

Electrospray 공정을 이용한 PMMA nano/micro beads 제조에 관한 연구

Fabrication of PMMA nano/microbeads using a modified electrospray method

*안승현, 윤현, 이형진, 전호준, 이형남, 박김문, 김근형

* S. H. Ahn, H. Yoon, H. J. Lee, H. J. Jeon, H.N. Lee, G.M. Park, #G.H. Kim(gkim@chosun.ac.kr)

바이오/나노 유체 실험실, 조선대학교 기계공학과

Key words : electrospraying, complex electric field, PMMA

1. 서론

전기유체역학(electrohydrodynamics process)은 고전압에서 발생하는 전기장을 이용하여 액체 상태인 재료를 이동시켜 마이크로/나노 사이즈의 비드를 생성시킬 수 있다. 이러한 연구는 신소재, 분자 질량분석, 산업적 페인팅, 분석 화학, 점화장치 등 다양한 응용분야를 가지고 있다[1-3]. 전기 방사장치(electrospinning)와 전기 분무장치(electrospray)는 고전압이 걸린 모세관 노즐 tip(nozzle tip)을 통해, 속도를 제어한 고분자 용액이 모세관의 노즐 끝부분으로 통과할 때 용액은 고전압의 전기장으로 인해 많은 전하를 갖는 이온액체가 만들어진다. 즉, 용액상의 양이온들은 표면에 축적되며 타겟 방향으로 이동이 이루어져 ‘테일러 콘(Taylor cone)’을 형성하게 된다. 축적된 양 이온들로 생긴 전기력이 표면장력에 영향을 주어 증가할 때, 이온 물방울들은 모세관의 노즐 끝 부분을 통과 하면서 분출하게 된다. 마이크로/나노 사이즈의 비드(bead)를 만드는 방법으로서 전기장을 사용한 전기 분무장치와 공기의 압력을 이용한 분무노즐, 초음파를 이용한 ultrasonic nebulizer는 마이크로 사이즈 생성할 수 있는 일반적인 방법들이다[4].

일반적으로 Ultrasonic nebulizers 방법과 분무노즐방식은 생성된 비드들 간의 간섭이 생겨 응집을 유발 시키거나 비드들의 크기생성에 있어 많은 문제점을 보이고 있는 반면, 전기장을 이용한 전기 분무 장치는 비드의 표면에 전기장으로 인한 전하가 띄게 됨으로서 비드간의 응집이 이루어지지 않고, 나노 사이즈의 비드까지 제어가 가능해 큰 장점을 가지고 있다. 수십 마이크로/나노미터 크기까지 다양한 영역의 비드들이 만들어 지는 전기 분무장치에 사용되는 용액은 알루미늄, 세라믹 등과 같은 금속이 녹아있는 현탁액을 전기 분무 시켜 물리, 전기, 화학적으로 특성이 우수한 소재를 만드는데 사용되어 지고 있다[5-6].

본 연구는 복합 전기장을 이용한 전기 분무장치를(그림 1.) 이용한 공정으로 Poly(ethylene terephthalate)(PET) 필름위에 마이크로/나노미터크기의 Poly(methylmethacrylate)(PMMA)용액을 사용하여 비드들의 크기, 균일성, 분포성 등을 제어할 수 있도록 하기위하여 다중전기장을 이용하였다. 얻어진 비드들의 크기와 균일성, 분포성 등은 기존의 방식인 전기 분무장치를 통하여 얻어진 것들과 비교분석 하였다.

2. 재료 및 시료 제조

재료 본 연구에서 PMMA($M_w = 120,000$)와 DMF(N,N-dimethyl formamide, Junsei Chemical co.), Acetone을 사용하였다. 전기 분무를 위한 고분자 용액은 상온에서 solvent 와 PMMA를 혼합하여 5 wt%로 만들어 사용하였다. 시간변화에 의한 영향을 최소한으로 줄이기 위해 밀폐 및 용액 제조 후 6시간 이내에 실험 하였다. 사용된 전기 분무장치의 모든 전극들은 구리를 사용하였고, 타겟의 표면위에 PET필름을 고정하여 노즐을 통하여 압출된 용액을 PET필름 표면위에 분무 하였다.

3. 실험

그림1(a)에서 보여준 것처럼 일반적인 전기 분무 공정은 노즐 부에 고전압의 DC전압을 걸어주었다. 노즐 팁과 타겟 사이에 축적된 전기장으로 인해 액체상태의 고분자 물질은 모세관의 노즐 끝 부분을 통과 하면서 타겟을 향해 분출하게 되는 것이다. PMMA 용액을 일정한 속도로 유지하며 압출시킬 수 있도록 syringe pump를 사용하였고, 타겟과 노즐 사이의 전기장을 이용하여 PMMA 용액을 비드 형태로 PET 필름에 분무 하였다[7].

일반적인 전기 분무 공정은 크기, 비드 사이즈의 편차를 제어함에 있어서 많은 한계성을 갖고 있다. 이것을 보완하여 좀 더 균일한 크기의 비드를 분무 할 수 있도록 하기 위해 PET필름 후면에 AC전원에 의한 전기장을 걸어 줌으로서 일반적인 전기 분무 공정에서 이루어지는 비드들을 보다 효율적으로 분산시킬 수 있는 시스템을 구성하였다.

그림1(b)에서와 같이 일반적 전기 분무장치의 구성 요소를 유지하며 타겟 부에 DC와 AC를 동시에 가하는 방식을 적용하였다.

DC전압의 유량 노즐과 타겟 간의 거리는 140 mm로 일정하게 유지한 상태에서 타겟 부에 가해지는 AC전압을 바꾸어 주었고 유량에 따른 영향력을 측정하였다. 일반적 전기 분무장치와 복합 전기장 분무 장치에서 PMMA 액체가 분무될 때 각각의 전기장이 비드 생성에 가하는 영향력을 비교하였다. 또한, 동일한 AC전기장이 가하여진 상태에서 주파수에 따른 비드들의 크기를 측정하여 유량별 실험을 하였다.

이렇게 전기장이 추가된 실험에서 복합전기장 방식과 일반적인 전기 분무 방식을 통하여 분무된 비드를 비교하여 타겟 주위의 AC전기장이 분무되는 비드에 어떠한 변화를 시킬 수 있는지 관찰 하였다.

제조된 비드의 형태 및 균일도 측정 분무된 비드들은 주사전자 현미경으로 관찰 하였으며 이들의 사진으로서 비드들의 크기를 계산하였다.

4. 결과 및 결론

본 연구에서는 일반적인 전기 분무방식의 제한적 요소를 줄이고 비드들의 제조 시 일정한 크기의 비드 생성과 제어가 가능하게 하기위해 타겟부에 AC전압을 걸어 타겟으로 다가오는 비드들을 추가적으로 분산시켜 더욱 고르게 분배시킬 수 있었다.

그림 2는 각각의 프로세스에 대한 process diagram을 보인 그래프이다. 그림2에 기입한 각각의 조건들에서 DC전압만이 전기장을 형성할 때, 불안정한 분무과정과 안정적인 분무과정 간의

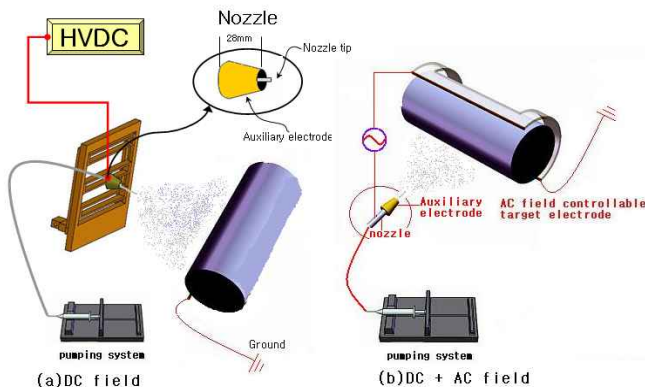


Figure 1. Schematic of the electrospray setup with (a) the normal electrospray method and (b) the modified auxiliary electrode.

평균전압을 설정하여 DC전압을 고정 한 후, AC전압의 전기장을 가하여 조건을 확인 하였다. 이 과정에서 복합 전기장에 의한 영향력이 안정적 분무를 하도록 하는 것을 확인하였다. 그림2(b)는 DC전압과 비교를 위해 1 ml/h에서 18.9 kV, 2 ml/h에서 19.9 kV로 DC를 고정한 후 주파수의 변화를 주어서 얻어진 프로세스 다이그램 결과이다.

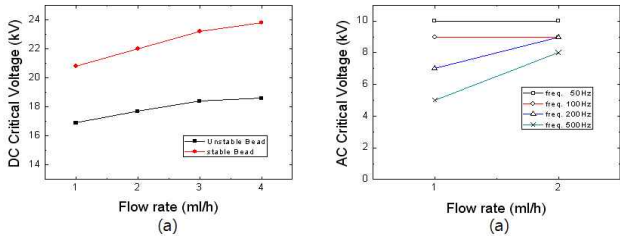


Figure 2. Process diagram. (a) DC Field and (b) DC + AC Field.

또, 높은 DC전압을 사용함에 있어서 전극으로 노즐 팁 끝만을 사용하지 않고 보조전극을 사용하였고, 용액을 분무 하는데 직접적 영향을 가하는 기존 단일 전기장의 전기장 방향에 AC전압의 전기장을 사용하여 다른 영향력을 주었고 비드들의 크기를 조절할 수 있었다.

그림3(a)과 같은 일반적인 전기 분무장치는 노즐에 걸리는 DC전압의 변화에 따라 전압이 증가할수록 비드의 평균 크기가 비교적 일정해 졌고, 본 연구에서 사용한 DC전압과 AC전압을 이용한 복합전기장을 결합한 방법은 타겟 부에 가해지는 전압과 일정한 주파수가 주어지면 타겟 부 주위에 전기장이 강하게 형성 되어 졌다. 이로 인해 분무되어지는 비드들이 일정한 형태의 균일성 갖게 되었고, PET필름의 표면에 분무된 비드들의 평균크기 또한 작아짐을 주사형전자현미경을 통하여 확인 할 수 있었다. 그림3(a)는 일반적인 전기 분무방식으로 DC전압만을 이용하여 분무하였고, 그림3(b), (c), (d), (e)는 본 연구에서 실험한 AC전압의 전기장을 이용한 복합 전기 분무 방식으로, 일반적 방법과의 비교를 위해 그림3(a)에 주어진 DC전압 20.8 kV를 고정하여 AC전압에서 주파수를 변화시켜 주는 방식으로 분무를 하였다. 각 실험의 노즐 타겟 간의 거리(140 mm), 유량의 속도(1 ml/h)는 고정하였다.

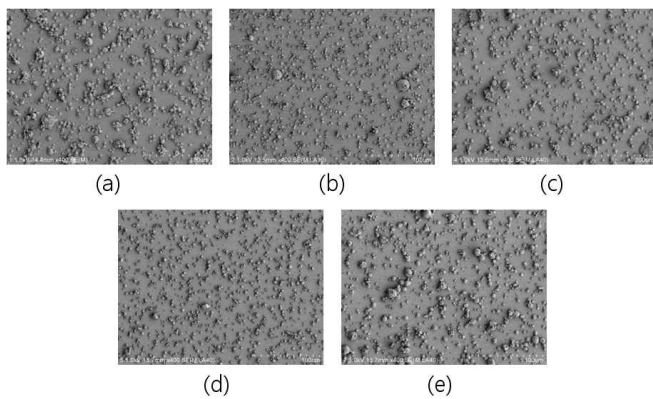


Figure 3. SEM images of electro sprayed micro/nano size beads with normal and the process supplemented with AC field (a) DC 20.8 kV, (b) Vp-p 4kV Freq. 10Hz, (c) Vp-p 8kV Freq. 10Hz, (d)Vp-p 4kV Freq. 200Hz, (e) Vp-p 8kV Freq. 200Hz.

각 비드들의 크기에 대한 크기분포(그림4)를 구해볼 때 일반적인 전기 분무과정에서 분무된 결과보다 본 연구에서 제안된

복합전기장을 사용한 전기 분무 시스템에서의 비드들이 크기 균일성을 갖고 평균크기 또한 일반 전기분무 결과보다 작은 bead를 얻을 수 있었다.

각 조건별 평균 크기 및 표준 편차는 다음 table 과 같다.

Table. Average Bead size and standard deviation.

	DC	Vp-p 4kV 10Hz	Vp-p 8kV 10Hz	Vp-p 4kV 200Hz	Vp-p 8kV 200Hz
평균	4.30	3.01	2.09	3.94	4.41
표준편차	±1.62	±0.61	±0.68	±1.26	±1.17

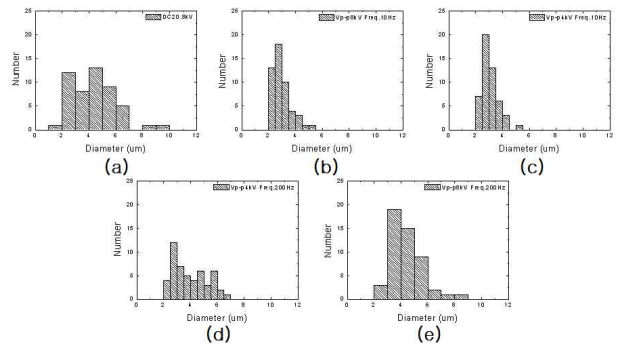


Figure 4. Size distribution of electro sprayed micro/nano beads. (a) DC 20.8 kV, (b) Vp-p 4 kV Freq. 10Hz, (c) Vp-p 8 kV Freq. 10Hz, (d)Vp-p 4 kV Freq. 200Hz, and (e) Vp-p 8 kV Freq. 200Hz.

감사의 글

본 연구는 조선대학교 RIC 센터의 지원을 받아 연구되었습니다.

참고문헌

1. H. Okuda, & A. J. Kelly, "Electrostatic atomization-experimental, theory and industria applications. Physics of Plasmas", 3, 2191-2196 (1996)
2. M. Sato, H. Takahashi, M. Awazu, & T. Ohshima, "Production of ultra-uniformly-sized silica particles by applying AC superimposed on DC voltage. Journal of Electrostatics", 46, 171-176 (1999).
3. O. V. Salata, P. J. Hull, & P. J. Dobson, "Synthesis of nano-meter-scale silver crystallites via a room-temperature electrostatic spraying process." Advanced Materials, 9, 413-417 (1997).
4. S. Hartwig, E. Fadi, "Factors affecting aerosol performance during nebulization with jet and ultrasonic nebulizers. European Journal of Pharmaceutical Sciences", 19, 443-455 (2003)
5. V. N. Morozov, Y. Tamara, & N. R. Kallenbach, "Atomic force microscopy of structures produced by electro spraying polymer solutions." International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 178, 143-159 (1998)
6. D. A. Grigoriev, M. J. Edirisinghe, X. Bao, J. R. G. Evans, & Z. B. Luklinska, "Preparation of silicone carbide by electro-spraying of a polymeric precursor." Philosophical Magazine Letter, 81, 285-291 (2001).
7. M. Cloupeau, B. J. Prunet-Foch, electrostatics 25, 165 (1990).