

직경 10- μm 이하의 야누스 입자 생성

안상훈* · 유정열**

Generation of Janus particles smaller than 10- μm in diameter

Sang Hoon Ahn* and Jung Yul Yoo**

Key Words : Janus particle(야누스 입자), Microchannel(마이크로 채널), Particle solidification(입자응고)

Abstract

The particle which has two different characteristics on both sides is called Janus particle which is emerging as a key material in microscale transport systems. For example, if one hemisphere has polarity and the other does not, then nonpolar sides would attract each other so that a complex cluster is formed. Thus, this fascinating material can be used as an element of twisting ball panel display, complex micro-scale clusters, drug delivery unit, and active detecting beads. The keywords in developing Janus particle are size and uniformity. Former researches solved uniformity but downsizing still remains a problem. There are three methods to generate small size particles in microchannels: co-flowing, cross-flowing, and elongational flows. In this research, we generate Janus particles smaller than 10- μm in diameter using elongational flow in microchannels. And we use UV initiator with Hydrogen UV source to solidify micro size particles. One hemisphere of the particle is coated with rhodamin for visualization.

1. 서론

각각의 반구가 서로 다른 특성을 지니고 있는 입자를 야누스 입자(Janus particle)라고 한다. 고대 그리스 신의 이름을 딴 야누스 입자는 생명과학분야로부터 디스플레이분야까지 다양하게 적용될 수 있는 물질로 부각되고 있다. 야누스 입자를 제작하는데 있어 중요하게 여겨지고 있는 두 가지 요인은 생성된 입자의 균일도와 그 크기이다. 그 중에서 야누스 입자를 균일하게 제작하는 방법은 많은 연구진에 의해 그 방법들이 제시되어왔고 어느 정도의 성과를 거두었다.¹ 하지만, 크기를 줄이는 연구는 아직 진행 중에 있다.

기존 연구에서는 마이크로 채널내의 유동현상을 이용하여 직경 40- μm 의 야누스 입자를 생성하였다.² 본 연구에서는 이를 응용하여 10- μm 직경의 야누스 입자를 생성하였다. 이를 위하여 마이크로 채널 안에서 액적(droplet)을 생성하는 연구를 참조하였다.³ 마이크로 채널 안에서 생성된 액체 상태의 야누스 입자들은 자외선 광(UV light, 365 nm peak)과 자외선 반응 물질(UV initiator, 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone) 간의 상호작용에 의해 고체의 입자로 만들 수 있다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 마이크로 채널 제작

마이크로 단위의 입자를 생성하는 방법은 마이크로 채널을 이용하는 방법⁴, 연마를 이용하는 방법(Duke Scientific

Corporation), 전기분사(electrospray)를 이용하는 방법⁵ 등이 있다. 본 연구에서는 마이크로 채널을 이용하여 액적을 생성한 뒤 자외선 광을 가하여 고체의 입자를 만드는 방법을 택하여 실험을 수행하였다.

마이크로 채널을 이용하여 액적을 생성하는 방식은 크게 세 가지로 나누어진다.⁴ 병류(co-flow)를 이용하는 방식, 직교류(cross-flow)를 이용하는 방식, 연신류(elongational flow)를 이용하는 방식이 그것이다. 본 연구에서는 위에서 열거한 세 가지의 방법 중에서 야누스 입자를 생성하기에 가장 적합한 연신류를 이용하는 방식의 마이크로 채널을 이용하였다.

액적이 생성되는 원리는 Fig 1.에 간단하게 나타내었다. 액체 A와 액체 B 사이의 계면장력(interfacial tension)에 의하여 Fig. 1(a)와 같이 경계면을 형성하게 되고, 이 경계면에서 액체 A, B 사이의 전단력(shear force)에 의해 A가 좁은 통로 안으로 끌려 들어가면서 액적을 형성하게 된다.³ 액적 생성에 영향을 미치는 주요한 특성들은 계면장력, 전단력(점성, 유량) 등이다. 따라서 10- μm 직경의 야누스 액적을 연신류를 이용하여 생성하기 위해서 다음 세 종류의 무차원 수들을 고려하였다.

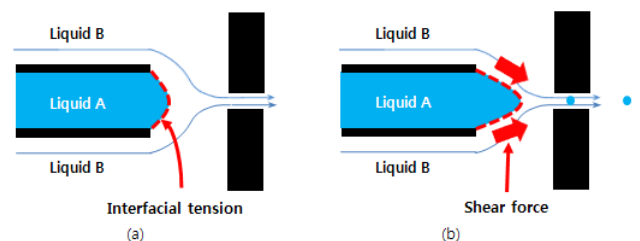


Fig. 1. Principle of droplet generation

* 서울대학교 기계항공공학부, ash79@snu.ac.kr

** 서울대학교 정밀기계연구소, jyyoo@snu.ac.kr

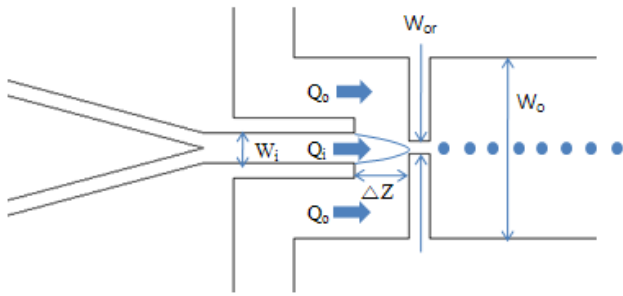


Fig 2. Main part of microchannel

Capillary number

Capillary number는 점성력/계면장력으로 정의되는 무차원수이며 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다. 식 (1)에서 G는 기하학적 계수 (geometric factor)로서 채널의 형상에 의해 영향을 받는 값이다. 기존의 연구에서 실험을 통해 G값을 식 (2)와 같이 정의하였다.³ 본 연구에서는 식 (2)를 통해 계산한 Ca 값을 적용하였다.

$$Ca = \frac{\mu_0 G W_i}{2\sigma} \quad (1)$$

$$Ca = \frac{\mu_0 W_i Q_o}{2\sigma \Delta Z} \left[\frac{1}{W_{or}} - \frac{1}{2 W_o} \right] \quad (2)$$

여기서 μ_0 는 액체 B의 점도이고, W_i 는 액체 A가 흘러가는 채널의 폭, Q_o 는 액체 B의 유량, σ 는 액체 A와 B 사이의 계면장력, ΔZ 는 액체 A가 흐르는 채널의 끝부터 좁은 통로까지의 거리, W_{or} 는 좁은 통로의 폭, W_o 는 좁은 통로를 지난 후의 폭으로 정의한다.

점성계수 비

두 유체사이의 전단력은 각각의 점성에도 영향을 받는다. 따라서 액체 A와 액체 B의 점성계수 비를 중요한 인자의 하나로 고려하였다.

$$\lambda = \frac{\mu_i}{\mu_o} \quad (3)$$

여기서 μ_i 는 액체 A의 점성계수이고, μ_o 는 액체 B의 점성계수이다. 본 연구에서는 이 값을 0.1보다 작게 유지하였다.

유량비

전단력은 유체의 속도에도 영향을 받는다. 따라서 액체 A와 액체 B의 유량비를 주요 인자로 고려하였다.

$$\phi = \frac{Q_o}{Q_i} \quad (4)$$

여기서 Q_i 는 액체 A의 유량이고 Q_o 는 액체 B의 유량이다. 본 연구에서는 이 값을 80으로 가정하고 채널을 설계하였다.

PDMS 채널

본 연구에서 사용한 채널은 네 면이 모두 polydimethylsiloxane (PDMS)로 되어있다. PDMS 채널은 sylgard[®] 184를 사용하였다. 채널의 윗판과 밑판은 각각 상온에서 15분 보관하고, 65°C 오븐

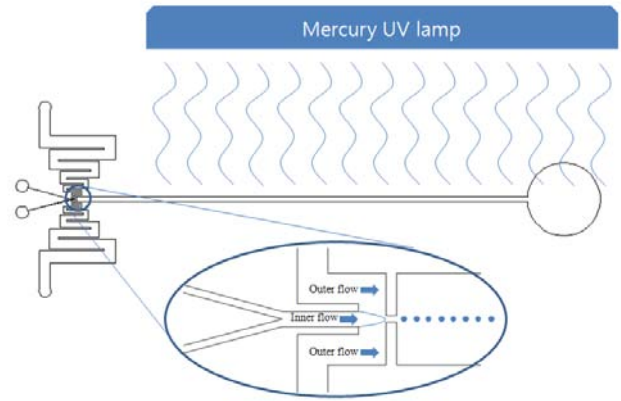


Fig 3. Experimental setup

에서 1시간 동안 경화시켜 제작하였다. 이때, 경화제는 10 % 부피비로 첨가하였다. 윗판과 밑판은 S.Bhattacharya et. al. (2005)⁶의 연구 결과를 참조하여 700 mTorr에서 30초 동안 Plasma에 노출하여 결합한 뒤 한 시간 동안 65°C 오븐에서 구웠다.

2.2 입자 생성

액체 A는 로다민 B (rhodamine B)가 포함되어있는 A1과 로다민이 포함되어있지 않은 A2로 나눌 수 있다. 액체 A2는 polyethylene glycol (PEG, MW 300)과 자외선 반응 물질의 혼합물이다. 액체 A1은 여기에 로다민 B를 추가하였다. 액체 B는 light mineral oil 이다. 자외선 반응 물질은 0.5 wt% ~ 1 wt%를 추가하였고, 로다민 B는 1% ~ 10%를 추가하였다.

자외선 광 램프는 365 nm에서 최대값을 가지는 수은 램프를 사용하였다. 2~50 초 동안 노출하여 입자를 생성하였다. 본 연구에서 채택한 실험 방법의 개략도는 fig. 3에 나타내었다.

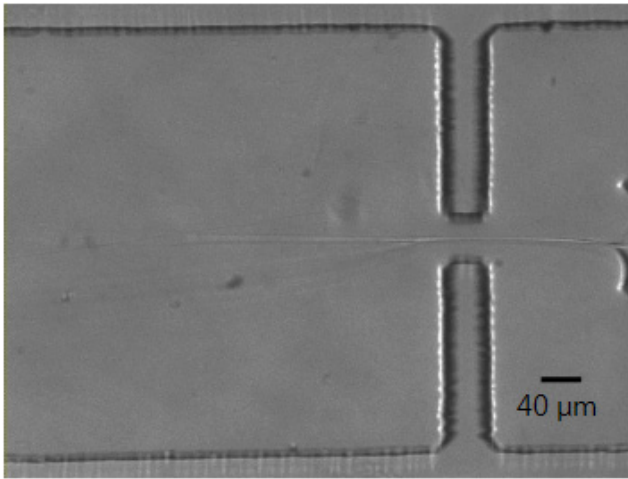
3. 결과 및 토의

위에서 제작한 채널을 통하여 10- μ m 직경 근처의 야누스 입자를 생성하는데 성공하였다. Fig. 4에서는 액체 A1과 A2의 유량이 10 μ l/h 이고, 액체 B의 유량이 450 μ l/h 일 때, 생성되는 야누스 입자를 나타내었다. 이때의 ϕ 값은 45이고, Ca 값은 0.025 이다. 그림에서 보는 바와 같이 야누스 입자가 형성되는 것을 알 수 있다. 이를 통해서 본 연구에서 제시한 마이크로 채널을 이용하여 다양한 야누스 입자를 제작하는 것이 가능하다는 것을 입증할 수 있다.

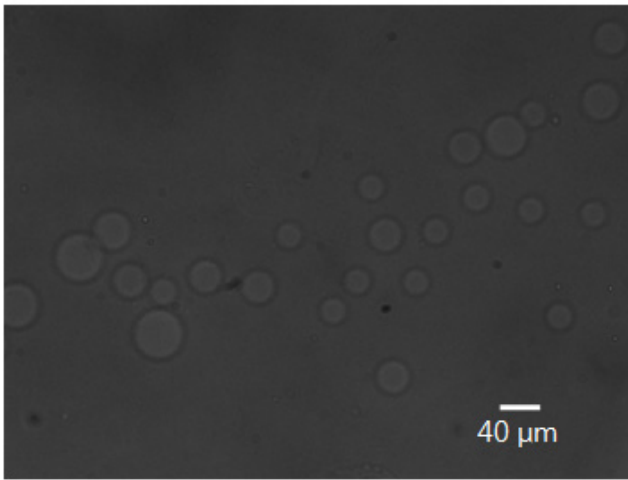
위에서 야누스 입자가 형성된다는 것을 확인한 후 유량 조건을 변화시켜 12 μ m ~ 14.5 μ m 직경의 입자를 생성하였다. 채널에서 야누스 입자들이 생성되기 시작하는 유량 조건은 액체 A1과 A2의 유량이 30 μ l/h 이고, 액체 B의 유량이 1100 μ l/h 일



Fig. 4 Janus Particle whose diameter is 50- μ m. This particle is generated when 10 μ l/h inner flow rate and 450 μ l/h outer flow rate are applied.



(a)



(b)

Fig. 5 (a) Janus Particles with 12- μ m diameter. Inner flow rate is 30 μ l/h and outer flow rate is 2400 μ l/h.
(b) Particles in the harvest region.

때로서 ϕ 값은 36.67이고, Ca 값은 0.061이다.

12- μ m 직경의 야누스 입자가 채널 안에서 생성되기 전에 Fig. 6과 같은 친이 영역이 나타난다. 이때, jetting이 일어나는 것을 확인할 수 있다. Fig. 6에서는 액체 A1과 A2를 30 μ l/h의 유량으로 흘려주고, 액체 B를 600 μ l/h의 유량으로 흘려주었다. ϕ 값은 20이고, Ca 값은 0.033이다.

Figure 5(a)에서 보는 바와 같이 액체 A1과 A2를 30 μ l/h의 유량으로 흘려주고, 액체 B를 2400 μ l/h의 유량으로 흘려주면, 12- μ m 직경의 야누스 입자들이 생성됨을 확인하였다. 이때의 ϕ 값은 80이고, Ca 값은 0.15이다.

채널을 통해 생성되는 야누스 입자를 확인하기 위해 Fig. 5(b)에서와 같이 하류의 수확부를 촬영하였다. 이 지역에서 야누스 입자가 아닌 로다민 B로 완전 염색된 입자들을 발견할 수 있었다. 이는 확산에 의한 문제라고 생각이 되어 로다민 B의 확산길이 (Diffusion length)를 다음과 같이 계산하였다.

$$L = \sqrt{D\tau} \quad (5)$$

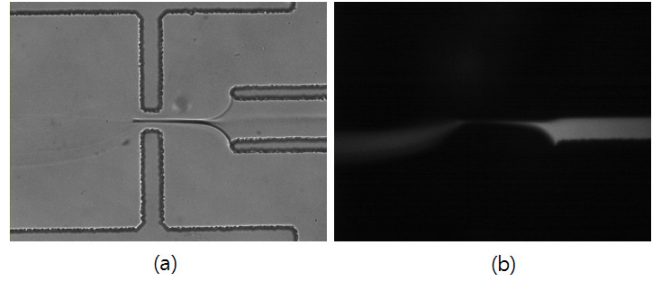


Fig. 6 Transient mode (jetting occurs in the channel)

로다민 B의 확산계수 (diffusion coefficient)는 $4.4 \pm 0.2 \times 10^{-6}$ cm²/s 이다. 본 연구에서 설계한 채널에서 야누스 입자가 생성부에서 수확부까지 도달하는 시간은 2.2 초이다. 이를 고려하여 식 (5)를 계산하면, 확산길이는 31.1127 μ m 임을 알 수 있고, 이는 실제 생성된 야누스 입자의 직경 12 μ m ~ 14.5 μ m 의 2배가 넘는 것을 알 수 있다. 따라서 수확부에서 관측한 야누스 입자들이 로다민 B로 완전히 염색된 이유를 로다민 B의 확산현상으로 설명할 수 있다.

다음으로 야누스 입자 안에서 확산이 일어나는 시간을 계산하였다. 야누스 입자의 직경을 15 μ m 라고 할 때, 식 (5)를 적용하여 확산시간을 계산하면, 0.1278초가 걸리는 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구를 완성하기 위해 자외선 광을 이용하여 초기 응고를 시키는 시간을 0.1278초 이내에 하여야함을 알 수 있다.

Figure 7에서는 수확부에서 입자들의 크기가 일정하지 않은 이유에 대하여 설명하고 있다. 채널의 하단으로 가면서 유속이 느려져 입자들끼리 합쳐지는 현상을 발견할 수 있었다.

본 연구에서 처음에 의도한 10- μ m 이하 직경 야누스 입자의 생성은 현재 진행 중에 있다. 가장 큰 장애물로 여겨지는 것이 입자 내부에서 일어나는 확산현상이다. 이를 방지하기 위해, 확산계수가 상대적으로 작은 물질들을 도입하고, 확산이 본격적으로 일어나기 전에 자외선 광에 노출하여 응고시키는 것을 고려 중이다. 응고가 진행되면, 하단부에서 입자들끼리 합쳐지는 현상을 방지하는 효과도 얻을 수 있을 것이라 생각된다.

본 연구를 토대로 액체 A1 부분과 A2 부분의 첨가물을 다양하게 변화시켜 생명공학 분야로부터 디스플레이 분야까지 다양한 적용이 가능할 것으로 기대한다.

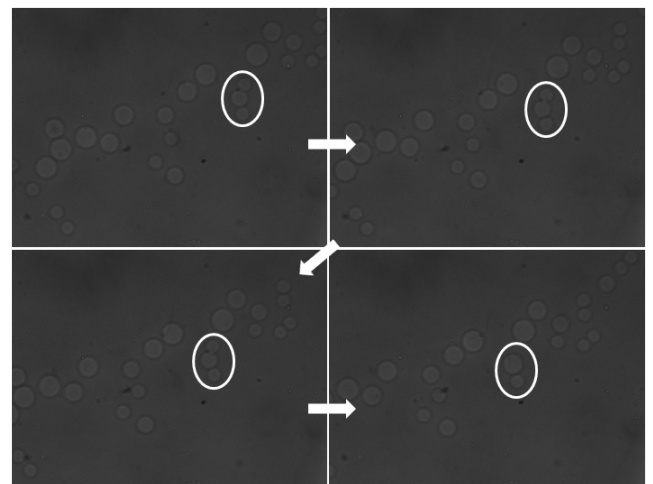


Fig.7 Some particles merge together before arriving in the harvest region.

참고문헌

- [1] A. Perro, S. Reculosa, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami and E. Duguet, Design and Synthesis of Janus Micro- and Nanoparticles, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005), pp. 3745-3760.
- [2] Z. Nie, W. Li, M. Seo, S. Xu, and E. Kumacheva, Janus and Ternary Particles Generated by Microfluidic Synthesis: Design, Synthesis, and Self-Assembly, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006), pp. 9408-9412.
- [3] S. L. Anna and H. C. Mayer, Microscale Tipstreaming in a Microfluidic Flow Focusing Device, *Phys. Fluids*, 18 (2006), 121512.
- [4] G. F. Christopher and S. L. Anna, Microfluidic Methods for Generating Continuous Droplet Streams, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40 (2007), R319-R336.
- [5] O. A. Basaran, Small-Scale Free Surface Flows with Breakup: Drop Formation and Emerging Applications, *AIChE Journal*, 48 (2002), pp. 1842-1848.
- [6] S. Bhattacharya, A. Datta, J. M. Berg, and S. Gangopadhyay, Studies on Surface Wettability of Poly(Dimethyl) Siloxane (PDMS) and Glass Under Oxygen-Plasma Treatment and Correlation With Bond Strength, *J. MEMS*, Vol. 14 No. 3 (2005), pp. 590-597.