

# 입자 크기 분석 원리 및 연구 동향

조금실 · 신진섭 · 김종현

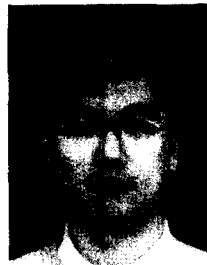
## 1. 서론

입자의 크기 및 분산도에 관한 지식은 예말전 뿐만 아니라 aerosol, dispersion, suspension을 포함하는 미립자 계에서 중요한 정보이다. 특히 유화 중합에 있어서 입자의 크기 및 분산도의 정확한 측정은 중합 속도론(입자의 생성, 성장 및 응집)을 다루는데 필수적이며,<sup>1,2</sup> 입자의 크기 및 분산도는 hiding power, tinting strength 등 최종 물질의 물리·화학·기계적 성질 결정에 있어서 중요한 변수로 작용한다. 합성 공정에서도 입자의 크기 및 분산도는 콜로이드의 점도에 많은 영향을 미쳐서 공정의 안정성을 좌우하기도 한다.<sup>3,4</sup> 최근 환경적인 규제로 인해 기존의 유기 용매 사용이 제한되고 수분산 형태의 라텍스로 대체됨에 따라 유화중합을 통해 제조된 고분자의 상업적 관심이 증대되어지고 있어서,

입자의 크기 분산도를 포함한 입자의 특성 분석법 개선이 더욱 필요한 실정이다.<sup>5</sup> 유화중합 등을 통해 얻어지는 라텍스 입자는 1 마이크로 이하(주로 100~500 nm)의 크기를 가지고 있어, 광학현미경 등을 이용해서 직접적으로 입자를 관찰하는 것은 불가능하므로, 간편하면서도 효율적인 입자크기 분석법 개발이 필요하게 되었다. 표 1에 입자 크기 분석



**조금실**  
2000 중앙대학교 화학공학과 (공학사)  
2002~ 연세대학교 화학공학과  
현재 석사 과정



**신진섭**  
1998 연세대학교 화학공학과 (공학사)  
2000 연세대학교 화학공학과  
(공학석사)  
2000~ 연세대학교 화학공학과 박사과정  
현재



**김종현**  
1978 연세대학교 화학공학과 (공학사)  
1982 연세대학교 화학공학과  
(공학석사)  
1986 Lehigh University 화학공학과  
(공학박사)  
1986~ Emulsion Polymer Institute  
1987 선임연구원  
1978~ Morton Thiokol Inc. 선임연구원  
1989  
1989~ Morton International 책임연구원  
1991  
1991~ 연세대학교 화학공학과  
현재 조교수, 부교수, 교수

### Measurement of Particle Size and Particle Size Distribution

연세대학교 화학공학과 기능성초미립자공정연구실 (Keum-Shil Cho, Jin-Sup Shin, and Jung-Hyun Kim, Nanosphere Process & Technology Laboratory, Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea) e-mail: enoma00@hotmail.com

**표 1.** Applications of Particle Sizing Technology

Uses of Particle Size Analysis	Applications in Area
Combustion	Size and velocity measurements
Sprays	Characterization and descriptions of nozzles
Medicine/Pharmaceuticals	Control of manufacturing processes
Paints	Control of pigment size distribution
Metallic powders	Control of manufacturing processes
Agriculture	Control of pesticide application
Pollution control	Monitoring and analysis of emissions
Foods and consumer products	Control of taste and texture

과정이 필수적인 분야와 주요 응용 범위를 나타내었다. 지난 20년간 입자의 크기 및 분산도 분석법은 꾸준히 연구되어, 편리한 사용, 짧은 분석 시간, 저렴한 비용, 신뢰성 있는 결과를 얻을 수 있는 방향으로 개선되어 왔다. 다양한 특성을 지니고 있는 시료를 분석하기 위해서는 시료에 알맞은 적절한 입자 크기 분석법이 필요하다. Provder는 1980년대 중반부터 현재까지 입자의 크기 분석의 특성과 기능에 관한 논문을 발표하여, 시장에 쏟아지고 있는 수많은 장비들 중에서 적절한 분석 장치를 선택할 수 있는 가이드를 제시하고 있다.<sup>6,7</sup>

그 밖에 단분산성, 다분산성 특성의 라텍스의 입자 크기 분포 측정에 다양한 상업적 장비를 이용하여 서로 다른 특성을 가진 시료에 대해 나타난 결과를 통해 적절한 분석 장비 선택에 도움을 줄 수 있는 정보를 제공하고 있는 논문들이 있다.<sup>8</sup> Aires와 Figueiredo은 세 가지의 상업적인 광산란 (light scattering) 방식 장비 (Malvern 사의 Autosizer, Coulter N4와 Coulter LS130)를 이용하였으나, 크기 비율과 부피 비가 다른 bimodal 입자의 정확한 분포도를 측정하는데 실패했다는 결과를 발표하였다.<sup>9</sup> Elizalde와 Leiza는 다양한 크기의 표준 입자를 혼합 비율을 달리하여 4가지 측정법-CHDF (capillary hydrodynamic fractionation), DCP (disk centrifuge photosedimentometry), DLS (dynamic light scattering), TEM (transmission electron microscopy, 투과 전자 현미경법)-에 따른 결과를 비교하고 입자 크기 분산 특성에 따른 가장 효과적인 분석법에 대한 정보를 기술하였다.<sup>10</sup> Koehler와 Provder는 PMMA를 분석하는데 6가지의 장비-DCP, SdFFF (sedimentation field flow fractionation), HDC (hydrodynamic chromatography), QELS (quasi-elastic light scattering), turbidimetry, TEM-를 사용하여, 결과적으로 광산란 방식을 통해서 입자의

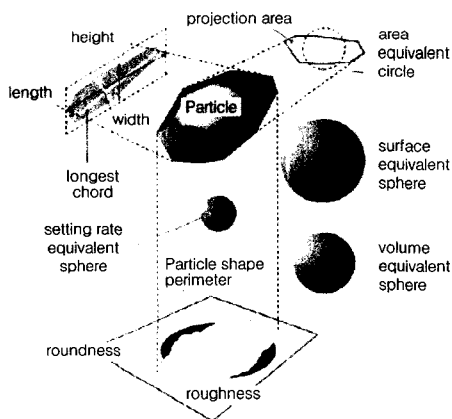
크기가 가장 큰 값을 얻었고, TEM을 통해서 가장 작은 값을 얻을 수 있었다고 기술하고 있다.<sup>11</sup> Lange는 여러 분석 장비 중 평균 입자 크기는 turbidimetry를 통해 가장 신뢰할 수 있는 값을 얻었고, 입자 크기 분산도 값은 ultracentrifugation과 DCP, 전자현미경 방식이 가장 효과적인 방식이라고 기술하고 있다.<sup>12</sup> Lee는 단분산성, 다분산성 아크릴계 라텍스 입자를 분석하였는데, 각각 FFF는 평균 입자 크기와 분산도를 얻는 경우, PCS (photon correlation spectroscopy)는 크기가 작고 단분산성 입자인 경우에 정확한 결과를 얻으며 큰 입자나 다분산성의 경우에는 산란각을 다양하게 변화시켜야만 이상적인 값에 가까운 결과를 얻을 수 있다고 기술하고 있다.<sup>13</sup> 앞에서 언급한 바와 같이, 많은 논문들이 발표되었음에도 불구하고 여전히 보편적인 입자 크기 측정 및 입자 크기 분포 측정법이 없는 것이 현실이다. 본문에서는 일반적으로 사용되어지고 있는 입도크기 및 분포도 분석 장치의 원리와 이들을 이용해 입도 크기 및 분포도를 분석한 예를 통해서 입자의 종류에 따른 장치들의 장단점을 논하고자 한다.

## 2. 평균 입자 크기 및 입자 크기 분산도

적절한 분석법의 선택은 실제 값에서의 오차를 줄이는데 중요한 요소이다. 다양한 입자 크기 측정법에 따른 결과는 적용 범위, 적용 시료의 상태 (회석 매질, 초음파 분산 처리 여부)에 많은 영향을 미치며 결과적으로 입자 크기 분산도에서 큰 차이를 나타낸다. 분석하고자 하는 시료를 준비함에 있어서도 시료가 어떠한 매질에 분산되어 있는지 혹은 초음파 분산 과정을 거쳤는지에 따라 입자 크기 측정 결과가 달리 나올 수 있다. 그 중에서도 특히 입자의 형태에 대한 고려가 무엇보다 중요한 요소가 될 수 있다. 모든 입자들이 구형을 나타낸다면 고분자 물질의 물리적 차원을 나타냄에 있어 고려되어야 할 요소는 단지 지름에 관한 정보뿐일 것이다. 하지만 실제로 입자들은 응집되어 불규칙적인 구형을 나타낼 때도 있다. 예를 들어, 세로로 긴 막대와 같은 형태라면 물질의 물리적인 차원을 설명함에 있어 적어도 두 개 (지름과 길이) 이상의 정보가 필요하게 된다.<sup>14,15</sup> 더욱이 3차원의 클러스터와 같은 매우 불규칙적인 물질이라면 더 많은 정보가 요구되게 된다. 따라서 대부분의 분석법들이 ESD (equivalent spherical

diameter)를 입자의 지름으로 사용한다. **그림 1**에 ESD의 다양한 정의에 대해 나타내었다. 모든 입자의 크기가 동일하다면 수학적으로 평균의 의미는 고려될 필요가 없을 것이다. 하지만 실제의 경우는 그렇지 않으므로 어떠한 시스템에 있어서 우세한 크기 경향을 나타내기 위해 평균이라는 개념을 사용한다. 입자의 평균 크기를 정의함에 있어 대표적으로  $D_n$  (수 평균 지름, number-average diameter),  $D_s$  (표면적 평균 지름, surface-average diameter),  $D_w$  (무게 평균 지름, weight-average diameter),  $D_v$  (부피 평균 지름, volume-average diameter) 값이 사용된다.  $D_n$ 은 대부분의 측정법에 있어서 적용되어 분산도 값을 생산하므로 표준 편차 값을 계산할 수 있고,  $D_s$ 는 구형 입자의 경우에 유용하므로 주로 라텍스 시스템에서 적절하다. 그리고  $D_w$ 는 광산란 방식을 통해서 얻어지는 무게 평균값을 나타낸다.<sup>16-18</sup>

입자 크기 측정에 있어 중요한 문제는, 시간과 비용을 고려하여 국소적인 샘플의 정보를 통해 전체를 대표할 수 있는 정보를 얻는 것이다. 이 경우 입자의 크기가 균일하다면 크게 문제될 것이 없으나 크기의 분포가 다양하다면 평균 입자의 크기 외에 크기 분산도에 관한 정보가 필요하게 된다. 분산도는 형태와 분포 폭에 따라 크게 normal, narrow, broad, skewed, bimodal, multimodal로 구분될 수 있다. 일반적으로 분포 폭이 넓은 (broad) 경우 응집된 큰 입자들은 DCP에서는 흐름을 방해하고, CHDF에서는 모세관을 막히게 하는 원인이 되고, 광산란 방식에서는 좀더 작은 산란각을 요구하게 된다. 반면에 분포 폭의 한끝에 있는 작은 입자들의 경우, 해상도



**그림 1.** Equivalent diameter and particle shape.

(resolution)의 문제가 있으며, 광산란 방식인 경우 큰 입자에 의한 간섭 현상에 관련이 있다. 정확한 결과를 얻기 위해서는 한 가지 분석 기술에만 의존해서는 안 된다. 최근에는 복합형 소스 및 탐지기를 적용하여 다양한 방식을 도입한 장비들이 선보이고 있다 (**표 2**).<sup>19-21</sup>

### 3. 주요 입자 크기 분석 장치

다양한 입자 크기 분석 장치가 상업적으로 생산되고 사용되어지고 있지만 이들은 단지 세 네 개의 기본 원리가 적용되어 작동되고 있다.

입도 분석 장치는 분석 원리에 따라 다음과 같이 크게 세 분류로 나눌 수 있다. 첫째, 현미경법 (microscopy)으로 광학 현미경법 (optical microscopy), 투

**표 2.** Definition of Particle Diameter Averages

Average Diameter	Symbol	Number Basis	Weight Basis
Number average	$D_n$	$\frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i}$	$\frac{\sum \left( \frac{w_i}{D_i^3} \right)}{\sum \left( \frac{w_i}{D_i^3} \right)}$
Weight average	$D_w$	$\frac{\sum n_i D_i^4}{\sum n_i D_i^3}$	$\frac{\sum n_i D_i}{\sum w_i}$
Harmonic average	$D_h$	$\left( \frac{\sum n_i}{\sum \left( \frac{n_i}{D_i} \right)} \right)^{-1}$	$\left( \frac{\sum \left( \frac{w_i}{D_i^3} \right)}{\sum \left( \frac{w_i}{D_i^3} \right)} \right)^{-1}$
Geometric averages	$D_g$	$\log D_{gm} = \frac{\sum n_i \log D_i}{\sum n_i}$	$\log D_{gm} = \frac{\sum w \log D_i}{\sum w_i}$
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	$D_{LS}$	$\left( \frac{\sum n_i D_i^8 / \sum n_i D_i^6}{\sum n_i} \right)^{1/2}$	$\left( \frac{\sum w_i D_i^5 / \sum w_i D_i^3}{\sum \frac{w_i}{D_i^3} \sum \frac{w_i}{D_i^3}} \right)^{1/2}$
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	$D_v$	$\left( \frac{\sum n_i D_i^3}{\sum n_i} \right)^{1/3}$	$\left( \frac{\sum w_i}{\sum w_i / D_i^3} \right)^{1/3}$

과 전자 현미경법 (TEM), 주사 전자 현미경법 (scanning electron microscopy, SEM) 등을 들 수 있으며, 둘째는 흐름장 특성에 의한 분리 (field fractionation or separation methods), 셋째는 점탄성 광산란법 (quasi-elastic light scattering), photon correlation spectroscopy와 Fraunhofer diffraction, 중성자 산란 (neutron scattering) 등으로 대표되는 광산란법 (light scattering)이다. 마지막으로 최근 기존 측정법들의 한계를 극복하기 위한 기술로 가스 흡착이나 유화제 적정 (soap titration)과 같은 표면적에 영향을 받는 acoustic법 및 복합 광원 및 탐지기를 사용한 광산란 측정법 등이 있다. 다음에서는 앞서 언급한 분류 내에서 고분자 물질의 분석에 가장 많이 쓰이고 있는 대표적인 몇 가지 분석법과 최근 사용이 대두되고 있는 측정법에 대해 기술하겠다.

### 3.1 Microscopy

고분자 물질의 크기 및 morphology 분석에 가장 폭 넓게 쓰이는 분석 방법으로 TEM과 SEM 등이 있으며 시편의 영상, 구조 및 성분에 대한 선택적인 국소 영역의 정보를 얻을 수 있다. SEM은 주사된 전자빔에 의해 분산되거나 상사되는 전자의 양을 탐지하므로 분석 전 표본에 얇은 중금속 막을 씌우는 작업이 필요하다. 이미지는 깊은 초점의 삼차원 영상을 보여주며 주로 시료 표면의 정보를 얻을 수 있다. 반면에 TEM에서 표본은 고진공 상태에 놓이며 투과된 전자빔의 양에 의해 이미지가 표현되므로 표본은 아주 얇아야 한다. 이미지에 영향을 미치는 인자로는 시료의 두께, 밀도 등으로 이들의 차이에 따른 명암상을 나타내며, 대조효과를 뚜렷이 하기 위해서는 중금속 염색 (positive 또는 negative staining)을 이용한다. 입자의 형태를 쉽게 구별하기 위해 백금이나 크롬을 고진공 하에서 sputtering 하는 shadowing 기법을 사용하기도 한다. 응용 분야로는 금속, 세라믹, 고분자 합성체 등의 재료 분야나 생체시료 관찰에 쓰이고 있으며, 현재까지는 가장 정확한 크기 및 입자 크기 분포 값을 얻을 수 있는 정밀한 측정법이다.<sup>8</sup> 하지만 전자현미경을 통한 이미지 분석은 크기의 통계적 해석을 통해 이루어지므로 많은 시간 및 노력이 요구된다.<sup>22,23</sup> 또한 고속전압에 의한 전자빔에 의해 입자의 수축 현상이 발생하므로 실제 크기보다 대략 20%가 작게 나온다. 이것은 고분자 사슬의 radio-sensitive pendant 그룹의 분리에 의한 질량 손실 현상에 의한 것

으로  $T_g$ 가 낮은 입자의 경우 심하며, 특히 생물 입자에서 많이 나타난다.<sup>24</sup>

### 3.2 Separation Methods

이 방법은 입자의 크기에 따라 분리될 수 있는 흐름 특성을 가진 흐름장 내에 입자를 넣어 물리적으로 분리해내는 방법이다. 이 방법의 정밀성은 입자가 기대했던 만큼의 분리능 (흐름 특성)에 반응할 것인가 하는 것에 달려있다. 일반적인 분리 방법에는 sieves, gravitational sedimentation, DCP, HDC, CHDF, SdFFF 등이 대표적이다. Sieves는 가장 오래되고 단순한 입도 분석법으로 주로 20  $\mu\text{m}$  이상의 입자 분리에 쓰이며, 분리능이 떨어지고 입자 크기 분포 측정에는 적절하지 않다.<sup>25</sup>

#### 3.2.1 DCP (Disc Centrifuge Photosedimentometry)

입자의 이동 특성 중 침전 (sedimentation)의 원리를 이용한 중력 (gravity) 혹은 원심력 (centrifugation) 침전 분리법은 기본적으로 Stokes의 법칙을 따른다. 3  $\mu\text{m}$  이상의 고밀도 특성의 입자인 경우 중력 침전법이 적용되어 입자의 지름은 식 (1)과 같이 표현된다.

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

여기서  $V$ 는 평형침전속도 (equilibrium sedimentation velocity),  $K$ 는  $(18\eta/(\rho-\rho_0)g)^{1/2}$ ,  $\eta$ 는 연속상의 점도,  $\rho$ 는 입자의 밀도,  $\rho_0$ 는 연속상의 밀도,  $g$ 는 중력 가속도를 가리킨다.

3~5  $\mu\text{m}$  이하의 입자에 대해서는 원심력이 가속화된 침전을 유도한다. 원심력을 이용한 입자 크기 분석 장비로는 Micromeritics, Microsizer 5300, Joyce Lobel (Vickers) DCF4, Brookhaven BDCP, Shimadzu SACP2, SACP3, SACP4 등이 있다.

원심력 침전 분리법은 1960년대에 Joyce Loebel Co.에 상업적인 장비로 구현되었고 1970년대에 와서야 입도 크기 및 분산성 정보를 얻기 위한 장비로 사용되었다.<sup>26</sup> 이 장비는 특히 코팅 산업 (라텍스, 염료 에멀전)의 분석 장비로 유용하다.<sup>27</sup> 하지만 대규모 생산의 품질 관리에는 부적합한 장비였으므로, 지난 10년 간 Glidden Company에 의해 꾸준히 개발되어 오다 1986년 Brookhaven사에 license를 넘겼다. 현재 line start와 homogeneous의 두 모드로 작동되고 있고, 작동 원리는 중력 침전법과 마찬가지로 Stokes 법칙에 의해 원심력 장에서 크기에 따른 입자의 분류가 이루어진다.<sup>28</sup> Spin fluid를 채운 hol-

low PMMA 디스크에 원심력을 걸어주고 분석하고자 하는 시료를 디스크 중심에 넣어주면 디스크 한편에 위치해 있는 LED 소스의 탐지기 (670 nm)에 의해 침전되는 입자를 탐지하게 된다. 원심력장에 있는 구형의 입자에 관한 침전 식은 (2)와 같다.

$$D^2 = 18 \eta \ln(R_d/R_m) / (t \Delta \rho \Omega^2) \quad (2)$$

$D$ 는 입자의 지름,  $\eta$ 는 spin fluid의 점도,  $R_d$ 는 디스크의 중심에서 탐지기까지의 거리,  $R_m$ 은 시료가 들어가는 위치,  $\Omega$ 은 디스크의 회전속도,  $\Delta \rho$ 는 spin fluid와 입자사이의 밀도 차이,  $t$ 는 입자가 탐지기에 도달하는 데까지 걸리는 시간이 된다. 위의 식에 의해 직경이 작은 입자는 큰 입자에 비해 침전 속도가 느리고 따라서 좀더 빠른 디스크 회전 속도가 요구된다.<sup>29</sup> 분석하고자 하는 입자는 spin fluid 보다 높은 밀도를 가지고 있어야만 하고 입자가 희석되어 있는 매질은 spin fluid 보다 좀더 높은 점도를 가져야 입자의 침전을 가능하게 한다. 또한 spin fluid와 입자는 굴절률의 차이가 있게 선택해야만 레이저를 이용한 탐지기를 통해 탐지가 가능하게 된다. 보통 spin fluid로는 증류수나 메탄올 대 증류수가 1대 15인 혼합액을 사용하고, 완충액으로는 spin fluid 보다 점도와 밀도가 낮은 용액을 사용하여 spin fluid 위에 얇은 피막을 형성하여 입자의 분산성을 좋게 하며 gradient를 형성해 입자의 분리를 유도한다. Stokes 법칙에 의해 분석되므로 물질의 밀도가 중요 변수로 작용한다. 따라서 잘 가라앉지 않는 에멀전 측정에서는 그리 좋은 방법은 아니다. 점도 또한 온도 1 °C 변화 시 2%의 변화가 생긴다. Stokes 법칙은 단지 구형 입자에서만 유용하다. 따라서 불규칙적인 모양을 가지는 입자의 경우, 구형입자보다 표면적이 증가하므로 좀더 느리게 가라앉는다. 예를 들면, 원판 모형의 고령토의 경우 편차가 좀더 커지게 된다. 더욱이 5~20 nm 수준의 작은 입자의 경우 중력에 의한 침전뿐 아니라, 브라운 운동이 존재하므로 Stokes 법칙만 적용되는 sedimentation에서는 올바른 결과를 얻기 힘들다. 50  $\mu$ m 이상에서는 turbulent settling이 존재하므로 역시 적당한 값을 얻기 힘들고,  $T_g$ 가 낮은 입자의 경우 침전 동안 응집이 일어나 입도 분석 시 정확한 데이터를 얻기 어렵다.<sup>30</sup> 넓은 크기 분포 특성을 가지고 있는 물질을 분석할 때에는 입자의 크기에 따라 요구되는 디스크 속도가 다르므로 입자의 평균 크기값이

왜곡될 수 있는 우려가 있다. 그림 2에서는 Brookhaven 사의 DCP 장비를 이용한 4가지 다른 크기를 가진 혼합물을 분석한 예를 보여주고 있다.

### 3.2.2 CHDF (Capillary Hydrodynamic Fractionation)

1962년 Segre와 Silberberg에 의해 “tubular pinch effect”가 발견되고, 이것이 입도 분석 장치로서 CHDF에 응용된 것은 1979년 Regnier와 Ball, 상업적 장비로 사용된 것은 Silebi와 Dos Ramos에 의해서였다.<sup>31,32</sup> CHDF는 정밀도, 재현성 있는 흐름성에서 HDC와 유사하다 (그림 3).

HDC는 크기가 다른 충전 물질을 포함하고 있는 공간에서 입자의 이동 속도 차이를 이용해 콜로이드 입자를 분리해 내는 기술로 GPC (gel permeation chromatography)의 원리와 유사하다. 희석된 현탁액이 다공성 또는 비다공성, CHDF인 경우에는

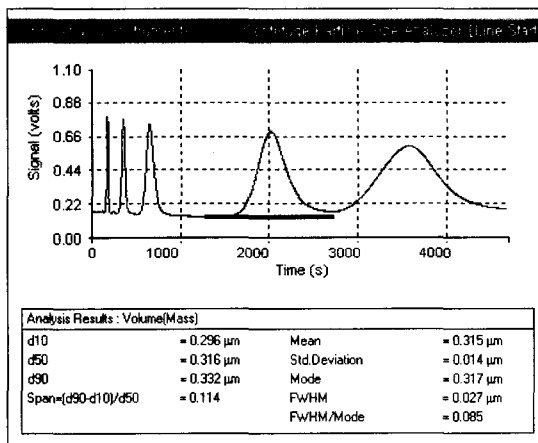
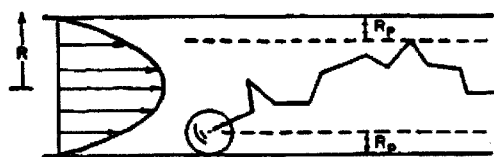


그림 2. Line start separation of a four component mixture of polystyrene latex standards.<sup>29</sup>

#### ● Excluded Streamline Effect



#### ● Electrical Double Layer

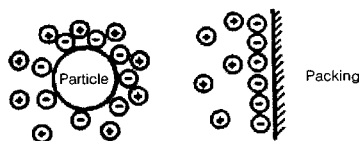


그림 3. Schematic of hydrodynamic chromatography separation mechanism and operative forces.<sup>6</sup>

미세 모세관으로 구성된 컬럼 내에 주입된다. 입자의 분리는 다공성 컬럼과 미세 모세관이 포함된 컬럼인 경우에는 입자가 공극과 모세관에 머무는 시간의 차이로, 비다공성 컬럼인 경우에는 단지 충전 물질에 의한 간극 부피로 유도된 분리능에 기초한다. 모든 경우에 분리는 laminar flow 상태 하에 있는 컬럼 내에서 이루어진다. 희석된 시료를 컬럼 안에 주입하면 크기가 작은 입자들은 공극과 모세관의 흐름 장애에 의해 컬럼의 벽 쪽으로 몰려 전체적으로 parabolic velocity profile이 형성되고 큰 입자일수록 컬럼을 떠나는 속도가 빠르게 된다. 이때 튜브 밖에 있는 UV 검출기가 입자의 수를 계산하고, 미리 크기를 알고 있는 입자의 용출 시간을 통해 상대적인 입자 크기가 분석된다 (그림 4).

분리 매커니즘에 영향을 미치는 또 다른 인자는 정전기적 이중층 효과와 Van der Waals 인력이 있다.<sup>33,34</sup> CHDF에서 입자의 크기 및 분포는 용출 시간의 차이에 좌우되고, 입자의 화학적 특성과 밀도에 영향을 받는다. 특성이 부여된 흐름장에서 입자의 분리를 유도하는 방법 중, CHDF와 HDC의 단점을 극복한 측정법으로 FFF와 SdFFF가 있다. 표준입자를 통한 별도의 보정 과정이 필요 없고, 수성 (aqueous) 상태가 아니어도 사용 가능하며, core/shell과 같은 복잡한 다층상 입자에 대한 조성 정보를 생산하며 흐름 속도가 높다. FFF법에서는 전기적, 기계적 힘과 원심력, cross-flow 등이 분리를 유도하게 된다. 이러한 분리 유도력의 차이에 의해 흐름 속도, 분리능, 분리 속도, 흐름장 강도 등이 달라지게 된다. DuPont의 SdFFF1000은 컬럼 내에 고속 (18,000 rpm 이상)의 원심력을 작용시켜 입자의 크기 및 밀도에 따라 입자의 위치가 달라져

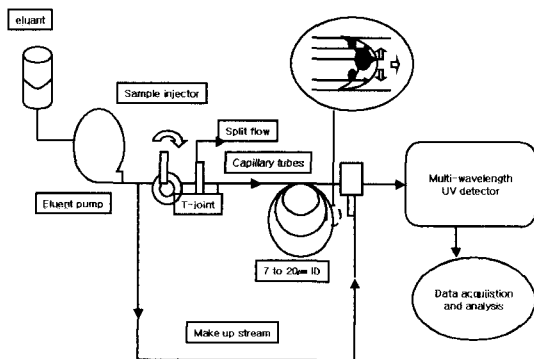


그림 4. Schematic diagram of a CHDF particle sizing instrument.

생기는 침전 속도 차이로 입자를 분리해 낸다. 이 경우 작은 입자가 가장 먼저 용출되어 탐지되게 된다. 그림 5는 SdFFF의 분석 원리를 보여주고 있다.

### 3.3 Scattering Methods

광산란 방식은 크게 SLS (static laser light scattering)와 PCS 또는 점탄성 광산란법 (quasi-elastic light scattering)으로 알려진 DLS (dynamic laser light scattering)가 주로 쓰이고 있다. 측정 원리는 아주 미세 희석된 상태의 시료를 레이저 빔에 노출시켜 입자가 빛을 산란시킴으로 발생하는 파장 신호 변화를 통해 입자의 크기를 분석한다. 측정 시간이 5~6분 정도로 짧고 별도의 보정이 필요 없지만 입자 크기 분산도가 큰 물질의 경우 정확한 값을 얻기 힘들다. SLS에서의 산란된 빛의 강도는 입자의 크기 및 굴절률에 달려있고, 입도는 Lorenz-Mie 이론에 의해 결정된다.<sup>35</sup> DLS는 입자의 브라운 운동에 의해 결정되고, SLS와는 달리 고정된 탐지각 (detection angle)을 가지고 일정 시간 (대략  $10^{-4} \sim 10^{-3}$ ) 간격 당 변화하는 산란되는 빛의 파장 강도를 읽는다 (그림 6).<sup>36</sup> 따라서 크기가 작은 입자일수록 좀더 빠른 브라운 운동 (혹은 확산)을 하기 때문에 확산계수 ( $D$ )에 관한 Stoke-Einstein 관계식 (3)에 의해 입도가 결정된다.

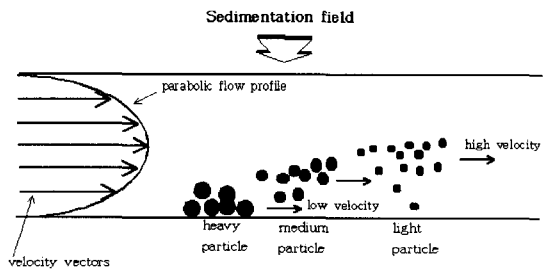


그림 5. Schematic of the principle of SFFF showing stratification of sample according to particle size.

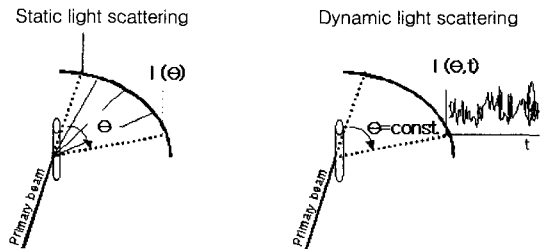


그림 6. Comparison of static and dynamic light scattering.

$$D = k_B T / (3 \pi \eta d) \quad (3)$$

여기서,  $k_B$ 는 볼츠만상수,  $T$ 는 절대온도,  $\eta$ 는 점도,  $d$ 는 입자의 지름을 각각 나타낸다. 식 (3)은 단지 구형의 입자에서만 적용 가능하며, 입자의 지름은 유체역학적 (hydrodynamic) 크기를 의미한다. 즉 Van der Waals 인력에 대한 안정성 유지에 영향을 미치는 정전기적 층 (steric layer)까지의 영역을 크기로 읽기 때문에 다른 측정법에서 보다 좀더 큰 값을 나타낸다. 이러한 입자 표면의 정전기적 층의 두께를 계산하기 위해 친수기와 소수기를 가진 공중합체를 이용하여 산란각 및 공중합체의 농도 종류를 변화시켜 입자의 크기를 비교한 많은 연구가 이루어졌다.<sup>37,38</sup> 또한 고정된 검출각 (90°)을 가지므로 다분산 특성을 가진 입자의 경우 평균 입자의 크기에 대한 편차가 크게 나온다. 광산란 방식은 측정 시간이 빠르고 사용자가 다루기에 쉬운 장점을 가지고 있지만 정확한 분산도 값을 얻기는 어려우며 단지 분산도의 대략적인 값만을 얻게 된다. 또한 브라운 운동에 의해 입자의 크기를 분석하므로 브라운 운동의 효과가 사라지는 3  $\mu\text{m}$  이상의 입자 크기를 갖는 물질에 사용하기에는 적절하지 않다.<sup>39,40</sup>

표 3에 위에서 살펴본 다양한 입자 크기 및 크기 분포 측정법들의 특성에 대해 정리하였다.

#### 4. 분석법에 따른 입도 결과 비교

지금까지의 분석법에 따른 입자 크기에 관한 연구는 다양한 특성의 입자 크기 분포를 가진 입자들

에 대한 결과를 중심으로 이루어져 왔다. 다분산성 특성을 가진 폴리스티렌 입자를 사용해 입도를 분석한 결과를 그림 7, 8에서 보여주고 있다. 그림 7에서는 SEM (Phillips XL 30 FEG)을 통해 160 nm의 크기를 얻은 폴리스티렌 입자를 이용하여 다

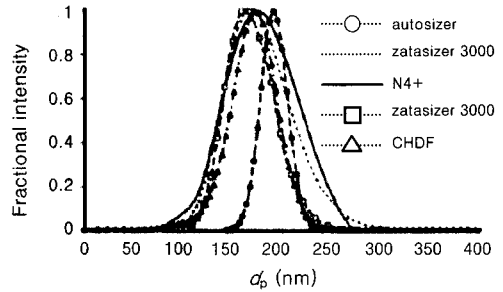


그림 7. PSD for polystyrene latex standards measured by different light scattering and CHDF techniques.<sup>41</sup>

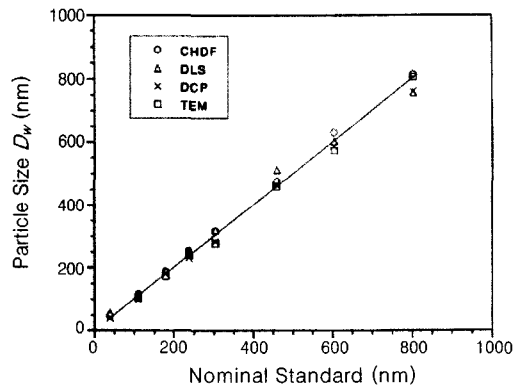


그림 8. Comparison of the weight-average particle size,  $D_w$ , measured by each method.<sup>7</sup>

#### 표 3. Particle Size Method Selection Guide

Method	Range ( $\mu\text{m}$ )	Property measured	Advantage	Disadvantage
TEM/SEM	0.001~10	$D_m$ , shape	<ul style="list-style-type: none"> <li>PSD의 양적인 관찰 가능.</li> <li>다양한 외형(비구형)의 물질 측정 가능.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>전자빔에 의한 수축 발생</li> <li>통계적 해석의 어려움.</li> </ul>
DLS	0.015~1.1	$D_h$ , $D_w$ , $D_h$	<ul style="list-style-type: none"> <li>밀도나 굴절률에 관한 정보가 필요 없음.</li> <li>별도의 보정 과정이 불필요.</li> <li>측정 범위가 넓음.</li> <li>통계정보의 신뢰성 (<math>10^8 \sim 10^9</math>개 입자사용).</li> <li>입자 형태의 변형이 생기지 않음.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>PSD가 크면 신뢰성 있는 값을 얻지 못함.</li> <li>분석 원리가 복잡.</li> <li>비구형의 입자는 정확한 결과를 얻기 힘들.</li> </ul>
DCP	0.01~500	ESD/ $D_w$ , $D_h$ , $D_m$	<ul style="list-style-type: none"> <li>PSD가 큰 경우에도 분석 가능.</li> <li>50 nm 이하의 작은 입자분석 가능</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>T_g</math>가 낮은 물질은 응집이 일어나기 쉬움.</li> <li>운전 조건이 까다로움.</li> <li>입자의 크기가 작아질수록 긴 분석 시간이 요구됨.</li> </ul>
CHDF	0.001~5	$D_h$ , $D_i$	<ul style="list-style-type: none"> <li>빠른 분석시간 · 소량의 시료 필요</li> <li>시료의 화학적 조성 및 밀도의 제한 없음</li> <li>PSD가 큰 경우에도 분석 가능</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>보정 과정이 필요.</li> <li>3 <math>\mu\text{m}</math> 이상의 입자는 제거 후 분석 (모세튜브가 막힐 우려)</li> </ul>

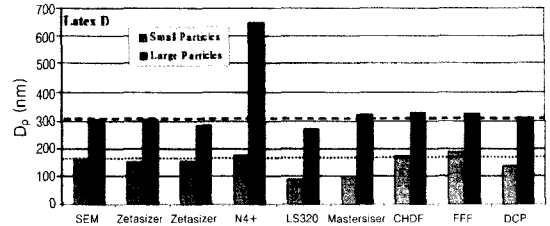
양한 광산란 방식과 CHDF의 결과를 비교하고 있다. 광산란 방식을 이용한 Malvern사의 Autosizer가 크기 분포 폭이 상대적으로 좁게 나오는 것을 제외하고는 모두 비슷한 결과를 나타낸다. 따라서 100~200 nm 크기의 입자의 경우, Autosizer를 제외하고는 적절한 입자 크기 분포를 얻을 수 있다.<sup>41</sup>

**그림 8**에서도 마찬가지로 Duke사에서 제조된 표준물질을 이용해 좀더 다양한 크기 범위에서 단분산성 폴리스티렌 입자를 분석한 결과를 나타내고 있다. 실선이 표준인증서에 표기된 크기를 나타내고 있는데, TEM이 가장 근사한 값을 보이고 CHDF 역시 100 nm 이하의 물질을 제외하고는 이상적인 값을 나타내고 있지만 상대적으로 좀더 큰 값을 나타내고 있다. DCP와 DLS 역시 서브마이크론 영역에서 실선이 나타내고 있는 값과 거의 일치하는 CHDF로 측정된 결과와 유사하다는 결과를 발표하였다.<sup>7</sup>

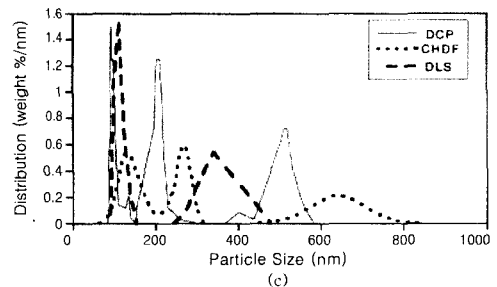
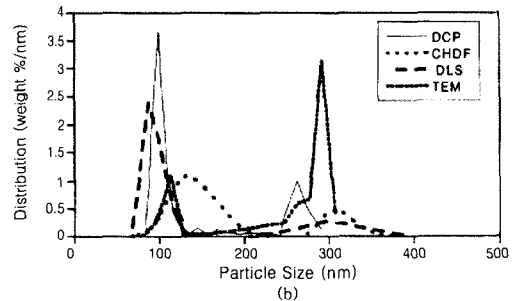
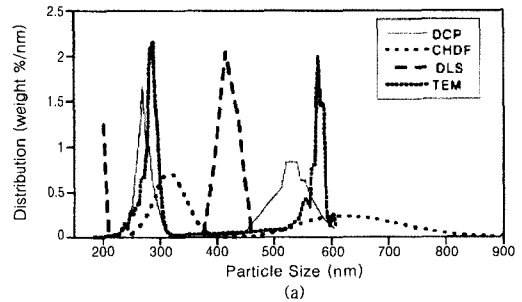
Keohler와 Provdner는 서브마이크론 범위의 단분산성 PMMA 라텍스 입자의 크기 비교하기 위해 6가지의 다른 측정 장비—DCP, TEM, SdFFF, HDC, Turbidity, QELS—를 사용하였고 **표 4**에 그 결과가 나열되어 있다.

큰 입자에서 보다는 작은 입자에서 크기 결과의 편차가 작게 나왔고, 광산란 방식이 가장 큰 값을 그리고 전자현미경법이 가장 작은 값을 나타내었다.<sup>11</sup> 이상에서 살펴본 바와 같이 단분산성 입자인 경우에 측정 방법에 따른 입자 크기 측정 결과가 큰 차이가 나타남을 알 수 있다. 그러나 입자의 크기 분포가 다양한 경우에 결과는 많은 차이를 보이게 된다. **그림 9, 10**은 두 가지 혹은 세 가지 크기의 폴리스티렌 라텍스 입자를 섞어 입자 크기 분포가 넓은 경우 입자 크기 분포 값을 비교한 것이다. **그림 9**에서 보는 바와 같이 SEM을 통해 160 nm, 305 nm의 값을 얻은 단분산성 폴리스티렌 입자를 각각 65%, 35%의 부피비로 섞어 평균 입도를 비교한

결과, 광산란법을 이용한 Malvern의 zetasizer와 CHDF, FFF의 결과가 SEM의 결과와 유사하게 나오고 있다. 전반적으로, 큰 입자보다는 좀더 작은 입자의 경우 SEM의 결과에 비해 작게 나오는 것을 볼 수 있다. 특히, 광산란 방식을 이용한 장치의



**그림 9.** Result of the series of the measurement of the average particle size of the bimodal latexes.<sup>41</sup>



**그림 10.** Comparison of weight-average particle size distribution measured by each methods for the bimodal latexes (a) 111/305 nm (3:1), (b) 305/605 nm (1:1), and (c) 111/238/605 nm (1:1:1).<sup>7</sup>

**표 4.** Comparison of Particle Diameters( $\mu\text{m}$ ) of PMMA Latexes Measured by Various Methods

Latexes No.	TEM		DCP		SFFF		HDC		Turbidity		QELS
	$D_n$	$D_w$	$D_n$	$D_w$	$D_n$	$D_w$	$D_n$	$D_w$	$D_{LS}$	$D_{LS}$	
1	160	162	182	192	205	222	255	257	237	223	
2	239	241	233	247	261	267	322	342	275	305	
3	293	298	344	351	346	350	422	423	357	413	
4	377	283	418	432	410	421	540	542	459	468	
5	448	469	550	566	521	529	664	668	667	578	
6	574	611	658	686	600	605	893	901	817	746	



경우 두드러지게 나타나는 것으로 보아 작은 입자들이 좀더 많은 광산란이 일어나기 때문이라고 볼 수 있다. DCP 결과, 비교적 이상적인 분리가 이루어졌음을 알 수 있게 한다. 그러나 스핀의 회전 속도가 클 경우 큰 입자의 침전 속도가 빨라져 탐지기 앞을 통과하는 속도가 너무 빨라 정상적인 탐지가 불가능하게 되는 어려움이 있어서 고정된 스핀 속도로는 크기 분포 차이가 큰 입자에 대해서 분석을 적용하는 것은 좋지 않다.<sup>41</sup>

**그림 10**은 TEM 분석 결과, 입자 크기가 111, 238, 305, 605 nm인 단분산 폴리스티렌 입자의 혼합비를 달리한 샘플의 DCP, CHDF, DLS 장비의 무게 평균 입자 크기 분포 분석 결과이다. CHDF 결과는 넓은 분포 폭을 나타내지만, 전체적으로 TEM 결과와 가장 유사한 평균값을 보여준다. DLS는 **그림 10** (a)에서 보는 것처럼 두번째 피크가 CHDF에 비해 좀더 폭이 넓지만 비교적 이상적인 결과를 나타내고 있다. 그러나 **그림 10** (b)와 **그림 10** (c)의 결과에서는 실제 값과는 많이 왜곡된 결과를 보이고 있다. DCP 분석에서는 큰 입자 쪽이 TEM 결과 치에 비해 피크가 왼쪽으로 이동되어 좀더 작은 크기로 분석된다는 것을 확인할 수 있다. 단분산 특성을 가지는 입자의 경우, 평균 입자 크기 500 nm 이하에서는 대부분의 분석 장비들이 비슷한 결과를 나타내어 이상적인 값들을 보여주지만 다분산 특성의 입자에서는 각각 입자들의 평균 크기가 좀더 크게 혹은 작게 나타나고, 입자 크기 분포의 분석에 있어서는 이상적인 분리가 이루어지고 있지 않다고 알려졌다.<sup>7</sup>

## 5. 최근 기술 동향

위에서 언급된 측정법들 모두 분석 전 희석 과정을 필수로 하거나 측정 범위의 한계 또는 실시간 분석이 불가능하다는 한계를 가지고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 흥미있는 연구 개발이 진행되고 있다. 기존의 분석 공정이 1% 이하의 저농도의 현탁액 상태에서만 가능했기 때문에 희석 과정 중 생길 수 있는 오염 및 각 분석 장비별 적정 희석 농도 선택의 어려움이 있었다. 이러한 한계의 극복을 위해 고안된 장비중 하나가 FOQELS (fiber optic-quasi elastic light scattering), laser light diffraction, electro-acoustic 방식이 있다. FOQELS는 광섬

유 측정 기술과 준탄성 광산란 기술을 결합하여 고농도 현탁액의 입자 크기를 분석할 수 있는 분석기로서 40% (무게%)까지의 고농도 물질을 분석할 수 있는데 한 개의 스테인리스 스틸 프로브 (stainless steel probe)에 두 개의 광섬유가 들어 있어, 레이저에서 나오는 가시광선이 한 광섬유를 타고 시료로 보내지면 153도 각도에서 다른 광섬유에 의해 산란광이 모아지고, 이 산란광의 변화 추이가 다른 광산란법과 마찬가지로 방식으로 분석되게 된다. 100 nm 이하의 작은 입자에 대해 정확한 결과를 얻을 수 있으며 입자의 크기가 증가함에 따라 다중 산란의 효과에 의해 그 편차 또한 증가하게 된다. 또한 최종 물질의 입자 크기 측정뿐 아니라 에멀전 중합에서의 입자 크기의 성장 및 금속 산화물 제조에서의 핵생성 관찰이 가능하다. Laser light diffraction은 고농도 상태의 물질 분석에 사용되고 더불어, 장비의 혼성 조합을 통해 좀더 폭넓은 크기 범위 (0.1 ~ 800  $\mu\text{m}$ )로 분석이 가능한 기술로 광산란 탐지기와 더불어 Fraunhofer 회절<sup>35</sup> 기술을 복합시켜 Mie 이론의 적용을 통해 측정 시간이 빠르고 파우더 상태에서도 분석이 가능하고 특히나 다분산성 물질에서도 높은 분석능을 보여준다. 하지만 2  $\mu\text{m}$  이하의 입자에 대해서는 각 부분의 장비의 소프트웨어에 대한 유효성을 점검해 보아야 할 필요가 있다. 전기음향효과 (electro-acoustic effect)를 이용한 것은 고농도의 물질이나 이산화티타늄과 같은 무기 물질에 적합한 기술로, 입자의 크기와 전기 영동적인 이동성 분포를 측정한다. 상업적인 장비로 Matec Applied Science, Penkem. Inc.과 Malvern Instr.에서 생산되고 있다. 아직은 유기 물질에 대해서는 실험이 진행되고 있는 수준이며, DLS와 마찬가지로 다분산 물질에 대해서는 분별력 있는 결과를 내고 있지는 못하다.

기존의 분석법들이 대부분 10  $\mu\text{m}$  이하 입자의 분리로 제한되었던 것이 복합형 장비의 조합을 통해 1000  $\mu\text{m}$ 로 범위가 넓어질 수 있었다. 그 대표적인 장비로 Horbia LA-910, Malvern Mastersizer X와 S 등이 있다. LA-910은 복합 광원을 통해 입자 크기의 파장 의존성을 이용해 단일 장비를 통한 측정 범위 확장을 했다. Malvern의 X와 S는 단일 레이저와 복합형 탐지기를 이용하여 큰 입자에 대해서는 Fraunhofer 회절을 적용하고 서브마이크론 범위의 입자에 대해서는 Mie 이론을 적용시켜 입자 크기를 측정한다.

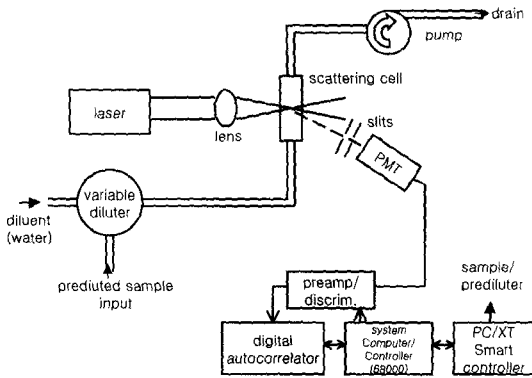


그림 11. Schematic diagram of a DLS a particle sizing instrument, including autodilution (NICOMP 370).

마지막으로 실시간 분석을 목적으로 하는 “on-line” 혹은 “in-line” 분석을 제공하는 측정 장비로는 Malvern Mastersizer 3600EC, NICOMP 370 L 등이 있다. NICOMP 370 L의 기기 구성도를 그림 11에 나타내었다. 측정 범위는 대략 0.5~1500  $\mu\text{m}$ 로 넓지만 주로 분말 물질이나 에어로졸 상태의 물질 분석에 이용되고 있는 단점이 있어 라텍스 시스템으로의 적용을 위한 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>44,45</sup>

## 6. 결론

이상에서 살펴본 바와 같이 다양한 입자 크기 분석법이 있으나, 대표적인 몇 가지의 분석 원리가 적용되고 있고, 각각의 분석법에 따른 장점과 한계를 가지고 있다. 대부분의 장비가 여전히 시료의 농도가 낮은 희석된 조건에서 분석이 이루어지고 있으며, 공정 중 성장하는 입자의 크기를 실시간으로 측정하거나 불규칙적인 (비구형) 형태의 고분자 물질의 크기 및 입자 크기 분포를 측정하는 것은 어려움이 많다. 이러한 어려움을 극복하기 위해 많은 시도들이 이루어지고 있으나 아직은 신뢰할 만한 결과를 얻지는 못하고 있다.<sup>41,42,43</sup>

현재까지 사용되고 있는 장비의 특성에 대해 이상에서 살펴본 분석 결과를 토대로 요약한다면 다음과 같다.

첫째, 다양한 장비의 분석에 더불어 전자현미경에 의한 분석이 동반되어야 한다. 전자현미경법은 이미지를 확인할 수 있는 유일한 방법으로 고분자 물질의 크기 및 입자 크기 분포 분석에 가장 이상적인

결과를 얻을 수 있으나 많은 노력과 시간이 요구된다.

둘째, 분석 상에 문제가 발생할 경우 적어도 두 가지 이상의 분석법을 통한 “cross check”이 필요하다.

셋째, 광산란 방식을 이용한 측정은 비교적 큰 입자와 무게 평균 입도 분석에 적절하다. Bimodal 특성을 가진 입자를 분석할 경우에 혼합되어있는 물질의 지름의 비율이 2 이상이 되어야 할 필요가 있고, 더 작은 입자의 빛 산란강도가 전체 산란강도의 20% 이상이 되었을 때 비교적 정확한 결과를 얻을 수 있다.

넷째, 작은 입자일수록 DCP를 통한 분석이 가장 이상적이고, 입자의 크기가 커질수록 CHDF, DLS를 이용하는 것이 실제 값과의 차이를 적게 한다. 전체적으로는 DCP 및 CHDF, DLS를 통해 얻은 측정치들은 유체역학적 크기 (hydrodynamic radius)를 읽게 되므로 TEM을 이용해 얻은 값에 비해 크게 나온다.

다섯째, 단분산성 특징을 보이는 물질의 경우 대부분의 분석 장비들이 평균 입자 크기 분석에서 이상적인 값을 보이지만, 다분산 특성의 물질의 평균 입자 크기 및 입자 크기 분포에 있어서는 TEM을 제외하고는 어떠한 분석법도 정확한 결과를 보여주지 못한다. 하지만 CHDF가 실제보다는 좀더 크기 분포 폭이 넓은 값으로 TEM 결과와 가장 유사한 경향을 보인다.

이상까지의 결과는 분석법들 간에 완전한 일치를 보여주지 못하므로 다양한 입자 크기 측정법들 중 선택성에 관한 문제를 제시하고 결과를 비교, 해석할 때 주의가 필요하다는 것을 증명해 주고 있으며, 이러한 한계를 극복하기 위한 일환으로 고농도 시료 분석, 입자 크기 범위 확장 및 실시간 측정법에 관한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다.

**감사의 글:** 본 총설은 한국과학기술평가원에서 주관하는 국가지정연구실사업 (M1-9911-00-0044) 과 한국산업기술평가원의 표준화기술개발사업의 지원을 받아 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

## 참고문헌

1. R. G. Gilbert, *Polymeric Dispersion. Principals and Applications*, Dordrecht, 1-15 (1995).
2. R. G. Gilbert, *Emulsion Polymerization and Emulsion*

- Polymer*, Wiley, Chichester, p. 385–436, 1997.
3. J. Israelachvili, *Intermolecular Surface Forces*, Academic Press, 1991.
  4. R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Application*, Academic Press, New York, 1981.
  5. S. W. Shalaby, C. L. McCormick, and G. B. Butler, *ACS Symposium Series*, **467**, American Chemical Society, Washington, DC, 1991.
  6. T. Provder, *ACS Symposium Series*, **322**, American Chemical Society, Washington, DC, 1987.
  7. T. Provder, *Prog. Org. Coat.*, **32**, 143 (1997).
  8. E. A. Collins, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymer*, Wiley, Chichester, p. 385–436, 1997.
  9. A. M. Aires and M. M. Figueiredo, *AIDIC Conf. Ser.*, **2**, 167 (1997).
  10. O. Elizalde and J. R. Leiza, *Part. Part. Syst. Charact.*, **17**, 236 (2000).
  11. M. E. Koehler and T. Provder, *ACS Symposium Series*, **332**, American Chemical Society, Washington, DC, p. 231–239, 1987.
  12. H. Lange, *Part. Part. Syst. Charact.*, **12**, 148 (1995).
  13. S. Lee, S. P. Rao, M. H. Moon, and J. Calvin. Giddins, *Anal. Chem.*, **68**, 1545 (1996).
  14. A. Rawle, Malvern Instruments Limited (2003).
  15. H. Sonntag and K. Streng, *Coagulation Kinetics and Structure Formation*, Plenum Press, New York, 1987.
  16. E. A. Collins, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymer*, Wiley, p. 385–436, 1997.
  17. N. G. Stanley–Wood and R. W. Lines, *Particle Size Analysis*, Royal Society Chemistry Publication, London, 1992.
  18. H. G. Barth and S. T. Sun, *Anal. Chem.*, **63**, 1 (1991).
  19. N. G. Stanley–Wood, G. J. Llewellyn, and A. Taylor, *Power Tech.*, **29**, 217 (1981).
  20. R. Grunder, Y. S. Kim, M. Bailauff, D. Kranz, and H. G. Mueller, *Angew. Chem.*, **103**, 1715 (1991).
  21. R. H. Ottewill, *J. Appl. Crystall.*, **24**, 436 (1991).
  22. M. A. Lloset, L. M. Gugliotta, and G. R. Meria, *Rubb. Chem. Technol.*, **69**, 213 (1982).
  23. T. Kourti, Ph. D. Thesis, McMaster University, Canada, 1989.
  24. G. C. Claver and W. H. Farnham, *Powder Technol.*, **6**, 313 (1972).
  25. K. Leschonski, *Proc. Particle Size Analysis Conf.*, Chem. Soc. Analyt. Div., London, 1997.
  26. M. K. Koehle, R. A. Zander, T. T. Gill, T. Provder, and T. F. Niemann, *ACS Symposium Series*, **332**, American Chemical Society, Washington, DC, 1987.
  27. T. Provder and R. M. Holsworth. *ACS Div. of Org. Coatings and Plastics Chemistry Preprints*, 36 (1976).
  28. F. Chu, C. Graillat, J. Guillot, and A. Guyot, *Colloids Polym. Sci.*, **275**, 986 (1997).
  29. Instruction Manual for Disc Centrifuge System. Brookhaven Instruments Corporation, New York, U. S. A., 2002.
  30. L. E. Oppenheimer, *J. Colloid Interface Sci.*, **92**, 350 (1983).
  31. F. E. Regnier, *Pittsburgh Conference on Spectroscopy and Analytical Chemistry*, No. 447, Atlanta, Georgia (1997).
  32. D. M. Ball, *Pittsburgh Conference on Spectroscopy and Analytical Chemistry*, No. 447, Atlanta, Georgia (1997).
  33. J. G. Dos. Ramos and C. A. Silebi, *J. Colloid Interface Sci.*, **133**, 302 (1989).
  34. J. G. Dos. Ramos and C. A. Silebi, *J. Colloid Interface Sci.*, **130**, 314 (1989).
  35. D. L. Black, M. Q. McQuary, and M. P. Bonin, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **22**, 267 (1996).
  36. G. Kroner, H. Fuchs, R. Tatschle, and O. Glatter, *Part. Part. Syst. Charact.*, **20**, 111 (2003).
  37. G. K. Min, M. A. Bevan, D. C. Prieve, and G. D. Patterson, *Colloid and Surfaces A*, **202**, 9 (2002).
  38. J. T. Li, K. D. Caldwell, and N. Rapoport, *Langmuir*, **10**, 4475 (1994).
  39. B. J. Berne and R. Pekora, *Dynamic Light Scattering*, Wiley, 1976.
  40. W. Brown, *Dynamic Light Scattering: The Methods and Some Application*, Clarendon Press, Oxford, 1993.
  41. M. Scheider and T. F. Mckenna, *Part. Part. Syst. Charact.*, **19**, 28 (2002).
  42. B. B. Weiner, W. Tscharnuter, and A. Banerjee, *ACS Symposium Series*, **693**, 77 (1997).
  43. Application notes, Brookhaven and Instrumcments, FOQELS.
  44. T. Kourti, J. F. MacGregor, A. E. Hamielic, D. E. Nicoli, and V. B. Elings, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **59**, 160 (1998).
  45. T. Kourti, J. F. MacGregor, A. E. Hamielic, D. E. Nicoli, and V. B. Elings, *Adv. Chem. Ser.*, **227**, 105 (1990).