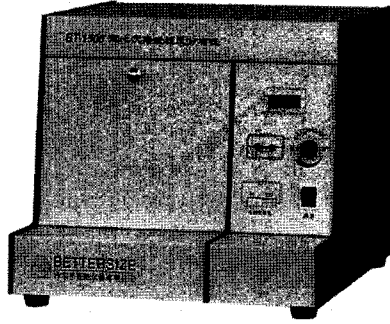


그림 15. Disk centrifuge 시스템(왼쪽) 및 분석 원리(오른쪽).

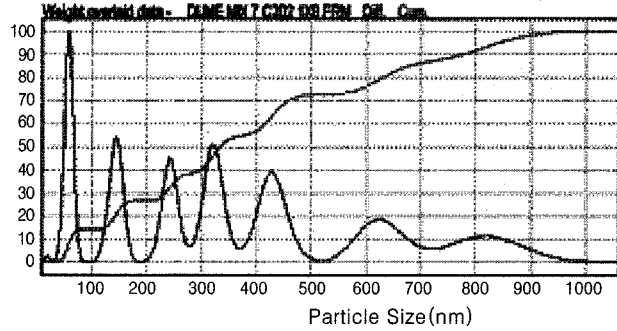
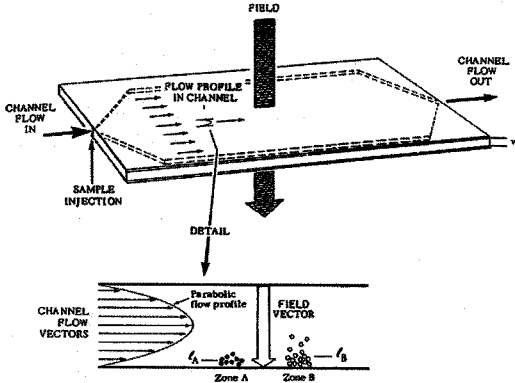


그림 16. Hydrodynamic chromatography 분석 원리(왼쪽) 및 universal calibration curve (오른쪽).

$$d = KV^{1/2} \quad (5)$$

여기서, V 는 평형 침강 속도이며, $K = (18\eta / \rho - \rho_0)g$ ^{1/2}, η 는 분산매의 점도, ρ 는 입자의 밀도, ρ_0 는 분산매의 밀도이며, g 는 중력가속도이다. 입자의 크기가 3 μm 이하일 때에는 침강속도를 가속화시키기 위하여 원심분리를 이용할 수 있으며, 다양한 기기가 개발되어 있다. 그 중 disk centrifuge 시스템은 침강과 원심분리를 동시에 사용한다(그림 15).

Disk centrifuge 시스템에서는 샘플을 디스크에 주입한 후 고속으로 디스크를 회전시키면 원심력에 의하여 디스크 가장 자리로 입자들이 침강하게 된다. 이 때 레이저를 통하여 빛의 투과도를 측정하여 소요 시간과 입도의 관계를 다음 식을 통하여 구할 수 있다.

$$t = \frac{k\eta \ln(r_d/r_i)}{\Omega^2 \Delta\rho d^2} \quad (6)$$

여기서, d : 입자크기, t : 디텍터까지 입자의 이동 시간, Ω : 회전속도(rpm), $\Delta\rho$: 입자와 분산매의 밀도차, k : 기기상수, r_d : 초기 디스크 반지름에서 입자의 이동 거리, r_i : 스피너유체(spin fluid)의 표면에서 디텍터(r_d)까지의 거리이다. 이 방법에 의한 입도 측정법의 장단점은 다음과 같다.

장점:

- (a) 넓은 입도 분석 범위(0.01~30 μm)
- (b) 원심분리가 가능한 모든 입자에 적용 가능
- (c) 0.05~0.5% 농도의 소량 샘플 소요(0.5~1.0 mL)
- (d) 입도크기 분포도 측정 가능

단점:

- (a) 입자 응집에 민감함
- (b) Spin 유체 선정의 어려움

(c) 작은 입자의 경우 장시간 소요

4.7 Hydrodynamic Chromatography (HDC)

Hydrodynamic chromatography는 기본적으로 입자를 크기별로 분리할 수 있는 기기이다.²⁸ 분석원리는 기본적으로 GPC(gel permeation chromatography)와 유사하여, 다공성 또는 비다공성 물질이 충전된 캐필러리 칼럼을 통해서 입자별 통과 시간을 측정한다(그림 16). GPC에서와 마찬가지로 크기를 정확히 알고 있는 단분산 입자를 크기별로 통과시켜 소요되는 시간을 측정하여 universal calibration을 수행한 후, 측정 샘플을 주입하여 소요시간을 측정하여 입도를 측정할 수 있다.

이 방법에 의한 입도 측정법의 장단점은 다음과 같다.

장점:

- (a) 빠른 분석 시간
- (b) 소량의 샘플 소요
- (c) 화학조성에 상관없음
- (d) 입도크기 분포도 측정 가능

단점:

- (a) 칼럼 막힘 가능성
- (b) Calibration 필요
- (c) 측정 전 응집체 및 과도하게 큰 입자 제거 필요

이상 고분자 입도 및 분포도를 측정할 수 있는 주요 분석법을 소개하였으며, 상기의 내용을 요약하면 다음 표 3과 같다. 이는, 연구자의 목적에 맞는 기기를 선택하는데 있어 가이드라인이 될 것이다.

5. 결론

아쉽게도 현재까지도 측정을 원하는 모든 데이터를 제공하는 만능의

표 3. 다양한 입도 분석법 및 특징

Method	Range(mm)	Property required	Property measured	Measure time	Limitations
Sieves	>10	None	d_m	15~45 min	< 10 mm
Optical	0.05~500	None or n_d	d_b , Shape	min-h	1 Relative to diameter
Dark field microscopy	0.05~0.5	Particle n_d	d_h	5 min	Same as LS(Mie theory)
Micropore filters	0.01~100	None	d_h	30 min	(None)
Fractional creaming	0.05~1.0	Accurate conc.	d_h	24 h (lapse)	Large sample
Flow ultra microscope	0.05~1.0	Accurate conc.	d_v	2~30	Same as LS
Turbidity	0.05~60	Conc. n_d	d_{ls} , d_w	30 min	Beer's law 1 dep. of diameter
Electrozone	0.4~1200	None	N , d_v	< 2 min	Orifice size limits range
TEM/SEM	0.001~10	Particle n_d	d_m , Shape	Several hours	Requires image analysis. Soft particles
DLS	0.001~5	Particle $n_d \eta_s$	d_s , d_w , d_h	2~5 min	Large particle interference (Mie theory)
Sedimentation	0.1~300	ρ_o , ρ_s	d_s , d_w , ESD	Min-h	Density difference, low range. X-ray asorptivity
Disc centrifuge	0.01~500	ρ_o , ρ_s	ESD/ d_w , d_m , d_h	Min-h	Density difference. Very broad range
HC packed columns	0.03~1.5	P_s	d_o , d_h	2~10 min	Column plugging
Capillary tube	0.015~1.1	None	d_o , d_h	1~2 min	Narrow range
Sedimentation FFF	0.05~80	ρ_o	d_o , d_v	2~10 min	Low range channel dimensions
Flow FF	0.005~80	ρ_o	d_o , d_v , d_s	1~10 min	Hydrodynamic complications. High range
Liquid exclusion	0.03~1.5	None	d_o , d_h	10~15 min	Upper range

입도분석기는 없는 실정이며, 또한 이러한 기기가 조만간에 상용화될 것 같지 않다. 또한 최근 수십 년간, 앞에서 설명한 분석원리 이외에 새로운 분석 이론도 소개되지 않고 있다. 하지만 이는 더욱 정밀한 기기가 개발되지 않을 것이라는 말은 아니다. 예를 들면, 최근에는 더욱 정확한 입도 분석을 보다 넓은 범위에서 분석하기 위하여 다수의 레이저를 소스와 디텍터로 사용하는 multiple light scattering이나 tri-laser system이 개발되고 있다. 또한 입도 분석 이외에 입자의 구형도를 측정할 수 있는 장비가 개발되었고, 입자의 분산매 내에서의 응집, 크리밍, 침강과 같은 안정성 여부를 판별할 수 있는 기기가 비교적 최근에 개발되어져 있다. 또한 케첩과 같은 매우 고농도의 샘플을 희석하지 않고 직접 분석할 수 있는 장비, CNT와 같은 검거나 불투명하여 광산란법을 사용하기 어려운 샘플을 측정할 수 있는 기기가 현재 개발 중에 있다. 하지만 현재 상태에서는 앞서 소개한 분석기기들을 사용하여야 하며, 기기를 사용함에 있어 각 분석법의 원리를 숙지하여야 정확한 분석이 가능하다. 따라서 본 원고가 고분자 뿐만 아니라 무기물의 입도 분석을 수행하는 연구자들에게 도움이 되기를 바란다.

참고문헌

1. C. Orr, Jr. and J. M. Dallavalle, *Fine Particle Measurement*, Macmillan, New York, 1959.
2. T. Allen, *Particle Size Measurement*, Chapman and Hall, London, 4th ed., 1990.
3. N. Staney-Wood and T. Allen, *Particle Size Analysis 1981*, Wiley, New York, 1983.
4. M. J. Groves, Editor, *Particle Size Analysis*, Heyden, London, 1978.
5. B. E. Dahneke, Editor, *Measurement of Suspended Particles by Quasi Elastic Light Scattering*, Wiley-Interscience, New York, 1983.
6. H. G. Barth, *Modern Methods of Particle Size Analysis*, Wiley, New York, 1984.
7. T. Provder, Editor, *Particle Size Distribution Assessment & Characterization*, ACS Symp. Ser., 1987.
8. B. Chu, *Laser Light Scattering*, Academic Press, New York, 1991.

9. W. Brown, *Dyanamic Light Scattering*, Clarendon, Oxford, 1993.
10. P. A. Lovell and M. S. El-Aasser, Editors, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, Wiley, West Succex, 1997.
11. D. Urban and K. Takamura, Editors, *Polymer Dispersions and Their Industrial Applications*, Wiley, Weinheim, 2002.
12. P. Baum, J. Engelmann, *Nachrichten aus der Chemie*, **49/3**, 368f (2001).
13. M. J. Percy, J. I. Amalvy, C. Barther, S. P. Armes, S. J. Greaves, J. F. Watts, and H. Wiese, *J. Mater. Chem.*, **12**, 697 (2002).
14. R. C. Hayward, D. A. Saville, and I. A. Aksay, *Nature*, **404**, 57 (2000).
15. M. Okubo, Editor, *Polymer Particles*, Springer, Berlin, 2003.
16. R. G. Gilbert, *Emulsion Polymerization : A Mechanistic Approach*, Academic Press, London, 1995.
17. I. Piirma, *Emulsion Polymerization*, Academic Press, New York, 1982.
18. K. E. J. Barrett, *Dispersion Polymerization in Organic Media*, Wiley, London, 1974.
19. S. Xu, Z. Nie, M. Seo, P. Lewis, E. Kumacheva, H. A. Stone, P. Garstecki, D. B. Weibel, I. Gitlin, and G. M. Whitesides, *Angew. Chem.*, **117**, 734 (2005).
20. J. McGavack, *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 1509 (1939).
21. J. A. Davidson and H. S. Haller, *J. Coll. Int. Sci.*, **47**, 459 (1974).
22. J. A. Davidson, E. A. Collins, and H. S. Haller, *J. Polym. Sci., Part C*, **35**, 235 (1971).
23. R. W. Lines, *Particle Size Analysis*, N. G. Stanley-Wood and R. W. Lines, Editors, Royal Society of Chemistry Publication London, No. 102, pp 350-373, 1992.
24. http://www.malvern.com/LabEng/technology/laser_diffraction/electrozone_sensing.htm
25. H. G. Van der Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Chapman & Hall, London, 1957.
26. P. Pecora, Editor, *Dynamic Light Scattering: Application of Photon Correlation Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1985.
27. H. G. Mueller, *Colloid Polym. Sci.*, **267**, 113 (1989).
28. J. C. Giddings, *Dynamics in Chromatography*, Marcel Dekker, New York, 1965.