

액상유체 환경하에서 레이저빔의 산란 해석

최해운*.#

*계명대학교 기계자동차공학과

Laser Beam Scattering Analysis in Aqueous Environments

Hae Woon Choi*.#

*Dept. of Mechanical and Automotive Engineering, Keimyung University

(Received 23 November 2018; received in revised form 6 December 2018; accepted 11 December 2018)

ABSTRACT

A new experimental approach is proposed to detect a specific polymer dissolved in a liquid. Distinctive optical properties were found using a laser scattering technique when there is a polymer compound with almost no difference in optical properties (index of refraction) in a liquid phase. The index of refraction, which determines the refraction of light, is obtained by dissolving PCL and PLA. The used samples are biodegradable materials with similar properties and dissolved in a mixture of Chloroform 7: Methanol 3. To predict the optical properties, a 632-nm diode laser was used as the light source of the device, and an integrating sphere was used as the light receiver. Although PCL and PLA had a similar index of refraction of 1.46-1.48, the dissolved PCL showed a relative transmittance of 43%, and the dissolved PLA had a relative transmittance of 34%. The difference in optical properties of the pure polymer compound in the solid state or liquid state is not significantly different, and the difference in the dissolved state in the specific solvent is remarkable because the solubility differs in a specific solution and is randomly distributed.

Key words : Laser Scattering(레이저 산란), Optical Properties(광학물성치), Nanofibers(나노섬유), Transmittance(투과율), Electro-spinning(전기방사)

1. 서 론

생체분해성 바이오스캐폴드 또는 생체친화성 바이오 스캐폴드 (Bio-degradable or Biocompatible scaffold)는 손상 받은 생체조직이 회복 되도록 일시적으로 지지(support) 또는 도움을 주는 인공적인 구조물이다.

인체조직 중 피부는 미생물로부터의 감염을 방지하고 외력으로부터 몸을 보호하는 보호 층의 역

할을 동시에 수행하며, 동시에 면역체계나, 감각, 수분조절 등의 기능을 한다^[1]. 이러한 생체조직이 외부영향으로 손상을 입을시, 통상적으로 수 주간에 걸쳐서 회복이 된다. 하지만, 큰 화상이나 감염에 의한 부상으로 인한 궤양에 의해 피부가 손상시, 심각한 생리학적 장애를 유발할 수 있어서, 일정기간 인공적인 외부구조물(바이오스캐폴드 등)을 통한 지지체를 필요로 하게 된다^[1].

생분해성 소재를 이용한 바이오스캐폴드 제작은 최근 많이 연구 되었는데, 특히 외상 또는 질병에 의해서 손상된 골 조직이나 생체조직을 회복할

Corresponding Author : hwchoi@gw.kmu.ac.kr

Tel: +82-53-580-5216, Fax: +82-53-580-6067

Copyright © The Korean Society of Manufacturing Process Engineers. This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-Noncommercial 3.0 License (CC BY-NC 3.0 <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

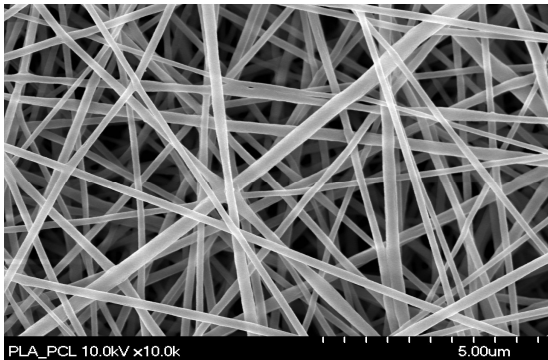


Fig. 1 Example of PLA nanofibers

때, 기본 골격(structure)으로 역할을 해서 피부 재생이나 뼈 재생 등에 활용 되면서, 재생의학 또는 조직공학 분야에서 많은 주목을 받았다^[2,4].

이러한 바이오 스케폴드제작에 많이 사용되어 온 소재는 생분해성 소재 인데, 그 대표적인 소재가 Poly-caprolactone(PCL)이다. PCL은 생분해성 소재로서 인체 조직에서 수 주 또는 수 개월에 걸쳐서 분해가 되며, 전기방사 기법을 사용하여 인체조직과 유사한 형태의 기공이 있는 섬유형태의 바이오 스케폴드를 만들 수 있는 장점이 있어서 많이 활용이 되고 있다^[3].

전기방사란 고분자화합물이 녹아 있는 액체상태의 농축액에 고전압을 가하여, 전기장에 의해서 액상 스트림이 나노섬유 형태로 분산되는 원리로 섬유를 만드는 방식이다^[6].

이러한 전기방사기법을 이용하여서 제작된 예시가 Fig. 1에 제시되었으며, 혼합용액의 농도 및 방사조건에 따라서 크기 및 적층밀도의 차이가 일부 발생하나, 전반적인 방사형태는 비슷한 형태를 띠게 된다.

이러한 고분자화합물을 녹이는 용도로 사용되는 용매(溶媒)로서 아세톤, 클로로포름, 메타놀(Methanol) 이나 혼합용액이 사용된다. 아세톤(Acetone)은 가장 간단한 형태의 케톤으로, 상온에서 휘발성이 강하여 인화성이 크다. 아세톤은 체내의 일반적인 대사과정에서도 만들어지고, 생식독성실험결과에 따르면, 생식관련 문제를 일으킬 가능성이 상대적으로 낮다^[5]. 반면, 클로로포름은 클로로포름(Chloroform)은 탄소와 염소로 이루어진

화합물로, 테프론이나 냉매를 만드는 데 사용되기도 한다.

혼합용액내에 녹아 있는 고분자화합물은 육안으로 구분하기가 힘이드나, 일정한 파장에 반응하는 광학적특성(투과 및 반사)이 미세하게 차이가 난다. 한 예로서, PCL과 PLA는 굴절률이 1.4 내외로 큰 차이가 없지만, 용매 내에서의 용해도가 달라, 레이저 등의 광원의 흡수, 투과, 반사 및 산란의 특성이 다르게 나타난다. 이러한 광학적 특성을 이용하면, 용매내에 녹아 있는 물질을 간접적으로 유추 할 수 있다.

본 논문은 혼합용매 내에 녹아 있는 생분해성 고분자화합물의 성분을 레이저를 이용하여 간접적인 방법으로 감지하는 방법에 대한 실험적 연구결과를 소개 한다. 실험에는 순수 물, PCL 그리고 PLA를 사용하였다.

2. 실험장치 구성

실험에 사용된 고분자 화합물은 PCL과 PLA이며, 용매로는 Methanol과 Chloroform 용액이 사용이 되었다. 실험 샘플은 총 3종류로 진행이 되었으며, 그 종류는 ① 순수 물 ② Chloroform 7: Methanol 3, PCL 6wt% ③ : Chloroform 7: Methanol 3, PLA 6wt% 의 혼합액을 사용하였다 (Fig. 2). 또한, 광학적 특성의 기준을 설정하기 위해 순수 물 (투과율 100% reference)이 사용이 되었다. PCL과 PLA는 상온에서 혼합이 되었으며, 교반기를 사용하여 충분한 시간동안 혼합 후, 일정시간 (24시간 이상) 방치하여, 충분히 안정화 될 수 있는 시간을 가졌다.

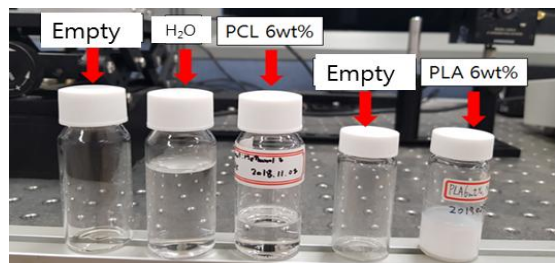


Fig. 2 Samples of dissolved polymers

Table 1 Property comparison of samples

Properties	PCL	PLA
density(g/ml)	1.1~1.15	1.25~1.27
Glass Trans. Temp(K)	208~213	326~337
Mol. Heat Capa. (J/mol·K)	207	99
solubility (MPa ^{1/2})	19.1~19.3	19.2~21.1
Index of refraction	1.46	1.44~1.50

실험에 사용된 PCL과 PLA는 제조사의 제작방법에 따라서 열적, 광학적 특성 차이가 있지만 기본적인 특성이 유사하며, 광학특성 중 굴절률은 Table 1에서 비교된 바와 같이 좁은 범위에서 유사하다 할 수 있다.

혼합 용액체내에서의 광학특성을 알기 위해서 사용된 장치의 광원으로 632nm 다이오드 레이저(LD)가 사용되었으며, 수광부로서 적분구(Integrating Sphere, IS200, Thorlabs Inc.)가 사용되었다. LD의 최고 출력은 100mW이며, 정밀한 실험을 위해서 배경광(실내광)을 제거하고, Aperture 등을 통해서 빔의 형상을 재설정하였으며, 입력 출력은 수 μ W 범위 내에서 실험을 수행하였다.

사용된 적분구는 내부 2인치 직경의 구형이며, 내부는 PTFE(Poly-tetra fluoroethylene)계열의 고 반사물질로 코팅되어 있어서, UV영역에서 IR영역 즉, 250nm ~ 2500nm 범위의 조사광을 측정할 수 있는 장치이다. 측정장치인 포토다이오드 증폭기(Photodiode Amp., PDA 200C, Throlabs Inc.)는 측정범위가 100nA에서 10mA까지 이며, Amplifier를 통해 출력으로 변환하여 상대 값을 서로 비교 하였다 (Fig. 3)

레이저 광원은 적분구로부터 약 330mm 전방에 위치 하였고, 샘플 마운트 위치는 적분구 전방에 설정 하였다. 레이저 빔의 출력은 수 분 동안 초기 가동하여서 출력이 안정화된 영역에서 조사하였으며, 실험시 주변환경은 어둡게 하여서 노이즈를 최소화 하였다. Photodiode amplifier는 발생하는

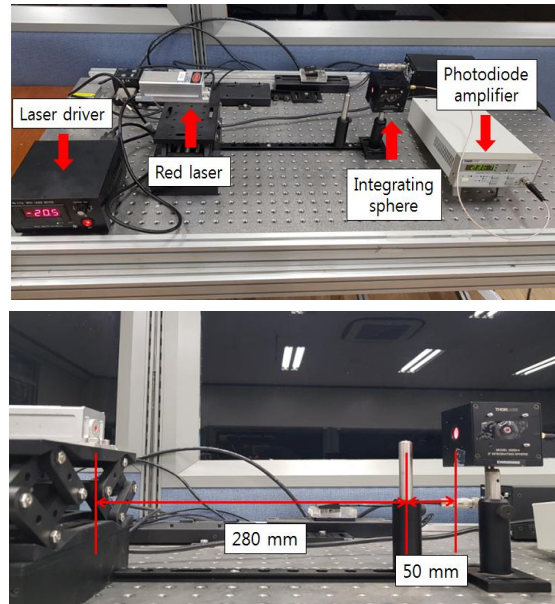


Fig. 3 Experiment setup

전류 값을 수 nA에서 수 mA 범위의 값을 읽어서 증폭한 후, nW에서 mW의 출력으로 표시되도록 설정 되었다. 레이저는 초기 가동 후 수 분 동안 안정화 시간을 가졌으며, 각 샘플별 5회 실시 하였으며, 약 5초간의 시간 간격을 가지고 sampling 하였다.

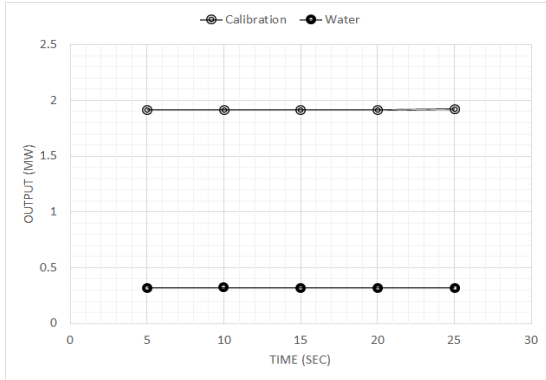
샘플을 적분구 앞 단에서 충분한 거리(50mm)에 위치시켜서 산란되는 빛을 충분히 배제하였다. 최적의 거리는 수차례 실험을 수행하여서, 그 값이 가장 뚜렷이 구분 되는 위치에서 정해졌다.

3. 결과

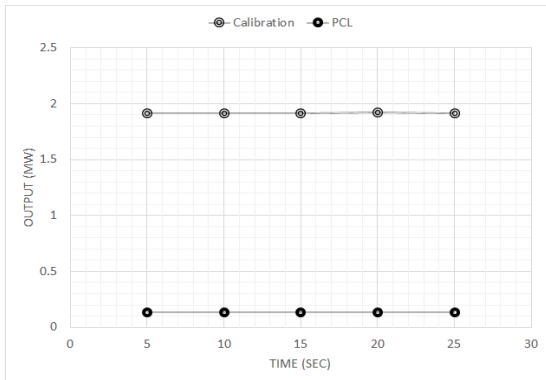
먼저 순수 물이 들어 있는 샘플에 레이저를 투과 시켜서 투과량을 측정하였다. 또한 샘플을 담고 있는 Glass의 투과량을 보상하기 위해서 각 실험마다 Calibration 값을 기준점으로 하였다. Fig. 4(a)처럼, 순수 물의 경우, 무용액 투과 출력은 약 1.9 μ W이며, 충전된 용액의 출력은 0.3 μ W였다.

반면, PCL과 PLA용액의 경우 순수 물보다 투과량이 훨씬 낮게 나옴이 관찰이 되었다 (Fig. 4).

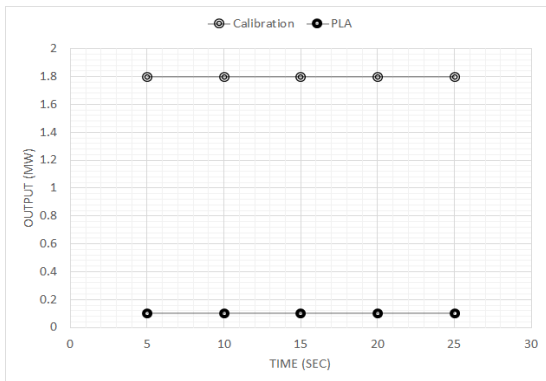
Fig. 4(b)에서 나타난 바와 같이, 6 wt.%의 PCL의 경우, 무용액 투과 평균출력은 약 $1.9 \mu\text{W}$ 이며, 용액이 충전된 상태의 평균출력은 약 $0.136 \mu\text{W}$ 였다.



(a) Water (reference)



(b) PCL wt. 6%



(c) PLA wt. 6%

Fig. 4 Transmittance results for samples

또한, 6 wt.%의 PLA의 경우 무용액 투과 평균출력은 약 $1.8 \mu\text{W}$ 이며, 용액이 충전된 상태의 평균출력은 약 $0.102 \mu\text{W}$ 였다. 동일한 샘플용기에도 불구하고 용액 미충진에서의 평균출력 값이 PCL과 PLA에서 서로 상이하게 나타나는 것은 샘플을 담은 용기(유리재질)에서의 투과량이 미세하게 차이가 나고, 실험시에 외부조명의 영향도 일부 있기 때문인 것으로 판단 된다.

실험결과의 평균값이 Table 2에 정리 되었다. 정리된 바와 같이, 순수 물의 경우 16.6%, PCL의 경우 7.1% 그리고 PLA는 5.7%정도의 투과율을 보였다. 순수 물임에도 투과율이 낮은 것은, 샘플 용기의 표면에서 반사도와 용액 통과 중에 발생하는 굴절로 인한 것으로 판단된다.

이러한 실험결과를 바탕으로 순수 물의 투과계수를 기준으로 하여, PCL과 PLA의 투과량을 상대비교 한 결과가 Fig. 5에 도시되어 있다. 결과적으로 PCL은 43%의 상대 투과율을 보이고, PLA는 34%의 상대 투과율을 보여서, 동일한 농도의 고분자화합물이 용액내에서 확연한 광학적 특성차이를 보였다.

Table 2 Beam profiles and motion description

Sample ID	Cal. (μW)	Output (μW)	Trans. (%)
① Water	1.918	0.319	16.63
② PCL	1.918	0.136	7.09
③ PLA	1.797	0.102	5.68

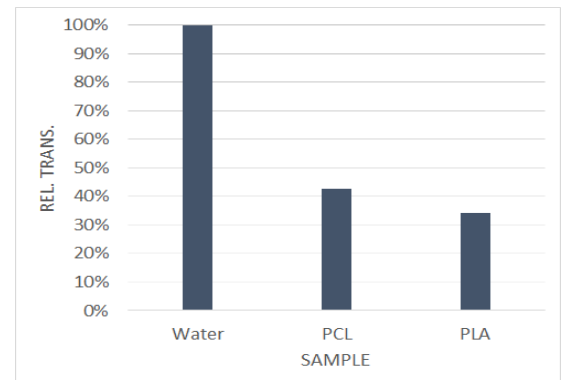


Fig. 5 Relative transmittance for samples

4. 결론 및 고찰

본 논문에서는 광학적 특성(Index of Refraction)이 거의 차이가 없는 고분자 화합물이 액상에서 존재할 때, 레이저산란기법을 사용하여서 구분하는 내용을 보고 하였다. 빛의 굴절을 결정하는 굴절률이 유사한 생분해성 물질인 PCL과 PLA를 Chloroform 7: Methanol 3의 비율로 혼합한 용액에 녹인 후, 서로 다른 광학적 특성을 통해서 내부물질을 예측하는 연구결과를 수록 하였다.

결과적으로 PCL과 PLA는 굴절률이 1.46~1.48 범위의 유사한 값을 가지지만, 용액내에서의 투과 실험에서는 PCL은 43%의 상대 투과율을 보였고, PLA는 34%의 상대 투과율을 보여서 현저한 상대 투과율 차이를 나타남을 알 수 있었다.

고체상태나 액체상태의 순수 고분자화합물에서는 차이가 크지 않게 나는 광학적 특성이 특정 용매에 녹은 상태(dissolved)에서 현격한 차이가 발생하는 것은, 특정 용액에서 용해도가 달라서 랜덤하게 분포함으로써, 특정 레이저파장에 반응하는 산란이나 흡수가 다르기 때문일 것으로 추정된다. 다만, 특정용액에서의 용해도 차이나 미세입자 또는 미세형상으로 존재하는 현상을 전자현미경 등으로 확인하기에 실험적 한계가 있었다.

본 실험에서는 632nm 영역의 적색레이저만 사용 되었지만, IR 영역이나 VIS영역의 타 파장에 대한 실험이 추가되면, 그 차이는 더 현격이 나타날 것으로 판단된다. 본 연구결과는 특정용액에 용해되어 있는 다양한 용액을 구분하는데 유용하게 적용이 될 것으로 기대가 된다.

후 기

본 연구는 계명대학교 비사연구비 지원으로 이루어 졌습니다.

REFERENCES

1. Haddad, A., Giatsidis, G., Orgill, D. and Halvorson, E., "Skin Substitutes and Bio-scaffolds Temporary and Permanent Coverage,"

Clin Plastic Surg, Vol. 44, No. 3, pp. 627-634, 2017.

2. Ma, L., Song, Y., Li, X., Li, R., Shang, Z. and Wang, Y., "Fabrication and properties of Si3N4 bio-scaffolds with orderly-interconnected," Ceramics Int., Vol. 44, No. 10, pp. 11730-11736, 2018.

3. Karageorgiou, V. and Kaplan, V., "Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis," Biomaterials, Vol. 26, Issue. 27, PP. 5474-5491, 2005.

4. Hussey, G., Cramer, M. and Badylak, S., "Extracellular Matrix Bioscaffolds for Building Gastrointestinal Tissue," Cell. and Mole. Gastro. and Hepatology, Vol. 5m No. 1, pp. 1-13, 2018.

5. Mochalski, P., King, J., Unterkofler, K., Hinterhuber, H. and Amann, A., "Emission rates of selected volatile organic compounds from skin of healthy volunteers," Jorunal of Chromatography B, 959, pp. 62-70, 2014.

6. Jeong, Y. H., Lee, J. W., Jin, S. W., "Fabrication of a Polymeric Film with Nanofiber-based Porous Window and Its Application to Co-culture", Journal of the Korean Society of Manufacturing Process Engineers, Vol. 13, No. 2, pp. 21~27, 2014.