

1

<학술논문>

나노스케일 도예 기법: 전기 방사된 나노젯의 코일링

김성호[†] · 장영수* · 김호영**

Nanopottery: coiling of electrospun nanojets

Sungho Kim, Young-Soo Chang and Ho-Young Kim

Key Words: Electrospinning (전기방사) , Liquid Coiling (유체코일링)

Abstract

In an electrospinning process, nanofibers are produced from a droplet of a viscoelastic polymer solution subjected to strong electric field. To date, intrinsic bending instability of the electrical jets has resulted in random piles of nanofibers on a grounded collector plate. Here we report a novel electrospinning process where a hollow micropillar is constructed by the coiling of nanofibers on a sharp grounded collector. We show that the hollow microstructure formation can be explained by the viscous fluid rope coiling theory. The current process can be employed for the fabrication of three-dimensional scaffolds for cell culturing and the three-dimensional nanoprinting.

기호설명

ρ : 밀도 (kg/m^3)
 Ω : 각속도 (rad/s)
 a : 폴리머 젯의 반지름 (m)
 R : 코일의 직경 (m)
 U : 폴리머젯의 속도 (m/s)
 μ : 점성계수 ($N \cdot s/m^2$)
 ν : 동점성계수 (m^2/s)
 E : 전기장 (N/C)
 ϵ : 유전율 ($C^2/N \cdot m^2$)
 d_{tip} : 핀 끝단의 지름
 M_I : 관성에 의한 모멘트
 M_v : 점성에 의한 모멘트

1. 서론

전기방사법(electrospinning)은 지름 1 μm 이하의 가는 섬유를 손쉽게 얻을 수 있는 공정으로 필터, 약물 전달, 보호복, 세포증식의 scaffold 등의 분야에서 새롭게 각광 받고 있다. 전기방사로 얻을 수 있는 섬유의 지름은 3 nm에서 2 μm 사이에서 실험조건에 따라 다양하게 조절 가능하다. 특히 생체공학분야에서의 응용이 눈에 띄는데, 전기방사로 얻을 수 있는 섬유의 굵기가 체세포가 성장하는 주위의 환경과 유사한 길이 스케일이기 때문이다. 이러한 성질을 이용하여 생체공학분야에서는 체세포의 증식을 위한 환경을 만드는데 전기방사법으로 만든 섬유를 사용하기도 한다.[1] 그러나 현재까지의 연구는 2차원의 평면조직위에서 세포를 증식하는데 그치고 있다. 따라서 세포가 성장할 때의 주위 환경을 보다 정밀하게 모사하기 위해 나노스케일의 가는 섬유로 만든 3차원 구조물의 필요성이 대두되고 있다.

[†] 학생회원, 서울대학교 기계항공공학부
E-mail: asvs@snu.ac.kr
TEL : (02)880-9287 FAX : (02)880-9287
* 선임연구원, 한국과학기술연구원
** 조교수, 서울대학교 기계항공공학부

본 연구에서는 전기방사법으로 뽑아낸 나노스케일의 폴리머 섬유를 이용하여 만든 3차원 구조물 제작의 가능성을 제시하려고 한다.

전기방사로 뽑아낸 섬유는 같은 극성을 가져서 서로 밀어내기 때문에 작은 간섭에도 큰 불안정성을 보이며 예측할 수 없는 움직임을 보인다. 이런 불안정성을 방지하기 위한 노력으로 Teo 등은 ground의 모양을 뾰족하게 만듦으로써 전기장의 방향이 한 곳으로 모이도록 유도하였으며,[2] Sun 등은 전기 젓이 나오는 테일러콘과 ground 사이의 거리를 최소화함으로써 전기방사의 불안정성을 미연에 방지하도록 하였다.[3]

한편, R.Kessick 등은 평판위에 PEO(poly ethylene oxide) 수용액을 전기방사 하였을 때 나선형의 문양이 나타나는 것을 처음 보고 하였다.[4] 이는 점성이 큰 액체를 일정한 높이에서 움직이는 평판위에 부었을 때 나타나는 현상으로써, 이를 통해 전기방사 된 PEO 수용액이 점성이 큰 유체와 비슷한 성질을 지님을 유추할 수 있었다. 본 연구에서는 위에 언급한 공정과 결과들을 종합하여 마이크로 스케일의 코일을 만드는데 성공하였고, 점성유체의 코일링 이론과의 비교를 통해 둘 사이에 유사한 경향성이 있음을 확인 하였다.

2. 마이크로 기둥의 제작공정

2.1 실험장비와 방법

Fig. 1은 전체 실험장비의 개략도를 나타낸 것이다. 실험에 사용한 용액은 PEO(poly ethylene oxide)(Mv=300,000) 5 wt % 이며 정밀한 유량 제어를 위하여 실린지 펌프(Picoplus, Harvard Apparatus)를 사용하였으며, 고전압의 발생을 위해 최고 10 kV까지 출력을 낼 수 있는 파워 서플라이(Bertan)를 사용하였다. 전기방사에 사용하기 위한 마이크로 스케일의 액적을 만들기 위하여 외경 200 μm , 내경 100 μm 의 초소형 팁을 사용하였고, ground는 특수 가공을 통하여 윗면의 직경이 25 μm , 50 μm , 100 μm , 250 μm 인 금속 원추(metal cone)를 사용하였다. 실험의 모든 공정은 초당 5000프레임을 찍을 수 있는 초고속 카

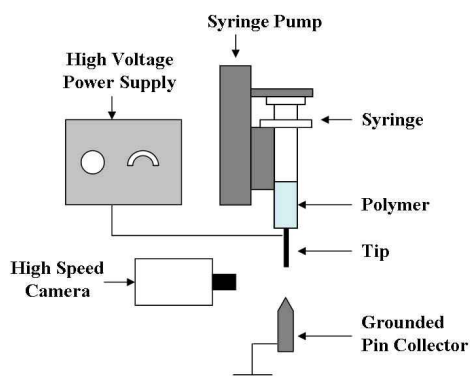


Fig. 1 Schematic representation of electrospinning experiment set up.

메라를 사용하여 기록하였다.

전기방사법에서 전압이 너무 낮을 경우 테일러콘이 발생하지 않으며, 전압이 높을 경우 멀티젓(multi-jet)이 발생한다. 본 연구에서는 적정조건으로 2000 V의 전압과 1.5 mm의 팁과 핀 사이 거리를 사용하여 전기방사를 수행하였다.

2.2 유체의 코일링 현상 해석

2.2.1 코일 반지름의 결정조건

본 연구에서 나타난 현상은 점성이 큰 액체를 일정높이 이상에서 부었을 때의 나타나는 형상과 유사하다.(Fig. 2) 점성유체가 코일모양으로 말아올라가는 현상은 Mahadevan등에 의해 이론화까지도 되었으며 그 내용은 다음과 같다.[5,6]

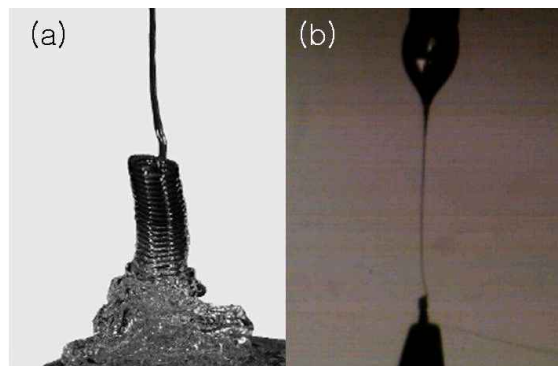


Fig. 2 Analogy between coiling of viscous fluid(a) and electrospun liquid jet(b)

점성유체의 코일링은 유체가 돌면서 생기는 원심력과 그에 저항하는 유체의 점성력이 균형을 이루면서 발생한다. 원심력은 반지름과 각속도의 제곱의 곱이므로 단위부피당 원심력은 다음과 같이 스케일링 할 수 있다.

$$f \sim \rho \Omega^2 R \quad (1)$$

유체 젯의 단위부피는 $a^2 R$ 으로 스케일링을 할 수 있으며, 위에서 구한 원심력에 거리를 곱해주면 원심력이 유체에 가하는 모멘트를 구할 수 있다.

$$M_I \sim f a^2 R^2 \sim \rho \Omega^2 a^2 R^3 \quad (2)$$

(2)식에서 구한 모멘트와 균형을 이루는 힘은 점성력으로 인해 발생하는 모멘트이다. 유체 젯의 단면에서 발생하는 점성력은 다음과 같이 스케일링을 할 수 있다.

$$\sigma \sim \mu U a / R^2 \quad (3)$$

점성력에 의한 모멘트는 점성력에 단면의 중심으로부터 거리를 곱해주고 면적으로 적분을 하여 구할 수 있다.

$$M_v \sim \int \sigma a dA \sim \mu U a^4 / R^2 \quad (4)$$

앞에서 구한 두 모멘트가 균형을 이룬다고 가정하였을 때 외부조건에 따른 코일의 직경을 예측하는 모델을 세울 수 있다.

$$M_I \sim M_v \quad (5)$$

$$R \sim (v a^2 / U)^{\frac{1}{3}}$$

즉 코일의 반지름 R 은 실험초기조건 $v a^2 / U$ 의 $1/3$ 제곱과 비례하는 것을 알 수 있다.

2.2.2 코일의 형성 범위

점성유체의 코일링은 유체의 점성과 반지름, 그리고 속도가 어느 특정범위 안에 있을 때만 발생하는 현상이며 Cruickshank등은 실험을 통해 점성유체의 코일링이 특정 레이놀즈수 범위 내에서만 발생하는 현상이라는 것을 실험을 통해 증명했다.[7] 앞 절에서 사용한 Mahadevan등의 코일링 이론을 사용하면 코일의 형성 범위 또한 유도가 가능하다.

코일의 반지름이 유체 젯의 반지름보다 커야하

는 것은 코일 형성의 필요조건이다. 앞절에서 구한 스케일링 법칙을 적용하면 이 관계를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R > a$$

$$C \{ (v a^2 / U)^{1/3} \} > a \quad (6)$$

여기서 C 는 비례상수이다. (6)식의 변수들을 우변에 모아서 정리하면 다음과 같다.

$$C^* > a U / v \quad (7)$$

(7)식에서 부등호의 우변은 유체젯의 레이놀즈수와 같은 차원이기 때문에 다시 정리를 하면 다음과 같은 결론에 도달한다.

$$Re < C^* \quad (8)$$

즉 유체 젯의 레이놀즈수가 어느 특정한 값 이하일 경우에만 코일링이 발생 하는 것을 실험적으로 뿐만 아니라 이론적으로도 확인 할 수 있다.

3. 실험결과

3.1 코일의 형성 과정

Fig. 3은 전기방사로 인해 만들어진 폴리머섬유가 코일을 형성하며 말아 올라가는 과정을 보여준다. 점성유체의 그것처럼 폴리머 섬유가 내려옴과 동시에 동심원을 그리며 말아 올라가는 것을 확인 할 수 있다. 동영상을 분석하여 측정된 섬유의 직경은 379 nm이며 최종 높이는 64 μ m 이고 폴리머 젯이 내려오는 속도는 3.48 mm/s 이다. Fig. 4의 SEM 사진을 보면 코일을 만들며 쌓아 올라간 구조물이 마치 도자기와 같이 속이 비어 있는 기둥모양임을 알 수 있다.

Table 1은 마이크로 기둥이 쌓일 당시의 실험 파라미터들을 나타낸 것이다. 실험 결과들은 모두 같은 실험조건에서 얻었으며, 팁과 그라운드

Table 1 Experimental parameters of coiling

No	Jet diameter(nm)	velocity(mm/s)	Coil diameter(μ m)
1	628	0.931	14.3
2	379	3.48	7.39
3	476	4.22	8.57
4	397	8.19	6.43
5	694	2.38	12.5
6	549	4.77	9.34

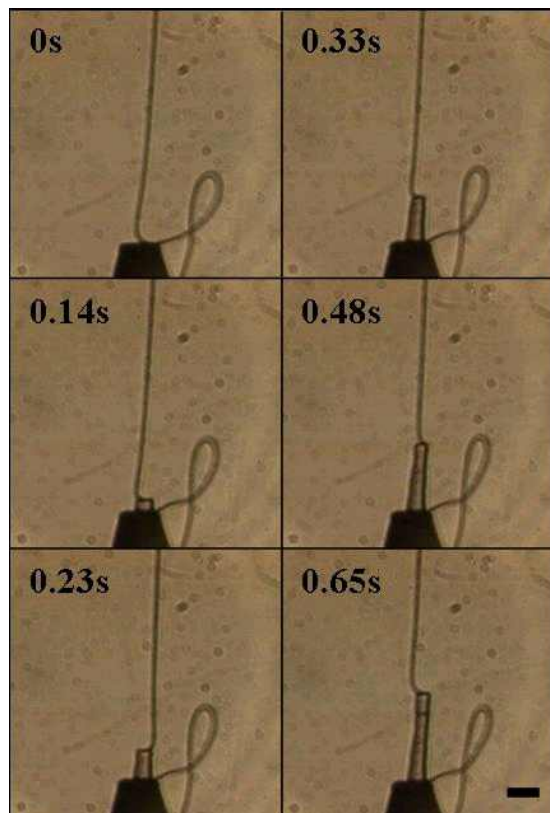


Fig. 3 Coiling up of electrospun polymer jet. Scale bar, 20 μ m

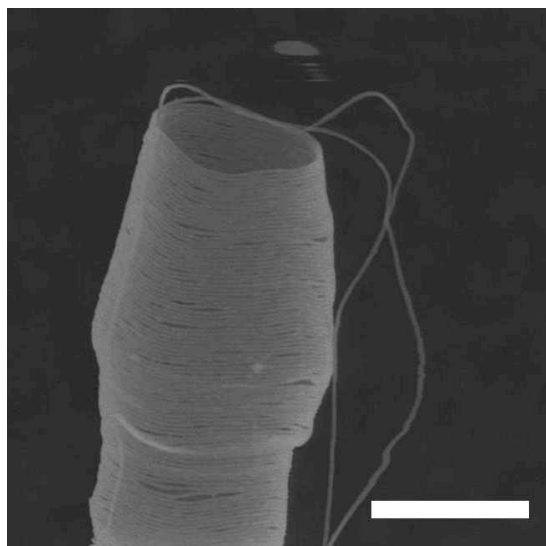


Fig. 4 SEM image of coiled nanofiber. Scale bar, 10 μ m

사이는 1.5 mm로 일정하게 유지하였고, 가해진 전압 또한 2000 V로 일정하였다. 그러나 동일한 실험조건에서도 전기방사 된 폴리머 젯의 직경과 속도가 조금씩 다르며 그에 따른 코일의 직경도

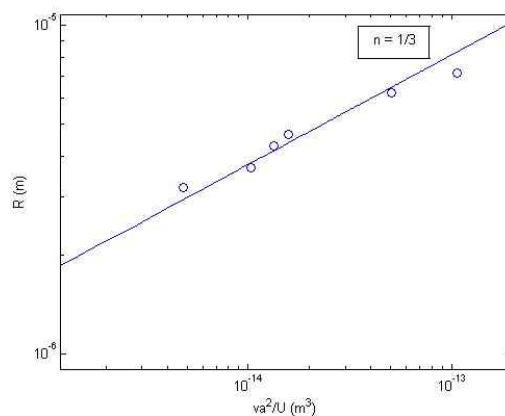


Fig. 5 Experimental results on log plot.

조금씩 달라지는 것을 발견할 수 있다. 실험결과 값들을 식(5)에서 유도한 스케일링 식에 대입하여 그래프로 나타낸 것이 Fig. 5 이다.

Fig. 5에서는 실험조건에 따른 코일의 지름 변화를 확인 할 수 있다. 가로축에 스케일 해석으로 구한 va^2/U 을 대입하고 세축에 코일의 지름을 대입 하였을 때, 실험 결과들이 스케일 해석에서 구한 va^2/U 의 1/3제곱에 근접한 값들을 보임을 알 수 있다. 이 결과를 토대로 전기방사로 얻은 코일이 점성유체의 코일링 이론과 유사한 경향성을 띄는 것을 실험적으로 확인 할 수 있었다.

3.2 점성 유체 코일링과의 차이

Cruickshank등은 점성유체가 특정 레이놀즈 수 범위에서만 코일링이 발생하는 것을 실험을 통해 확인하였다. 본 연구에서 발견되는 폴리머섬유의 코일링 현상은 점성유체의 그것과 유사하지만 작용하는 힘이 다르다. 점성유체의 경우 중력에 의해 유체가 움직이는 반면에 폴리머 섬유의 경우 주변에 작용하는 전기력에 의해 나노 젯이 발생한다. 그런데 항상 일정한 방향으로 작용하는 중력과는 달리 전기장의 방향 및 크기는 주변 환경의 기하학적 구조에 큰 영향을 받는다. 전기장의 변화가 코일링의 형성에 어떠한 영향을 주는지 알아보기 위하여 전기장의 영향을 나타낼 수 있는 새로운 무차원수를 도입하였다. 전기장에 영향을 주는 변수들 전기장의 크기 E , 용액의 유전

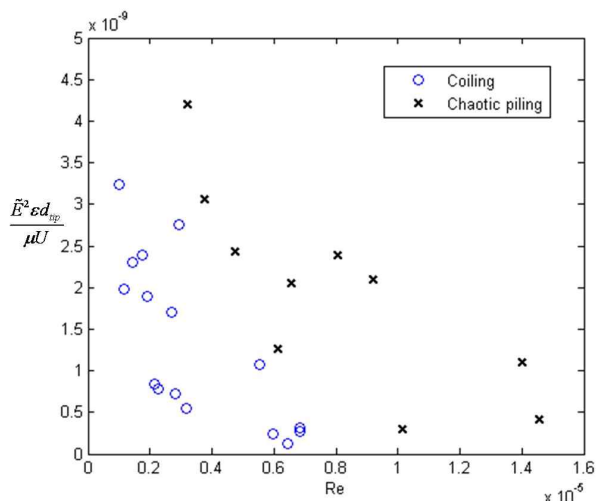


Fig. 6. Regime diagram for coiling experiment

을 ϵ , 금속원추 끝단의 지름 d_{tip} , 용액의 점성 μ , 그리고 유체 젯의 속도 U 이다. 이 변수들의 차원해석을 통해 얻은 무차원수는 다음과 같다.

$$\Pi = \frac{E^2 \epsilon d_{tip}}{\mu U}$$

레이놀즈수를 통해 폴리머 젯의 관성으로 인한 효과를 살펴볼 수 있다고 하면, 새로 구한 무차원수로는 전기장의 분포에 따른 효과를 살펴볼 수 있다. 두 무차원수를 사용하여 코일의 발생 여부를 Fig. 6 에 나타냈다.

점성유체와 마찬가지로 폴리머섬유의 코일링도 어느 특정 레이놀즈수 이하에서만 발생하는 것을 발견 할 수 있다. 전기장의 영향을 살펴 보았을 때 어느 특정한 값 이하에서만 코일링이 발생하는 것을 발견할 수 있는데 이는 금속원추 끝단의 지름이 어느 크기 이상으로 커질 경우 전기장의 형태가 방사형으로 펼쳐지기 때문에, 안정적인 전기방사가 발생하기 힘든 환경이 된다. 또한 두 영역의 경계가 우하향의 경향성을 보이는 것은 같은 크기와 형태의 전기장 내에서도 관성이 작을 경우에 더 안정적으로 코일을 얻을 수 있음을 나타낸다.

4. 결론

마이크로 스케일의 기둥을 제작하기 위한 새로운 방법으로 전기방사법으로 얻은 폴리머섬유로

코일을 쌓는 연구를 수행하였다. 전기방사로 쌓아올린 코일은 이론적으로 확립된 점성유체의 코일링 현상과 유사성이 있었으며 실험결과는 이론식과도 잘 일치하는 경향성을 보였다. 이 연구는 기존의 2차원에만 국한되어 있던 전기방사의 응용사례를 3차원으로 새롭게 확장될 수 있는 가능성을 보여주었으며, 특히 체세포가 자라나기 위한 환경을 모사하는데 도움을 줄 것으로 기대한다.

후 기

본 논문은 과학기술부 기초과학연구사업(R01-2006-000-10444-0)의 지원으로 이루어졌습니다.

참고문헌

- (1) Yoshimoto, H., Shin, Y. M., Terai, H. and Vacanti, J. P., 2003, "A biodegradable nanofiber scaffold by electrospinning and its potential for bone tissue engineering," *Biomaterials*, Vol. 24, pp. 2077-2082
- (2) Teo, W. E., Kotaki, M., Mo, X. M. and Ramakrishna, S., 2005, "Porous tubular structure with controlled fibre orientation using a modified electrospinning method," *Nanotechnology*, Vol. 16, pp. 918-924
- (3) Sun, D., Chang, C., Li, S. and Lin, L., 2006, "Near-Field Electrospinning," *Nano Lett.*, Vol. 6, No. 4, pp. 839-842
- (4) Kessick, R., Tepper, G., 2004, "Microscale polymeric helical structures produced by electrospinning," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, No. 23, pp. 4807-4809
- (5) Mahadevan, L., Ryu, W. S. and Samuel, A. D. T., 1998, "Fluid 'rope trick' investigated," *Nature*, Vol. 392, pp. 140

(6) Mahadevan, L., Ryu, W. S. and Samuel, A. D. T., 2000, "Correction: Fluid 'rope trick' investigated," *Nature*, Vol. 403, pp. 502

(7) Cruickshank, J. O., Munson, B. R., 1981, "Viscous fluid buckling of plane and axisymmetric jets," *J. Fluid Mech.*, Vol. 113, pp.221-239