

## 동적 광 산란 실험에 의한 콜로이드 응집의 온도 효과에 관한 연구

강명화 · 김두철 · 홍성락  
제주대학교 자연과학대학 물리학과

### A dynamic light scattering study of temperature effects on polystyrene aggregates

Myeong Hwa Kang, Doo Chul Kim and Sung Rak Hong

By a dynamic light scattering technique, the correlation functions of polystyrene latex in the solutions of salt(0.3mol/l) have been measured at different temperature of sample. Our results show that the hydrodynamic radius of aggregates at 20 and 25°C of sample temperature is grown with  $R \sim e^{\alpha t}$ , which is agreed with the RLCA model. At 30~50°C the kinetic process of growth of aggregates forms with a power law  $R \sim t^b$ , which is agreed with the DLCA model  $R \sim t^{1/D_f}$ , the values of  $b$  are not coincident with  $1/D_f$ , decrease as the temperatures of sample increase.

#### I. 서론

먼지 입자나 콜로이드 입자와 같은 작은 입자들이 비가역적으로 달라붙어 대부분 나뭇가지가 성글게 가지를 친 모양과 같이 불규칙하며 내부 밀도가 균일하지 않은 응집체를 형성하게 되는데, 이와같이 형태가 불규칙하며 내부 밀도가 균일하지 않은 구조물을 프랙탈 구조라 한다.

최근 수년 동안 콜로이드의 응집체가 프랙탈 구조를 형성하는 과정 및 프랙탈 차원에 대한 많은 연구가 이론과 실험 분야에서 진행되어 왔다[1-18]. 콜로이드의 비가역적 응집

현상은 1961년 Eden의 격자모델을 시작으로 여러 모델들이 프랙탈 구조의 성장 메커니즘을 설명하기 위해 발전되어 왔는데[16], 크게 두가지 양식으로 구별되어지고 있다. 첫째는 빠른 diffusion-limited cluster aggregation(DLCA) 양식이다. 이 모델에서는 단일입자 뿐만아니라 응집체들도 확산 운동을 하여 격자위를 임의로 돌아다니다 다른 응집체 끝 입자의 인접한 site에 도달하면 곧 결합하여 전체 질량이 각 응집체의 합과 같은 거대한 응집체가 형성되게 된다. 응집체들은 다른 응집체의 내부로 침투해 들어가기보다는 중심에서 멀어지는 방향으로 계속 붙게 되므로 내부에 빈공간이 많은 응집

체를 형성하게 된다. 이 때 응집체의 유체역학적 반경  $R$ 은  $R \sim t^{\frac{1}{D_r}}$ 인 시간의 함수로 성장하고 3차원계의 프랙탈 차원은 1.75이며 [1-3], 여기서  $D_r$ 는 프랙탈 차원이고  $t$ 는 응집시간이다. 둘째는 느린 reaction-limited-cluster aggregation(RLCA) 양식인데, 이 모델은 입자와 응집체들이 달라 붙을 수 있는 확률이 매우 작아 응집체의 형성이 응집 반응 속도에 의해 지배되고, 응집이 천천히 일어나므로 보다 내부 밀도가 큰 응집체를 형성하게 된다. 이 때 응집체의 유체역학적 반경은  $R \sim e^{\alpha t}$ 인 지수함수적으로 성장하고 3차원계에서 프랙탈 차원은 2.1로 보고 되고 있다[4]. 여기서  $\alpha$ 는 실험조건에 의존하는 상수이며,  $t$ 는 응집 반응 시간이다.

실리카, 금, polystyrene 등의 콜로이드를 이용한 응집체 현상에 관한 실험에서는 콜로이드의 pH를 변화, 첨가하는 염의 농도의 변화 등에 관한 실험 결과들이 발표되었다. Schaefer[6] 등이 광 산란 실험을 이용하여 단일 입자에 관한 3차원 프랙탈 차원을 산출한 이후, polystyrene, 실리카, 금, 생물학적 콜로이드 등의 응집에 대한 많은 연구들이 이루어졌다. Weitz[19] 등은 금 콜로이드의 비가역적 응집 현상을 연구하여 1.75의 프랙탈 차원 값을 보고하였으며, Aubert[8] 등은 실리카 입자의 응집의 결과로 2.08의 값을 보고 하였다. Balle[9] 등과 Cametti[10]은 polystyrene 입자의 응집 현상에서 빠른 응집의 경우 1.75임을 발표하였다.

이러한 실험결과들은 대부분 실온에서 행해졌으며 polystyrene 수용액의 온도의 변화에 따른 현상에 대한 연구들은 미흡한 편이다. 따라서 본 실험에서는 온도 변화가 응집 현상에 미치는 영향을 동적 광 산란 실험 방법으로 구하여 이론적 모델 및 발표된 실험결과들과 비교분석하려 한다.

## II. 이론 및 실험

동역학적 광 산란 실험방법을 사용하여 상관함수기(correlator)를 이용하여 일정한 산란각에서 산란되는 빛의 상관함수  $C(\tau)$ 를 측정한다. 자체 상관함수  $C(\tau)$ 는

$$C(\tau) = 1 + A |g(\tau)|^2 \quad (1)$$

로 주어지며[17], 여기서  $g(\tau)$ 는 산란 장의 자체 상관 함수,  $A$ 는 측정기기에 의존하는 상수 그리고  $\tau$ 는 감쇄 시간이다. 균일한 크기의(monodisperse) 콜로이드 입자계에 대해서는  $g(\tau) = \exp(-Dq^2\tau)$ 로 주어지지만, 다양한 크기의(polydisperse) 콜로이드 입자계에서는 규격화된 상관함수는 cumulants 방법에 의하여

$$\begin{aligned} \ln(C(\tau) - 1) \\ = \ln A - 2(K_1\tau - \frac{K_2}{2!}\tau^2 - \frac{K_3}{3!}\tau^3 + \dots) \end{aligned} \quad (2)$$

로 주어진다. 여기서  $K_1, K_2, K_3$  등은  $C(\tau)$ 의 cumulant들인데 1차 cumulant  $K_1 = q^2 D$ 이며,  $q$ 는 산란벡터로  $q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin(\frac{\theta}{2})$ 로 주어지고,  $D$ 는 병진 확산계수로 Einstein-Stokes 관계식에 의해  $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$ 로 주어지며  $\eta$ 는 용매의 점성계수  $k_B$ 는 볼츠만 상수,  $T$ 는 온도,  $R$ 은 유체역학적 반경인데 이 식에 의해 반경  $R$ 을 구할 수 있다.

BIC(Brookhaven Instruments Co.)의 BI-200SM 고니오미터와 BI 9000AT 상관함수기(correlator)로 구성된 광 상관함수 분광계(correlation spectroscopy apparatus)

을 이용하여 광 산란 실험의 데이터를 얻었다. 고니오미터 중앙에 원형 용기가 있고 원형 용기에는 여과된 데카린을 넣었다. 그리고 용기의 중심에 시료관을 넣어 시료를 넣었으며 원형 용기에 연결된 온도조절기를 이용하여 에틸렌글리콜을 순환시켜 온도를 20, 25, 30, 40, 50°C로 변화시켰으며 이 때 용기의 온도는  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 의 오차를 보였으며 실험실의 온도는  $21 \pm 1^\circ\text{C}$ 를 유지하였다. 본 실험에서는 산란각  $90^\circ$ 에서 10분 간격으로 300초 동안 산란된 빛의 상관함수를 측정하였다. 실험 장치의 개략도는 그림1과 같다.

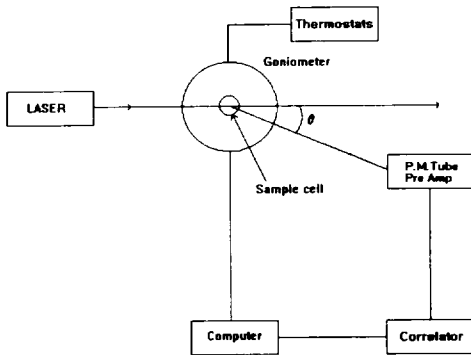


Fig. 1 The block diagram of experimental system.

실험에 사용된 시료는 반경이  $0.057 \pm 0.01 \mu\text{m}$ 인 polystyrene 수용액을 Sigma사로부터 구입하였으며, 3차 중류수를 사용하여 희석하였고, 먼지를 제거하기 위해 pore 크기가  $0.45 \mu\text{m}$ 인 필터를 사용하였다. 그리고 응집제로는 농도가  $0.3 \text{mol/l}$ 인 일가-일가 전해액 NaCl 1ml을 첨가하였다.

### III. 결과 및 논의

Polystyrene 수용액에 염을 첨가하고 산란각  $90^\circ$ 에서 산란된 빛의 상관함수를 측정함

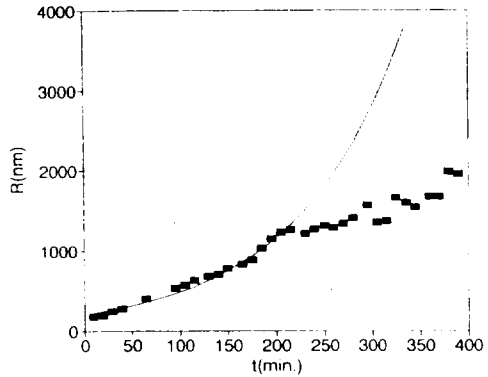


Fig. 2 The radius of cluster( $R$ ) as a function of the time(at  $T=20^\circ\text{C}$ ) The solid line represents the fit of  $R \sim e^{\alpha t}$  with  $\alpha = 0.009$ .

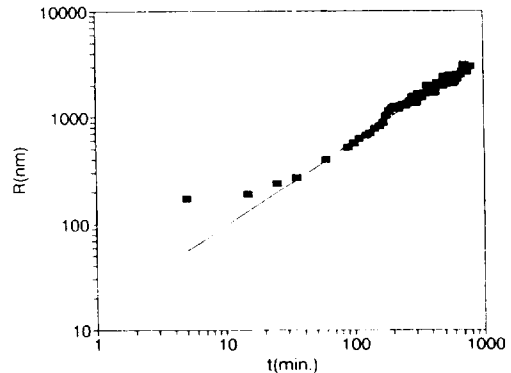


Fig. 3 The radius of cluster( $R$ ) as a function of the time (at  $T=20^\circ\text{C}$ ) The solid line represents the fit of  $R \sim t^b$  with  $b = 0.83 \pm 0.03$ .

으로써 온도의존에 의한 동역학적 응집 과정을 연구하였다. 그림2는 시료의 온도가  $20^\circ\text{C}$ 인 경우 시간에 따른 응집체 반경을 나타낸 것이다. Polystyrene 수용액에 염을 첨가하고  $210 \pm 10$ 분까지는 응집체 반경은

$R \sim e^{\alpha t}$ 인 지수함수적으로 성장하여 RLCA에서 제시하는 느린 성장형태와 일치하였고, 이때 상수  $\alpha$ 의 값은 0.009이었다. 그러나  $210 \pm 10$ 분이 지난 후에는 응집체 반경은 그림3과 같이  $R \sim t^b$ 로 DLCA 모델에서 처럼 시간의 함수로 성장하였다. 이때 상수  $b$ 는  $0.83 \pm 0.03$ 으로 DLCA 모델의 값(0.57)과는 일치하지 않았다.

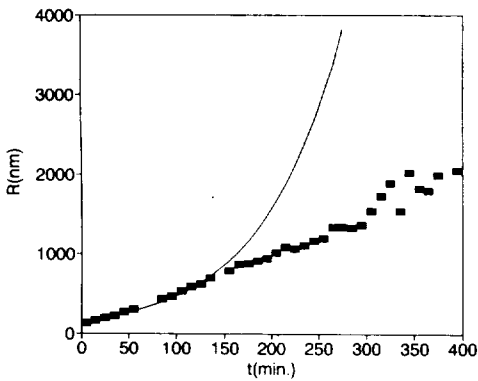


Fig. 4 The radius of cluster( $R$ ) as a function of the time (at  $T=25^\circ\text{C}$ ) The solid line represents the fit of  $R \sim e^{\alpha t}$  with  $\alpha=0.012$ .

그림4는 시료의 온도가  $25^\circ\text{C}$ 인 경우의 시간에 따른 응집체 반경을 나타낸 것으로 polystyrene 수용액에 염을 첨가한 후  $150 \pm 10$ 분 까지는 시료의 온도가  $20^\circ\text{C}$ 인 경우와 같이 응집체 반경이  $R \sim e^{\alpha t}$ 인 지수함수적으로 성장하였으나,  $150 \pm 10$ 분이 지난 후에는 응집체 반경은 그림5처럼  $R \sim t^b$ 인 시간의 함수로 성장하였다. 여기서 상수  $\alpha = 0.012$ 이었고  $b$ 는  $0.82 \pm 0.03$ 으로 시료의 온도가  $20^\circ\text{C}$ 인 경우와 일치하는 값을 보였다. 그림 6, 7, 8은 시료의 온도가 30, 40,  $50^\circ\text{C}$ 인 경우의 응집체의 반경을 시간의 함수로 측정한 결과를 나타낸 것이다. 시료의 온도가

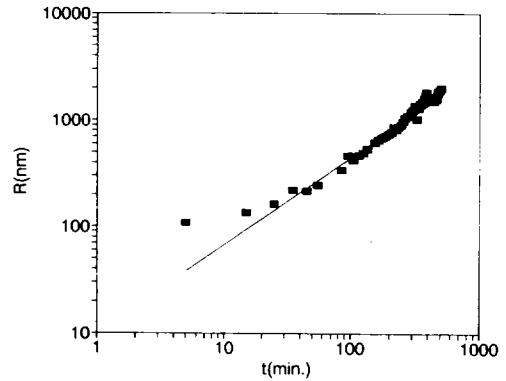


Fig. 5 The radius of cluster( $R$ ) as a function of the time (at  $T=25^\circ\text{C}$ ) The solid line represents the fit of  $R \sim t^b$  with  $b=0.82 \pm 0.03$ .

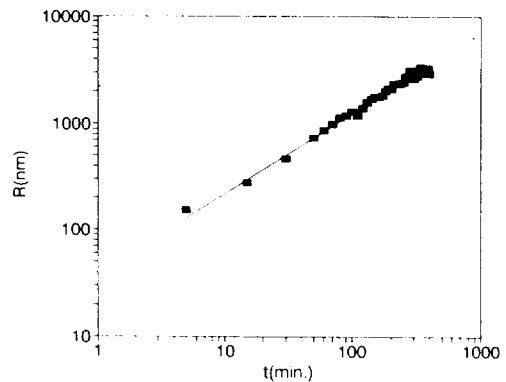


Fig. 6 The radius of cluster( $R$ ) as a function of the time (at  $T= 30^\circ\text{C}$ ). The solid line represents the fit of  $R \sim t^b$  with  $b=0.76 \pm 0.02$ .

높은 경우 응집체 반경은  $R \sim e^{\alpha t}$ 인 지수함수적으로 성장하지 않고  $R \sim t^b$ 인 시간의 함수로 성장함을 볼 수 있었으며 상수  $b$ 의 값은 각각  $0.76 \pm 0.02$ ,  $0.72 \pm 0.02$ ,  $0.71 \pm 0.03$ 으로 온도가 증가할수록 감소함을 보였다 (그림 9).

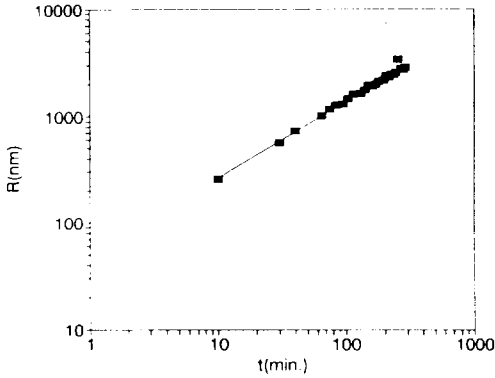


Fig. 7 The radius of cluster( $R$ ) as a function of the time (at  $T=40^{\circ}\text{C}$ ). The solid line represents the fit of  $R \sim t^b$  with  $b=0.72\pm 0.02$ .

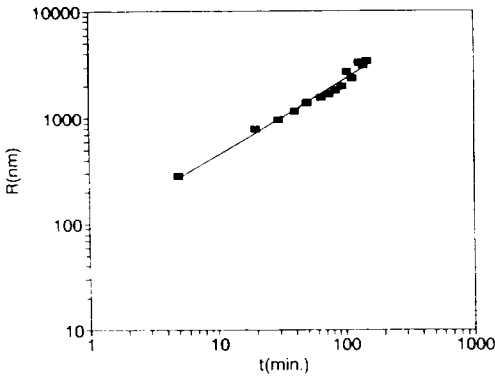


Fig. 8 The radius of cluster( $R$ ) as a function of the time (at  $T=50^{\circ}\text{C}$ ). The solid line represents the fit of  $R \sim t^b$  with  $b=0.71\pm 0.02$ .

Polystyrene 수용액에 염을 첨가한 후 100 분후의 응집체 반경 ( $R_{t=100}$ ) 및 응집체 반경이 1000nm 까지 성장하는데 걸린 시간 ( $t_{R=1000nm}$ )을 나타낸 것이 그림 10이다. 시료의 온도가  $20^{\circ}\text{C}$ 인 경우 염을 첨가하고 100 분이 지난후 응집체의 반경  $R_t$ 은 500nm이고

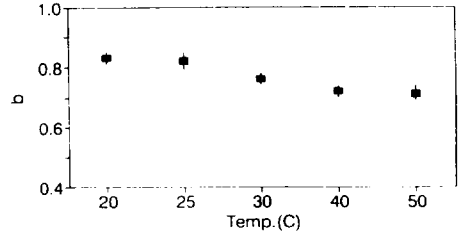


Fig. 9 The constant( $b$ ) at different temperature.

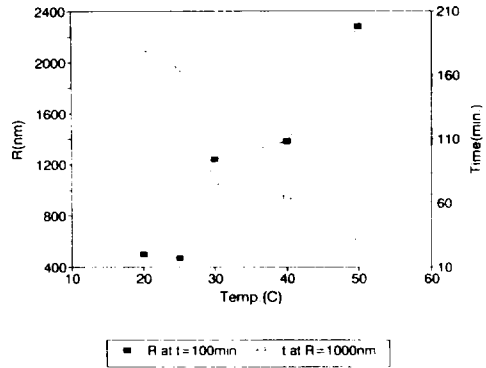


Fig.10. The cluster radius( $R_{t=100}$ ) and time( $t_{R=1000nm}$ ) as a function of the temperature.

시료의 온도가  $50^{\circ}\text{C}$ 인 경우는 2280nm로 같은 시간동안 4배이상 크기로 성장함을 보였다. 그리고 응집체의 반경이 1000nm까지 성장하는데 걸린 시간은 시료의 온도가  $20^{\circ}\text{C}$ 인 경우  $180\pm 10$ 분이 소요되었으나,  $50^{\circ}\text{C}$ 인 경우는  $30\pm 10$ 분이 소요되었다. 이러한 결과는 실온( $20^{\circ}\text{C}$ )에서 염의 농도가 낮은 경우는 느린 응집현상을 보여 동역학적 성장과정도  $R \sim e^{at}$ 인 지수함수의 형태를 보이는 반면, 염의 농도가 낮은 경우라도 시료의 온도가 높아지면 입자, 응집체의 운동이 활발해져 서로 충돌 기회가 많아지므로 응집체의 성장이 빨라지며, 따라서 보다 성긴 모양의 프랙탈 구조를 형성한다고 볼 수 있다.

DLVO이론(20)에 의하면, 콜로이드의 두 입자 사이의 쌍 포텐셜(pair potential) 에너지는 긴 영역(long-range) coulomb 반발력( $V_R$ )과 짧은 영역(short-range) van der Waals-Lodon 인력( $V_A$ )으로 주어진다. Coulomb 반발력은

$$V_R = \epsilon_m a \phi_a^2 \ln\{1 + \exp\{-2k_D a(x-1)\}\} \quad (3)$$

로 주어지며(9, 11) 여기서  $\epsilon_m$ 은 용매(sovellent)의 유전상수이며,  $1/k_D$ 는 Debye-Huckel screen length이며,  $\phi_a$ 는 입자의 표면 포텐셜이고,  $x = r/2a$ 이며,  $r$ 은 입자들의 중심에서 거리이며,  $a$ 는 구성 입자의 반경이다. 그리고 반경이  $a$ 인 입자들 간의 London-van der Waals 포텐셜은

$$V_A = -\frac{A}{12} \left[ \frac{1}{x^2} - 1 + \frac{1}{x^2 + 2} \ln\left| \frac{x^2 - 1}{x^2} \right| \right] \quad (4)$$

로 주어진다(9, 21). 여기서  $A$ 는 Hamaker 상수이며,  $x = r/2a$ 이다.

쌍 포텐셜은  $V = V_R + V_A$ 이며, 일반적으로 다른 응집 양식을 나타내는 두가지 형태로 구별된다. Ball 등(4)에 의하면, 낮은 이온세기인 경우(0.01-0.5 mol/l) 쌍 포텐셜은 포텐셜 장벽을 갖으며, ionic strength가 증가할수록 포텐셜 장벽이 감소하여 사라짐을 보였다. 높은 농도의 전해질을 첨가했을 때는 반발력이 완전히 차폐되어 포텐셜 장벽이 사라지게 되므로 입자들이 확산운동에 의해 서로 달라붙는 DLCA 형태의 응집을 하며, 보다

낮은 농도의 전해질에서는 반발력에 의한 포텐셜 장벽이 존재하고 응집과정은 재반응과정을 거친후 일어나는 RLCA의 응집형태로 특성지워진다.

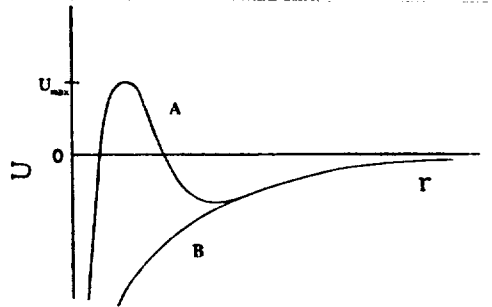


Fig. 11 Schematic representation of potential of the between charged colloidal particles. Curve A represents a reaction-limited aggregation system whereas curve B lead to rapid aggregation(ref.22).

Tang(22) 등은 응집율  $k$ 를

$$k \sim \frac{k_B T}{\eta} \exp\left(-\frac{V_{\max}}{k_B T}\right) \quad (3)$$

으로 표현하였으며, 여기서  $k_B$ 는 볼츠만 상수이고,  $\eta$ 는 용매의 점성계수이며,  $V_{\max}$ 는 최대 포텐셜 에너지로 장벽의 높이이다. 온도가 낮은 경우는 포텐셜 장벽에 의해 응집 양식이 결정되나 온도가 높아지면 포텐셜 장벽을 넘을 수 있는 높은 에너지를 갖는 입자와 응집체들이 증가하게 되므로 장벽효과가 없어지고 서로 달라붙을 확률이 증가하게 된다. 또한 온도의 증가에 점성계수의 감소로 확산 비율은 증가하게 되므로 응집율은 증가 될 수 있다.

따라서 우리 실험 결과에서는 polystyrene 수용액의 염(NaCl) 농도가 0.3 mol/l 인 낮은 전해액인 경우이므로 실온(20-25°C)에서는 포텐셜 장벽이 존재하여 응집형태가 RLCA의 양식을 따르나, 높은 온도(30-50°C)에서는 포텐셜 장벽을 넘을 수 있는 높은 에너지를 갖는 입자와 응집체들이 증가하여 포텐셜 장벽의 효과가 감소하게 되고 입자와 응집체들이 달라붙을 확률이 증가하게 되어 응집형태는 DLCA 양식으로 전이된다고 볼 수 있다. 또한 실온(20-25°C)에서 우리 실험 결과인 응집체 반경  $R$ 은 RLCA 양식으로 성장하다 일정 시간이 지난 후에 DLCA양식으로 전이 되는 현상을 보였는데, 이는 처음 일정 기간 동안은 농도가 낮으므로 포텐셜 장벽이 존재하여 입자들이 RLCA응집 형태에 의해 응집체들을 형성하며, 이렇게 형성된 응집체는 포텐셜장벽을 넘을 수 있는 높은 에너지를 갖게 되어 DLCA양식으로 보다 큰 응집체를 형성한다고 볼 수 있다.

#### IV. 결 론

Polystyrene 수용액에 농도가 0.3mol/l 인 염(NaCl)을 첨가하고 시료의 온도 변화에 따른 응집 현상을 연구하였다. 시료의 온도가 20°C인 경우와 25°C인 경우는 응집체의 반경은 RLCA 모델에서처럼  $R \sim e^{at}$ 인 지수함수적으로 성장하다가 각각 210, 150분이 지난 후에는  $R \sim t^b$ 인 power law 형태로 성장하였다. 그러나 실온 보다 높은 온도에서는 응집체의 반경은  $R \sim t^b$ 인 power law에 따라 성장하였고 이때 상수  $b$ 의 값은  $0.76 \pm 0.02$ ,  $0.72 \pm 0.02$ ,  $0.71 \pm 0.03$ 으로 온도가 증가함에 따라 감소하였다.

이러한 현상은 시료의 온도가 높아지면 입

자와 응집체의 운동이 활발해져 충돌 기회가 많아지고 콜로이드 입자의 반발력에 의해 형성되는 포텐셜 장벽을 넘을 수 있는 입자와 응집체들이 증가하기 때문이다. 그리고 온도가 높아짐에 따라 점성계수가 감소하기 때문에 응집율의 증가에 의한 결과로 볼 수 있다.

#### V. 참 고 문 헌

- [1] T. A. Witten and L. M. Sander, Phys. Rev. Lett. **47**, 1400(1981)
- [2] P. Meakin, Phys. Rev. Lett. **51**, 1119(1983).
- [3] D. A. Weitz, J. S. Huang, M. Y. Lin, and J. Sung, Phys. Rev. Lett. **53**, 1657(1984); **54**, 141(1985).
- [4] R. C. Ball, D. A. Weitz, T. A. Witten, and F. Leyvraz, Phys. Rev. Lett. **58**, 274(1987).
- [5] D. A. Weitz, J. S. Huang, M. Y. Lin, and J. Sung, Phys. Rev. Lett. **54**, 1416(1985).
- [6] D.W.Schaefer, J.E.Martin, P.Witzius, and D.S. Cannel, Phys. Rev.Lett. **52**, 2371(1984).
- [7] J.E.Martin, Phys.Rev. A. **36**, 3415 (1987).
- [8] C.Aubert and D.s. Cannell, Phys. Rev. Lett. **56**, 738(1986).
- [9] G. Balle, C.Cametti, P. Codastefano, and P. Tartaglia, Phy. Rev. **A35**, 837(1987).
- [10] C.Cametti, P.Codastefano, and P. Tartaglia, J.Colloid. Interface. Sci., **131**, 409(1989)]
- [11] P. W. Rouw and C.G. de Kruif, Phys. Rev. **A39**, 5399(1989); J.P. Wilcoxon, J.E.Martin, and D.W.

- Schaefer, *ibid.* **39**, 2675(1989); J. E. Martin, J. P. Wilcoxon, D. Schaefer, and J. Odinek, *ibid.* **41**, 4379 (1990); M. Y. Lin, H. M. Lindsay, D. A. Weitz, R. C. Ball, R. Klein, P. Meakin, *ibid.* **41**, 2005(1990); P. Carpineti, F. Ferri, and M. Giglio, *ibid.* **42**, 7347(1990).
- [12] D. J. Hemker and C. W. Frank, *Macromolecules*, **23**, 4404(1990).
- [13] J. C. Gimel, D. Durand, and T. Nicolai, *Macromolecules*, **27**, 583(1994).
- [14] D. C. Kim, J. Y. Ryu, T. K. Lim, *J. Korean Phys. Soc.* **29**, 460(1996)
- [15] D. C. Kim, M. H. Kang, T.K.Lim, Sae Mulli(The Korean Physical Society) **35**, 644 (1985).
- [16] T. Vicsek, *Fractal Growth Phenomena*, 2nd ed. World scientific publishing Co., Singapore, London (1992)
- [17] B. J. Berne and R. Pecore, *Dyamic Light Scattering*, (Wiley, New York, 1976)
- [18] D. E. Kopel, *J. Chem. Phys.* **54**, 4814(1972).
- [19] D. A. Weitz, M. Oliveria, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1433(1984)
- [20] B. W. Derjaguin and L. Landau, *Acta Phys. Chim. Debricina* **14**, 633(1941); E. J. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids* (Elsevier, Amsterdam, 1948).
- [21] R. H. Ottewill and J.N. Shaw, *Discuss. Faraday Soc.* **42**, 154(1966); J.W.Goodwin, T.Gregory, and J.A. Stil, *Adv.Colloid Interface Sci.* **17**, 185(1982).
- [22] P. Tang, D. E. Colflesh, and B. Chu, *J. Colloid. Interface Sci.* **126**, 304(1988).

동적 광 산란 실험을 이용하여 다양한 온도에서 polystyrene 입자의 상관함수를 측정하였다. 20℃와 25℃에서는 유체역학 반경은 각각  $210 \pm 10$ ,  $150 \pm 10$ 분까지는  $R \sim e^{a't}$ 인 지수함수적으로 성장하여 RLCA 모델과 일치하였다. 그러나, 일정한 시간이 지난 후에는 유체역학 반경은  $R \sim t^b$ 의 시간의 함수로 성장하여 DLCA 모델과 일치하였다. 한편, 30℃와 50℃에서는 유체역학 반경은 처음부터  $R \sim t^b$ 의 시간의 함수로 성장하여 DLCA 모델과 일치하였다.

이러한 현상은 온도가 증가함에 따라 점성 계수가 감소하기 때문에 입자와 응집체의 운동이 증가하게 된다. 그리고 고에너지 입자와 응집체의 수가 증가하게되어 달라붙을 확률이 증가하는데 있다.