

# 산업용 고분자 재료기술 개발

노창섭, 최영선, 전민수 | 티오켄(주)

## 1. 서론

산업용 RP장비 중 SLS 공정을 이용하는 장비를 사용하려면 레이저 소결용 폴리머 즉 파우더라 불리는 분말 가루가 있어야 만이 시제품을 제작할 수 있다. SFFS장비의 빌딩룸(building room)에 파우더룸(powder room)에 있는 분말가루를 롤러 또는 와이퍼를 이용하여 평평하게 펼친 후, 레이저를 이용하여 소결한다. 소결시 레이저 출력과 빌딩룸 주변 온도 그리고 소결용 재료에 따라 제품의 질이 좌우된다. 현재 레이저 소결에 적용하기 유리한 재료를 만들기 위하여 여러 분야에서 개발이 다양하게 이루어지고 있다. 그러나 판매되고 있는 파우더는 가격이 매우 고가이다 보니 쉽게 사용하기에 어려움이 있다. 그러므로 본 연구에서는 레이저 소결용 폴리머, 메탈, 세라믹 등의 재료 개발 기술을 습득하여, 저가의 레이저 소결용 재료를 개발하고자 한다.

## 2. 재료부분

세라믹 성형체를 제작하기 위하여 광반응(photosensitive) 고분자분말을 세라믹( $Al_2O_3$ )분말과 혼합하는 방법을 채택하였다. 레이저는 최대 출력 25 W인 것을 사용하였으며, 순수 고분자분말은 10%의 출력에서 결합이 형성되었고, 혼합분말은 이 보다 큰 출력이 필요하였다.

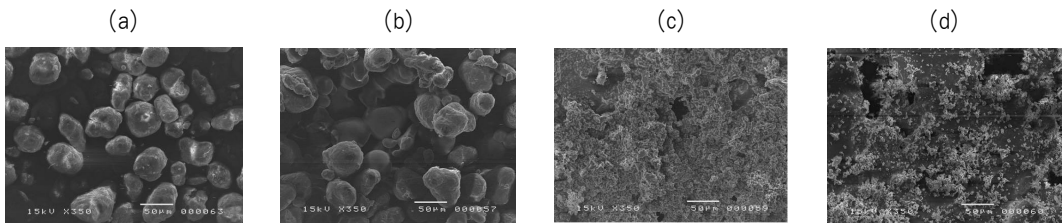


그림 1. 주사전자현미경 사진: (a) 고분자 분말, (b) 출력 10% 레이저 조사 후의 고분자 분말, (c) 출력 25% 레이저 조사 후의 고분자+세라믹( $Al_2O_3$ ) 혼합분말, (d) 출력 50% 레이저 조사 후의 고분자+세라믹( $Al_2O_3$ ) 혼합분말

그림 1의 주사전자현미경(SEM) 사진에 나타난 바와 같이 순수 고분자분말((a))은 레이저 10%의 출력에서 결합이 형성되었으며((b)), 혼합분말은 25% 이상의 출력에서 견고한 결합체를 형성하였다

((c),(d)).

한편, 분말간의 크기 차이 등에 의해서 혼합이 완전하지 않기 때문에 레이저 조사 후에 고분자와 세라믹 분말이 분리되는 현상이 관찰되었다. 이와 같은 혼합 불균일화는 그림 2에 나타난 바와 같이 성형체 소결시의 수축 불균일과 결합의 원인이 될 수 있으며 분말의 유동성을 저하시켜 0.1 mm 높이의 균일한 분말층 형성에 문제점을 초래할 수 있다.

이러한 문제점을 해결하고자 향후 연구에서는 상호 유사한 크기의 분말을 사용하고, 분말의 유동성을 크게 개선시킬 수 있는 과립화(granulation) 공정을 추가할 것이며, 두 분말재료를 혼합하는 방법 이외에도 세라믹 분말을 고분자 재료로 코팅하는 공정을 개발하고자 한다. 또한,  $Al_2O_3$  세라믹 분말은  $1500^{\circ}C$  이상의 높은 소결온도가 요구되어 공정의 난이도나 가격면에서 불리한 점이 있으므로,  $1000^{\circ}C$  미만에서 소결이 가능한 세라믹 조성을 개발하고 있다.

위에 언급한 점들 중 특히 혼합 균일도와 저온소결에 중점을 두어 새로운 세라믹 조성을 개발하고 있으며, 현재 시험중인 조성은  $ZnTiO_3$ 계에 소결조제로  $Bi_2O_3$ 와  $V_2O_5$ 를 첨가한 것이다. 그림 3의 주사전자현미경 사진에 나타난 바와 같이 레이저 조사 전(a) 균일한 크기의 고분자와 세라믹분말이 고르게 혼합되어 있으며, 레이저 조사 후  $Al_2O_3$  세라믹의 경우보다  $ZnTiO_3$ 계 세라믹 분말들이 균일하고 견고하게 결합되어 있음을 확인할 수 있었다.

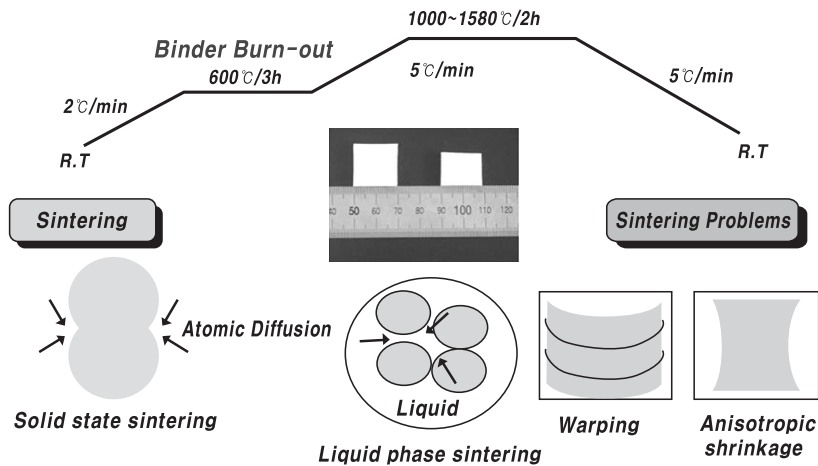


그림 2. 소결공정의 프로파일과 소결시의 문제점에 관한 도식도

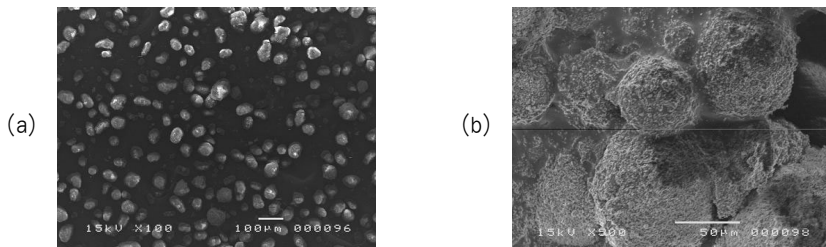


그림 3. 주사전자현미경 사진: (a) 레이저 조사 전의 고분자+세라믹( $ZnTiO_3$ 계)혼합분말, (b)출력 25% 레이저 조사 후의 고분자+세라믹( $ZnTiO_3$ 계) 혼합분말

높은 치수 정밀도를 갖는 성형체를 제작하기 위해서는 소결시의 재료의 수축 거동에 대한 정확한 이해가 요구된다. 즉 분말재료의 조성이나 소결 조건에 따라 수축 및 결합 형성 등의 거동이 현저히 다르게 나타나게 되기 때에 다양한 조건에서의 많은 실험과 경험이 요구된다. 이러한 소결 수축거동을 열팽창기(dilatometer)와 고온 광학현미경 등의 기자재를 이용하여 다양한 공정조건에서 데이터베이스 구축을 진행하고 있다.

### 3. 레이저 소결용 재료기술 개발

#### 3.1 실험방법 및 기본이론

본 연구에 사용한 단량체는 styrene(St, Junsei)과 n-butyl acrylate(BA, Junsei), methyl methacrylate(MMA)를 10% 가성소다 수용액으로 세척한 후 질소기류 하에 감압 증류하여 -10°C로 냉장 보관한 상태에서 사용하였다. 이외의 모든 시약들은 정제 없이 사용하였다. 가교제로서 divinylbenzene(DVB, Aldrich), 개시제는 2,2'-azobis(2-methylbutyronitrile)[AMBN(반감기=500분, 70°C, toluene), Wako], 2,2'-azobis(isobutyronitrile)[AIBN(반감기=289분, 70°C, toluene), Junsei], benzoyl peroxide[BPO(반감기=1049분, 70°C, toluene), Fluka], 안정제는 분자량이 각각 다른 세 가지 poly(N-vinyl pyrrolidone)(PVP, Sigma)(K-10: 10000, K-30: 40000, K-90: 360000)과 polyvinylalcohol(PVA, 500, 1500)을 사용하였다. 중합분산매로는 ethanol, isopropanol(IPA), methanol, propanol(모두 시약 1급, 덕산화학(주))과 증류수(double-distilled deionized water)를 혼합하여 사용하였다.

고분자 입자의 크기는 주사전자 현미경(SEM, JEOL JSM 6400)을 사용하여 측정하였다. 합성한 고분자를 methanol에 분산시켜 이중 한방울을 aluminum stub 위에 위치한 cover glass 위에 떨어뜨려 충분히 건조한 후 금분으로 진공 증착하여 15kV 하에서 관찰하였다. 제조된 고분자의 열적성질은 TGA(Thermogravimetric Analysis)를 이용하여 승온속도 20°C/min, 상온에서 500°C까지 질소분위기 하에서 측정하였다.

#### 3.2 Styrene-butylacrylate의 분산중합

표 1은 분산중합에 의한 styrene-butylacrylate의 조성비를 나타내었다. 그림 4는 표 1에 나타낸 중합조건 하에서 단량체 조성이 다른 분산중합을 행하여 얻어진 styrene-butylacrylate의 SEM 사진이다. St/BA 단량체조성이 100/0 - 50/50 wt% 범위에서는 약 13 - 15 μm 입자경의 단분산 미립자가 제조되었다. 그러나 BA 단량체량이 증가한 St/BA (25/75 wt%) 단량체 조성에서는 평균입자경이 7 μm인 다분산의 미립자가 생성되었다. 또한 St/BA(0/100 wt%) 단량체 조성에서는 중합전과정에 걸쳐 고분자 미립자의 생성을 나타내는 turbidity가 관찰됨이 없이 투명한 용액상을 유지하였다. 그림 5에 St/BA (50/50 wt%)의 TGA 분석데이터를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 이 고분자의 Tm은 179°C로 나타났는데 Selective Laser Sintering(SLS) systems에 사용되는 powder인 외국제품 3D Systems의 DuraForm PA의 184°C와 비슷한 열적특성을 보였다. 그림 6은 DuraForm PA의 SEM 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 DuraForm PA 분

말은 구형이 아니라 불규칙한 형상을 가지고 있으며, 입자분포가 25 - 92  $\mu\text{m}$ 이고 평균입도는 58  $\mu\text{m}$ 로 다분산을 나타낸다. 분산중합은 중합전에 모든 첨가물들이(단량체, 분산매, 개시제, 안정제 등) 균일한 액체상을 구성하지만 개시제 분해로 인해 단량체들의 중합이 개시되면 짧은 시간내에 비균일상의 라텍스 분산을 형성한다. 즉, 중합초기에는 용액중합이 진행되어 올리고머 라디칼들이 생성되며 이들 homogeneous 및 coagulative 기구에 의해 steric stabilizer의 graft화 또는 흡착에 의해 안정화되어 궁극적인 입자가 생성된다. 중합초기 반응물의 극성도가 증가하면 성장하는 올리고머 라디칼들이 분산매에 대한 용해도가 감소하여 침전현상이 급격히 일어나며 침전되는 고분자는 주위에 존재하는 안정제의 흡착 및 graft화 반응에 의해 안정화되는데, 극성의 증가로 중합초기에 보다 많은 수의 핵을 생성시켜 최종적으로 보다 작은 입자가 조래하게 된다. 일반적으로 극성 분산매 하에서 분산중합은 중합계의 극성도가 증가함에 따라 입자경이 감소하는 것으로 알려져 있다. 본 중합계에서도 그림 4에서와 같이 BA 단량체량의 증가에 따른 중합계 전체의 극성도 감소로 인해 평균입자경이 증가함을 보이고 있다. 그러나, St/BA(0/100 wt%) 단량체 조성에서는 중합전과정에 걸쳐 용액상에서 생성된 고분자가 중합분산매에 용해되어 입자화가 불가능하였다.

표 1. Styrene-butylacrylate 분산중합의 조성비

Ingredients	wt%	amounts(g)
styrene/butylacrylate	13.0	66
Isopropanol/water	80.6	410.3
AIBN	0.2	1.1
PVP	1.2	6
DVB	5	25.5

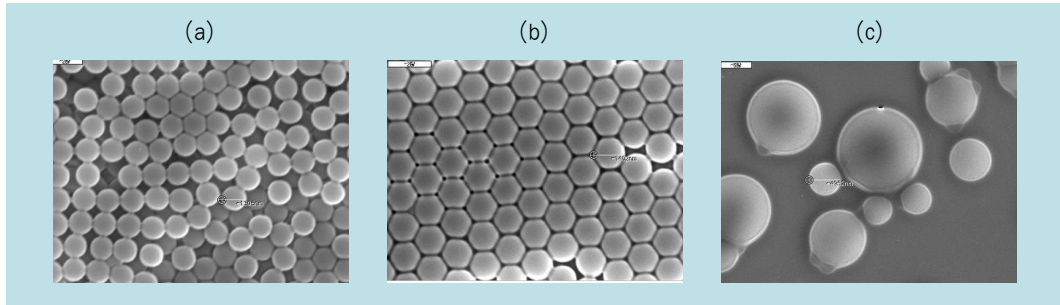


그림 4. SEM images of poly(St/BA) dispersions at 3 different monomer concentrations: (a) 100/0, (b) 50/50, (c) 25/75 wt%

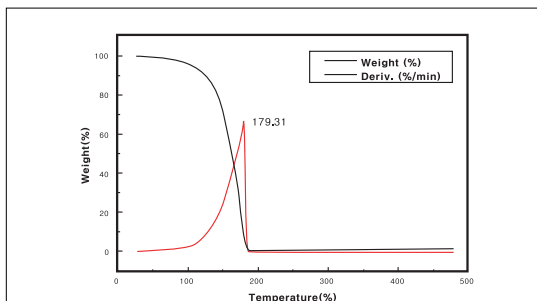


그림 5. TGA diagram of poly(St/BA) : 50/50 wt%

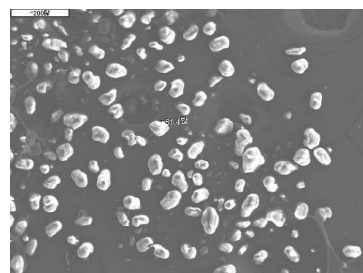


그림 6. SEM images of DuraForm PA

그림 7은 각각 3가지 다른 개시제 AIBN, AMBN, BPO의 종류 및 중합 및 중합온도 변화에 따라 제조한 poly(St/BA, 50/50 wt%) 라텍스의 입자경 및 입자경 분포를 나타내었다. 일반적으로 개시제 농도와 중합온도가 증가함에 따라 그리고 개시제 반감기가 감소함에 따라 제조한 Poly(St/BA, 50/50 wt%) 라텍스의 평균입자경은 증가하였다. 또한, AIBN과 AMBN 개시제 어느농도 범위 내에서 단분산 분포를 나타내었으며, BPO의 경우에는 전반적으로 다분산분포를 나타내었다. 개시제의 농도와 중합온도는 기재하지 않기로 하였다.

중합초기에 모든 첨가제들은 균일상을 이루지만 개시제 분해에 의해 중합이 진행되면 임계 분자량 이상으로 성장하는 올리고머들은 분산매에 더 이상 용해되지 못하고 석출한다. 이들이 회합과 안정제의 도움을 받아 고분자 입자핵을 생성하게 된다. 즉, 핵생성 단계에서 생성하는 입자핵의 수는 분산매에 용해하지 못하고 임계 분자량에 도달하여 석출되는 고분자의 수 및 회합하는 수에 영향을 받는다. 중합 초기에 임계 분자량에 도달하는 고분자의 수가 적으면 핵 수가 적어서 최종적으로 초래된 미립자의 평균 입자경은 커지게 된다. 개시제의 농도와 중합온도의 증가는 라디칼의 생성수를 증가시킨다. 즉, 중합 초기에 단위 부피당 보다 많은 수의 라디칼에 의해 중합이 시작되어 성장하는 올리고머의 정지반응을 증가시켜 임계길이 이상으로 성장하는 고분자 수를 감소시키게 된다. 개시제의 농도 증가와 중합온도의 증가는 높은 분자량을 가지는 고분자 수를 감소시켜 보다 적은 수의 입자핵을 생성시키며 최종적으로 얻어지는 입자경은 증가하게 된다. 그리고 중합온도의 증가는 안정제의 안정화 효과 즉, 흡착면적을 줄이게 되며 이러한 안정화 효과 감소로 인한 성장하는 올리고머의 회합이 증가하게 되고 적은 수와 보다 큰 입자핵을 생성하게 된다. 개시제의 반감기에 대한 영향은 개시제의 농도증가와 비슷한 효과를 가진다. 그리고 반감기가 길어질수록 라디칼 생성이 늦어지고 핵생성 기간이 길어져 넓은 입자경 분포를 가진다.

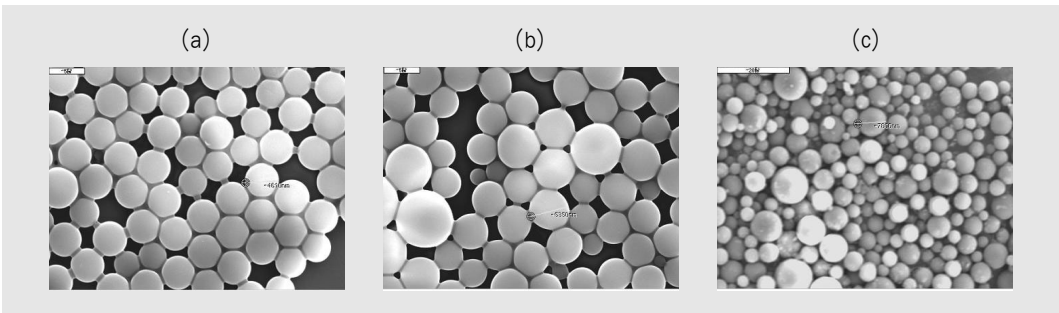


그림 7. SEM images of poly(St/BA) dispersions at 3 different initiator concentrations: (a) AIBN, (b) AMBN, (c) BPO

### 3.3 MMA의 현탁중합

그림 8은 개시제인 BPO의 조성이 다른 현탁중합을 행하여 얻어진 PMMA의 SEM 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 BPO의 양이 증가함에 따라 고분자의 입자크기가 증가하였다. 일반적으로 현탁중합에 의해 제조된 고분자는 다분산의 미립자가 생성된다. 본 실험에서도 마찬가지로 BPO의 양이 모노머의 1%(a)인 경우 30 - 70  $\mu\text{m}$ 의 다분산을 나타내었고, BPO의 양이 모노머의 3%(b)는 60 - 110  $\mu\text{m}$ , (c)는 80 - 150  $\mu\text{m}$ 를 나타내었다. 그림 9는 그림 8의 (c) sample의 TGA 결과로서 Tm이 402°C의 높은 열적안정

성을 나타내는데 이는 분산중합에 의해 제조된 poly(St/BA)의 T<sub>m</sub>에 비해 훨씬 높은 값을 나타내었다. 이처럼 현탁중합으로 제조된 PMMA의 입자분포는 DuraForm PA와 비슷하나 T<sub>m</sub>이 402°C로써 SLS 소결용 분말로써는 부적합하고 할 수 있다.

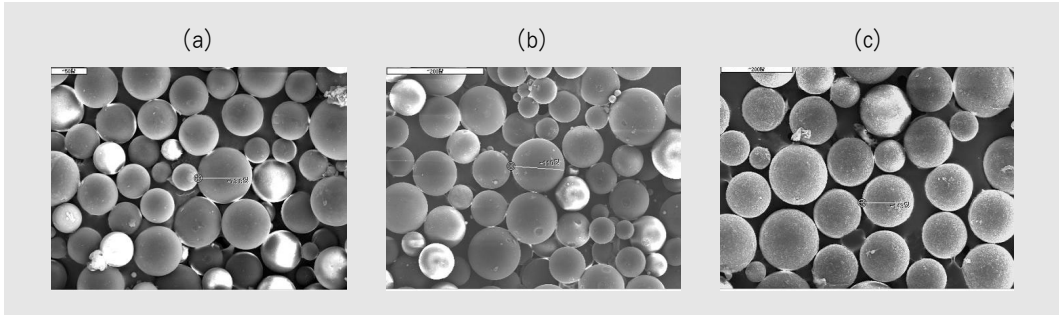


그림 8. SEM images of PMMA according to the amount of BPO:(a) 1%, (b) 3%, (c) 5% (total: BPO % of monomer)

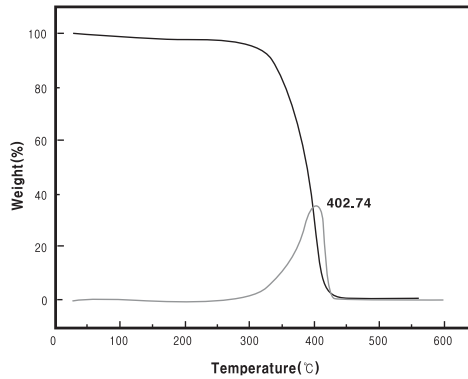


그림 9. TGA diagram of PMMA

#### 4. 결론

레이저 소결에 용이한 폴리머를 제조하기 위해 분산중합과 현탁중합을 이용하여 폴리머 미립자를 제조하였다. 분산중합에 의해 St/BA 단량체조성이 100/0 - 50/50 wt% 범위에서는 1.3~1.5 μm와 4~6 μm의 입자경을 가지는 단분산 미립자를 각각 제조할 수 있었다. 그러나 BA 단량체량이 증가한 St/BA (25/75 wt%) 단량체 조성에서는 평균입자경이 7 μm인 다분산의 미립자가 생성되었다. 또한 St/BA(0/100 wt%) 단량체 조성에서는 중합전과정에 걸쳐 고분자 미립자의 생성을 나타내는 turbidity가 관찰됨이 없이 투명한 용액상을 유지함을 알 수 있었다. 단분산상 고분자의 T<sub>m</sub>은 179°C로 나타났는데 Selective Laser Sintering(SLS) systems에 사용되는 powder인 외국제품 3D Systems의 DuraForm PA의 184°C와 비슷한 열적특성을 보였다. DuraForm PA 분말은 구형이 아니라 불규칙한 형상을 가지고 있으며, 입자분포가 25 - 92 μm이고 평균입도는 58 μm로 다분산을 나타낸다. 외국제품과 자사제품의 특성분석을 다음표에 나타내었다.



재료시험장치

증발기(100L)



반응기(5L)



고압반응기(5L)

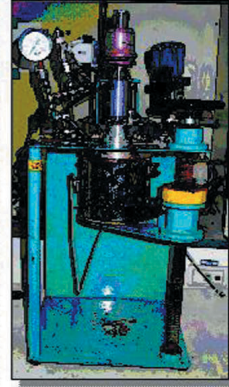


그림 10. 재료시험장치

표 2. 외국제품과 자사제품의 특성분석

Powder properties	티오켄(주) PS	Duraform PA	Castform PS	세계수준대비 달성율
Particle size average	5 $\mu\text{m}$	58 $\mu\text{m}$	62 $\mu\text{m}$	80%
Particle range	4 ~ 6 $\mu\text{m}$	25 ~ 92 $\mu\text{m}$	25 ~ 106 $\mu\text{m}$	80%
Specific Gravity(20°C)	0.93	0.97	0.86	95%
Melting point(Tm)	179 °C	184 °C	63 °C	95%
Size distribution	mono	broad	broad	100%
Density tap	0.5g/cm <sup>3</sup>	0.59g/cm <sup>3</sup>	0.46g/cm <sup>3</sup>	90%
Moisture absorption	0.1%	0.41%	0.06%	90%
Chemical resistance (Solvents)	good	good	good	100%



노 창 섭

- 티오켄(주) 대표이사
- 관심분야 : 나노소재, 광촉매, 난연제, 코팅제
- E-mail : ecotec@hanmail.net



최 영 선

- 티오켄(주) 연구원
- 관심분야 : 고분자재료, 나노소재
- E-mail : chois40@netian.com



전 민 수

- 티오켄(주) 연구원
- 관심분야 : 광촉매, 나노소재, 난연제
- E-mail : adam0419@hanmail.net