

재활용 PP와 박리 그래핀을 이용한 3D 프린터용 원사의 제조 및 3D 프린터를 이용한 성형

이재유* · 이제욱**,*† · 이경진*†

*충남대학교 응용화학공학과, **경희대학교 정보전자신소재공학과, ***한국화학연구원
(2021년 2월 5일 접수, 2021년 2월 21일 수정, 2021년 2월 22일 채택)

Production of 3D Printer Filament Using Exfoliated Graphene and Recycled PP Composite and Their Application to 3D Printing

Jaeyu Lee*, Jea Uk Lee**,*† and Kyung Jin Lee*†

*Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

**Department of Advanced Materials Engineering for Information & Electronics, Kyung Hee University, Yongin 17104, Korea

***Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Daejeon 34114, Korea

(Received February 5, 2021; Revised February 21, 2021; Accepted February 22, 2021)

초 록

본 연구에서는 1축 extruder를 원사 압출 장비로 사용하여 재활용 폴리프로필렌(rPP)으로 3D 프린터용 원사를 제조하였고, 전기화학적 박리 그래핀을 rPP 대비 10, 20 wt%로 첨가하여 그래핀 복합체 원사를 제조하였다. 전기화학적 박리 그래핀은 그 분산도가 우수하여 균일한 rPP/그래핀 복합체 원사 제조를 가능하게 하였다. 그래핀의 함량이 증가할수록 열분해 속도 등 열적 성능이 향상되었다. 기계적 물성 또한 rPP 대비 그래핀 함량이 10 wt%일 때 증가하였는데, 20 wt%에서는 오히려 기계적 물성이 감소하는 것을 볼 수 있었다. 제조한 원사들을 사용하여 상용 3D 프린터를 통해 3D 성형체를 성공적으로 제조할 수 있었으며, 폐플라스틱을 재활용하여 제조하였기 때문에 환경적, 경제적으로 이점을 가질 것으로 기대된다.

Abstract

In this study, 3D printing filaments using recycled polypropylene (rPP) were produced by a single screw extruder. Graphene composite filament was also prepared using electrochemically exfoliated graphene (EEG) as a composite filler by adding 10, and 20 wt% of EEG to rPP. The graphene and rPP were successfully dispersed with great homogeneity, so that 3D filaments were uniformly produced, and their thermal properties increased as the graphene content increased. The mechanical property was also improved when EEG was 10 wt% but decreased when EEG was 20 wt% compared to that of rPP. 3D structures were successfully manufactured using prepared 3D filaments by a conventional 3D printer, and great advantages can be expected in terms of environmental and economical perspective by adopting plastic waste.

Keywords: 3D printing, Recycling plastic waste, Graphene

1. 서 론

최근 다품종 소량생산, 다양한 디자인의 적용, 맞춤형 성형체의 제조 등의 4차 산업혁명과 연관된 신 제조업의 패러다임과 맞물려 3D 프린터의 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 3D 프린팅을 이용한 건

축 자재, 산업용 자재의 생산뿐[1] 아니라, 바이오 프린팅과의 접목을 통한 인공장기의 개발[2,3], 다양한 레시피가 탑재된 요리용 3D 프린터에 이르기까지[4] 다양한 연구 분야에 접목되고 있다. 3D 프린팅은 그 프린팅 자재와 방식의 종류에 따라서, 1) photo-polymerization, 2) extrusion, 3) powder based, 4) lamination 방식 등으로 나뉘며, 그 중 고분자 소재를 이용한 3D 프린팅의 경우 고분자 섬유 소재를 응용하여 적용하는 extrusion 방식 중 fused deposition modeling (FDM) 방법이 가장 대중적인 방식이다[5-8].

FDM 방식은 melt 공정이 가능한 특정 고분자를 섬유 형태로 주입하고 이를 3D 형상으로 적층하는 방식을 취한다. 다른 방식에 비하여 3D 프린터의 구성요소가 간단하고, 3D 프린터 기계 및 소재의 가격 경쟁력이 뛰어나 가장 많이 사용되고 있는 3D 프린팅 방식이다. 하지

† Corresponding Author: J. U. Lee: Kyung Hee University, Department of Advanced Materials Engineering for Information & Electronics, Yongin 17104, Korea; K. J. Lee: Chungnam National University, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Daejeon 34134, Korea
Tel: J. U. Lee: +82-42-860-7392; K. J. Lee: +82-42-821-7009
e-mail: J. U. Lee: leeju@khu.ac.kr; K. J. Lee: kjlee@cnu.ac.kr

2. 실험

만 적용 가능한 물질의 종류에 한계가 있고, 적층 방식으로 성형품을 제조하므로 이의 최종 기계적 물성이 기존 사출 제품에 비하여 현저히 떨어진다. 특별히 단종의 고분자의 경우 poly(lactic acid) (PLA), polypropylene (PP), thermoplastic polyurethane (TPU) 등 몇 종의 기성 제품이 있으나, 자유로운 질감 및 색상을 성형체에 도입하기 위해서는 다양한 종류의 원자재가 개발되어야 하는 상황이다. 또한 값비싼 금형을 사용해야 하는 기존 사출 방식에 비하여, 금형 없이 간단한 방식을 통한 독특한 디자인 구현 가능이라는 측면에 장점이 있다.

이처럼 다양한 연구가 진행되었고 현재 진행 중에 있음에도 불구하고, 3D 프린팅 방식을 이용한 제품군의 상용화까지는 아직 몇 가지 자명한 한계점이 있다. 특별히 고분자 성형체의 경우 기존 사출/압출 제품에 비하여 가격 경쟁력이 떨어지는 단점이 있다. 따라서 3D 프린터를 이용한 고부가가치의 제품 생산을 위해서는 사출/압출로는 성형이 불가능한 특수한 기능성 디자인이 추가되거나, 고객의 요구에 따라 맞춤형 성형체 제조가 가능한 제품군을 생각할 수 있다. 이러한 특수 성형체의 제조에 있어서, 3D 프린팅이 가능한 다양한 물질의 개발이 필수 불가결하며 각 물질들에 대한 공정 조건도 확립되어야 한다. 특수한 기능성 및 구조체를 제품군에 부여하고자 하여도, 적용 가능한 물질에 한계가 있고, 아직까지는 다종의 물질을 자유롭게 3D 프린터에 적용하기에는 많은 연구가 필요한 실정이다. 3D 프린터에 적용 가능한 다양한 원자재를 개발하는 가장 쉬운 방법은, 기존 고분자 기반 원사에 이종의 물질을 도입하여 복합체 원사를 제조하는 방법이라 할 수 있다. 실제로 다양한 염료가 섞인 colored wire[9,10], 금속의 느낌을 부여하기 위한 iron, copper, silver 등이 도입된 금속 복합체 wire [11-13] 등이 연구 및 개발되어 있다.

3D 프린터용 원사에 함께 혼합하여 그 기능성을 부여할 수 있는 필러 물질로, 최근 각광받고 있는 재료인 그래핀을 고려할 수 있다. 고분자 물질에 고성능의 그래핀을 분산시킴으로써, 전기적 성질, 열전도 성질 등의 고기능성을 부여할 수 있을 뿐 아니라, 원사 물질의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다[14-17]. 또한 그래핀이 함유된 3D 프린터용 원사를 생산함으로써, 3D 프린터에 적용 가능한 black color 원사의 생산에 기여할 수 있으며, 단종의 고분자 물질과는 다른 독특한 표면 질감을 구현하는 방법 중의 하나로 고려될 수 있다.

한편, FDM 방식의 3D 프린터용 신규 고분자 원사를 제조하기 위해서 보통은 압출 방식을 사용하여 균일한 원사 제조가 선행되어야 한다. 본 논문에서는 3D 프린터용 원사 제조를 위해서는 압출 공정이 추가되어야 한다는 점에 착안하여 재활용 PP (rPP)를 이용한 3D 프린터용 원사 제조를 수행하였다. rPP를 이용한다면, 1) 그 가격 경쟁력에 도움이 될 뿐 아니라, 2) 최근 미세플라스틱 이슈 등으로 각광받는 고분자 폐기물 문제 해결에도 도움이 될 것으로 사료된다. PP는 우리 일상에서 가장 많이 사용되는 물질임에도 3D 프린터의 적용된 예가 상대적으로 적은데, 사출/압출 방식으로 성형된 제품에 비해 가격 및 디자인, 질감 등의 표현에 큰 단점이 있다는 근본적인 문제 외에도 높은 열수축으로 인한 3D 적층의 어려움, 완성품의 낮은 기계적 물성 등 기술적인 문제도 산재한다[18-21]. 3D 프린터를 이용한 신 제조업 산업의 발전을 위해 해결되어야 할 다양한 이슈 중에서, 본 논문에서는 이종의 물질이 도입된 3D 프린팅이 가능한 복합체 원사를 제조하여 물질 다양성에 기여하고자 한다. 복합체 원사 제조를 통해서 3D 프린터 원사의 기계적 강도를 변화시키고 동시에 다양한 질감 표현을 위한 한 가지 방법으로 원사 압출 시 전기화학적 박리 그래핀을 필러로 도입하여 복합체 원사를 제조하였고, 이를 이용한 3D 프린터 토출에 적용 가능성을 연구하였다.

2.1. 재료

3D 프린터용 원사를 제조하기 위한 원료로 일상생활에서 볼 수 있는 PP로 이루어진 기성제품(본 실험에서는 PP파일 홀더)을 작게 절단하여 사용하였다. 또한 본 연구에서 사용된 그래핀은 천연 흑연 시트를 전기화학적으로 박리하여 제조하였다. 간단히 합성법을 나열하면, 흑연 시트(35 mm × 75 mm × 75 mm)와 금속 전극(스테인레스 금속 판: 35 mm × 75 mm × 75 mm)을 0.5 M 암모늄 설페이트[ammonium sulfate, (NH₄)₂SO₄] 수용액에 2 cm 간격으로 담그고 +10 V의 전압을 5 min 동안 인가한다. 처음에는 금속 전극 표면에서 격렬하게 수소 가스(H₂)가 발생하다가, 곧 흑연 시트 전극에서 산소(O₂) 및 이산화황(SO₂) 가스가 발생하면서 흑연 층이 천천히 박리되어 전해질 수용액 표면으로 석출되었다. 전기 박리 공정이 끝난 후에는 진공 필터 법을 이용해서 0.2 마이크로미터 기공 크기(0.2- μ m pore size)를 가진 테프론 필터에 박리 그래핀을 수득하고, 박리된 그래핀을 탈 이온화된 물(deionized water)을 이용하여 여러 번 수세하고, 120 °C의 온도에서 24 h 건조한다.

2.2. 3D 프린터용 원사 제조

rPP를 원료로 사용하여 Wellzoom 마이크로 1축 extruder (Shenzhen Mistar Technology Co., China)를 통해 3D 프린터용 원사를 제조하였다. 압출 온도는 PP의 녹는점인 160 °C 이상으로 설정하였고, 3D 프린터용 원사의 두께는 상용 3D 필라멘트의 두께인 1.75 mm에 맞추기 위해 1.7~1.8 mm 정도를 유지하여 제조하였다.

3D 프린터용 그래핀 복합체의 원사를 제조하기 위해 rPP 대비 10, 20 wt%의 전기화학적 박리 그래핀을 필러로 도입하였다. 박리 그래핀의 질량 대비 부피가 매우 커 함량을 많이 넣기에는 한계가 있었고, 부피를 고려할 시 필러로 도입하기 적당한 10 wt%와 최대 20 wt%까지 함량을 설정하여 그래핀 복합체 원사를 제조하였다. 그래핀 복합체 원사를 압출할 때에는 원사 토출을 원활하게 하기 위해 압출 온도를 10~20 °C 정도 더 높여 설정하였고, 복합체 원사 내의 그래핀 분산을 위해 원사를 뽑아낸 후 2~3번 정도 재압출 하였다.

2.3. 3D 프린팅

제조한 3D 프린터용 원사를 이용하여 상용 3D 프린터(LUGO pro_M, Former's Farm, Korea)를 통해 3D 구조를 프린팅 하였다. rPP를 사용하여 만든 3D 프린터용 원사를 사용하여 3D 프린팅 할 때에는 3D 프린터의 헤드 온도를 220 °C로 설정하였고, 베드 온도는 PP의 수축을 최대한 막기 위해 100 °C로 설정하였다. 전기화학적 박리 그래핀을 첨가하여 제조한 그래핀 복합체 원사의 프린팅에는 헤드 온도는 240 °C, 베드 온도는 100 °C로 설정하여 프린팅 하였다. 프린팅 속도는 20~25 mm/s로 조절하였다.

2.4. 특성 분석

전기화학적으로 박리된 그래핀의 두께는 원자간력 현미경(atomic force microscopy, AFM, Bruker, Nanoscope)을 이용해서 측정하였다. 또한 그래핀의 화학적 구조를 확인하기 위해서 적외선 분광법(FT-IR spectrometer, Thermo Scientific, Nicolet 6700)과 라만 분광법(Raman, Bruker Senterra instrument, laser wavelength: 532 nm)을 이용하였다. 또한 rPP를 이용하여 제조한 3D 프린터용 원사와 그래핀을 첨가하여 제조한 복합체 원사의 단면을 분석하기 위해 장방출 주사전자 현미경

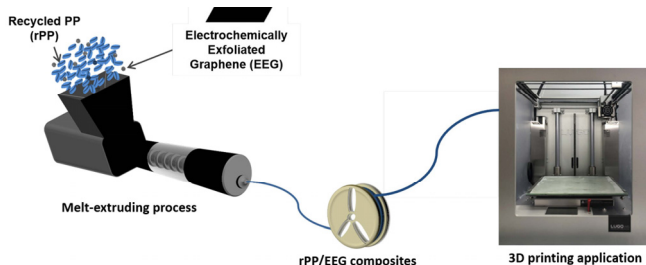


Figure 1. Schematic diagram of producing 3D filament using recycled PP (rPP) and electrochemically exfoliated graphene, application by 3D printer.

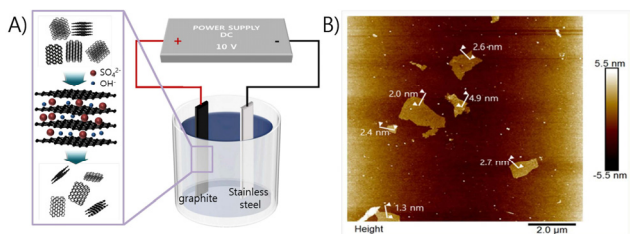


Figure 2. A) Schematic image of electrochemical exfoliation of graphene. B) AFM image of exfoliated graphene.

(S-4800, Hitachi, Japan)을 사용하였다. 열적 특성을 분석하기 위해 열중량 분석기(TGA, N-1000, Scinco Co., Korea)를 질소 분위기에서 승온 속도 20 °C/min으로 25~800 °C 온도 범위에서 사용하였고, 시차 주사 열량 분석법(DSC, N-650, Scinco Co., Korea)은 질소 분위기 아래 25~300 °C 온도 범위에서 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 본 논문의 전체적인 연구 방향에 대한 모식도를 제시한다. 서론에서 언급한 바와 같이, 본 논문에서는 PP로 이루어진 기성제품을 절단, rPP를 3D 프린터 원사 제조용 압출기에 도입하여 원사를 제조하였다. 본 연구에서 사용된 3D 프린터의 경우 1.75 mm의 두께를 필요하므로, 원사 포집부에서 그 두께를 정밀 제어하였다. 상기 실험 방법으로 얻어진 전기화학적 박리 그래핀은 powder 상태로 rPP 대 특정 무게비로 도입되었다. 본 3D 프린터용 원사 압출 장비는 1축 extruder이며, 본 연구에 사용된 rPP 및 전기화학적 박리 그래핀의 혼합에는 특별한 문제가 발견되지 않았다. PP의 녹는점이 160 °C인 것을 고려하고, 1축 extruder의 토출 압력을 생각하였을 때 PP 원사 토출 시 180 °C에서 구동하였다. 전기화학적 박리 그래핀이 포함된 복합체의 경우, 같은 온도에서도 그 점도가 높아 원사 토출이 원활하지 못하므로 약간 높은 온도에서 구동하였다.

Figure 2A에 전기화학 공정을 이용해서 그래핀을 제조하는 공정을 나타냈다. 일반적으로 그래핀 제조에서 사용되는 산화 공정과 달리 본 공정은 중성의 전해질을 사용하고 10 V의 낮은 전압을 이용하기 때문에 매우 경제적인 공정이다. 또한 전기 박리 그래핀은 산화 그래핀(graphene oxide, GO)과 달리, 흑연 층 사이로 삽입된 이온들(OH⁻, SO₄²⁻)이 가스화(O₂, SO₂)되면서 급속도로 부피가 팽창되고, 이 힘으로 흑연 층이 물리적으로 박리되면서 제조되기 때문에, 결합이 거의 없고 높은 열과 전기 전도성을 유지하고 있다[22]. Figure 2B에 제조된 그래핀의 원자간력 현미경 이미지를 나타냈다. 두께가 1~5 nm이

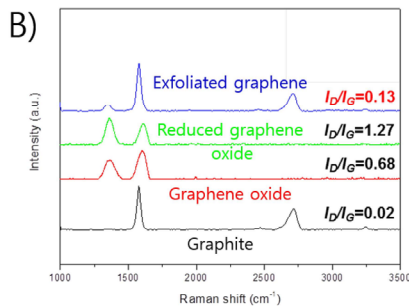
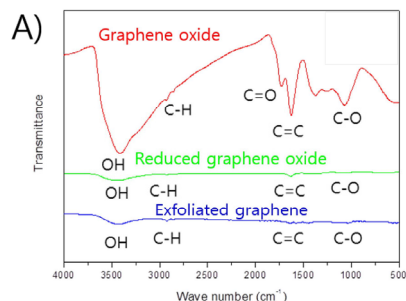


Figure 3. A) FT-IR and B) raman spectra of graphene oxide, reduced graphene oxide and exfoliated graphene.

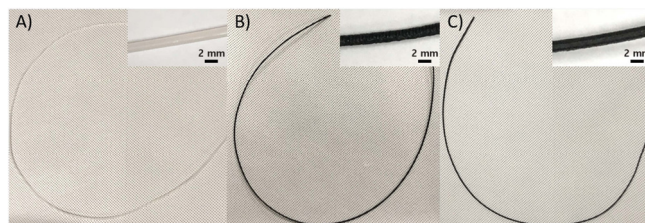


Figure 4. 3D printer filament using recycled PP with electrochemically exfoliated graphene 0, 10, 20 wt%.

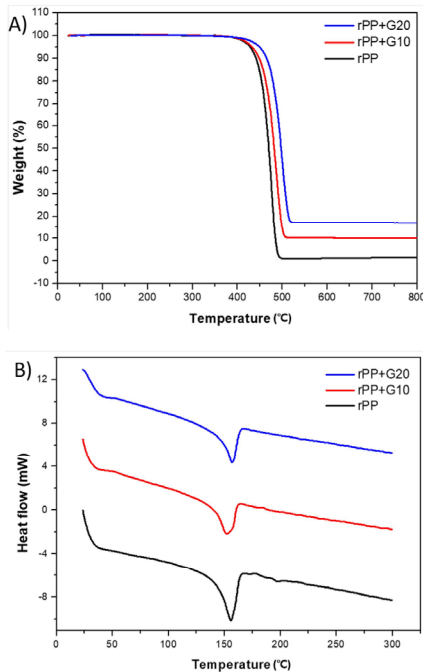
고, 면적이 대략 1~2 μm의 그래핀이 제조된 것을 확인할 수 있다. 그래핀의 나노 단위의 두께는 분산도 향상에 도움이 되고, 수 마이크로미터의 면적은 rPP 수지와와의 복합화 공정에 적합한 사이즈로 판단된다.

Figure 3A에 전기화학 공정을 이용해서 제조한 그래핀과 기존에 상용화된 산화 및 환원 그래핀의 FT-IR 구조 분석을 나타냈다. 산화 그래핀은 카르복실산과 히드록실 작용기 등 많은 산소를 함유한 화학적 작용기(functional group)를 함유하고 있다. 반면 박리 그래핀은 환원 그래핀과 유사한 정도의 작용기를 포함하고 있는 것을 확인할 수 있다. Figure 3B에 Raman을 통한 그래핀의 표면 결함도를 나타냈다. 일반적으로 1300 cm⁻¹의 파장에서 발견되는 D-피크는 그래핀 구조의 결함도를 나타내고, 1600 cm⁻¹의 파장에서 발견되는 G-피크는 그래핀 구조의 결정화도를 나타낸다[23]. 비록 박리 그래핀의 표면에 환원 그래핀과 유사한 정도의 작용기가 FT-IR에서 발견되었지만, 라만 분석에서는 훨씬 더 결함도가 적은 것을 D/G 피크의 비율(0.13)을 통해서 확인할 수 있다. 따라서 결함도가 적은 박리 그래핀을 필러로 사용한 3D 프린터용 원사는 우수한 기계적인 강도와 열·전기 전도성을 확보할 수 있을 것이라 판단된다.

Figure 4는 상기 공정으로 제조된 3D 프린터용 rPP 원사, rPP/전기화학적 박리 그래핀 복합체의 원사(10, 20 wt%)의 사진을 나타낸다. 3종의 물질 모두 1.7~1.8 mm의 균일한 두께를 갖는 3D 프린터용 원사가

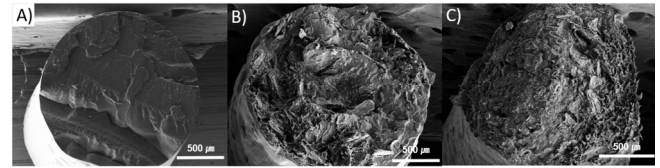
Table 1. Thermal Properties of Recycled PP with Electrochemically Exfoliated Graphene

	wt _{res} (%)	T _{5%} (°C)	T _m (°C)
Recycled PP	1.48	429.1	154.6
Recycled PP w/ graphene 10 wt%	10.12	433.2	152
Recycled PP w/ graphene 20 wt%	17.2	449.6	155.5

**Figure 5. A) TGA and B) DSC analysis of recycled PP (rPP), recycled PP with graphene 10 (rPP + G10), 20 wt% (rPP + G20).**

성공적으로 제조되었다. 1축 extruder를 사용함에도 겉보기에는 특별한 상분리 현상 등이 관찰되지 않으며, 이는 전기화학적 박리 그래핀/rPP의 혼합이 성공적으로 이루어졌음을 뜻한다. rPP로부터 얻어진 원사와 기존 상용화된 PP 원사의 겉보기 물성은 큰 차이가 없으며 (Brittleness 등), 이는 3D 프린터용 원사 제조 시 melt 공정이 다시 한번 도입되므로 기존의 열이력 등이 무시될 수 있기 때문이다. 따라서 재활용 고분자는 3D 프린터용 원사로의 활용에 큰 가능성이 있음을 시사한다. 또한 3D 프린터를 이용한 제품 성형 시 또다시 melt 공정이 발생하므로, 원사 수준에서의 열이력에서 발생하는 기계적 물성 차이는 최종 성형품의 물성을 크게 변화시키지 않는 것으로 판단된다.

Figure 5는 상공정으로 제조된 3D 프린터용 원사의 TGA 분석과 DSC 분석 그래프를 나타내며, 각종 수치는 Table 1에 정리되었다. TGA 분석에서 rPP 단독, rPP 대비 전기화학적 박리 그래핀 10 (rPP + G10), 20 wt% (rPP + G20)의 Carbon residue의 양은 각각 1.5, 10.1, 17.2%로 얻어졌으며, 이로부터 최초로 도입된 그래핀의 양이 3D 프린터 원사에 성공적으로 반영됨을 알 수 있다. 이는 1축 extruder를 이용한 rPP 및 그래핀 powder 기반 3D 프린터 원사 사출이 혼합불균일성 등의 문제없이 성공적으로 이루어졌음을 시사한다. 다양한 기준 논문에서 보고된 바와 같이[24-26], 사출된 3D 프린터용 원사의 경우에도 그래핀의 함량이 증가하면 복합체의 열적 성능이 향상되는 것을 알 수 있다. PP소재 및 PP 복합체 소재의 열분해 시작 온도(Figure 5A)는

**Figure 6. Cross-sectional SEM images of A) recycled PP with electrochemically exfoliated graphene (EEG) 0 wt%, B) with EEG 10 wt%, C) with EEG 20 wt%.**

429.1, 433.2 (10 wt%), 449.6 °C(20 wt%)로 전기화학적 박리 그래핀의 함량이 증가할수록 증가한 것을 확인할 수 있었다. DSC 분석을 통하여 제조된 원사의 녹는점이 약 160 °C로 얻어졌으며, 첫 승온에서도 특별한 열 이력이 관찰되지 않았다. 이는 rPP를 melt 하여 원사를 생산하였으므로, 기존 제품에 남아있던 열이력이 모두 제거되었기 때문이다. rPP + G10와 rPP + G20에서도 유사한 녹는점이 관찰되었으며, 이는 rPP에 nano-filler를 첨가하여도 열적 특성에는 큰 변화가 없으므로 기존의 1축 extruder를 이용하여 쉽게 원사를 생산할 수 있음을 뜻한다. 통상적으로 고분자 내 filler가 첨가되면 결정성에 변화가 생겨 DSC 커브의 melting peak area에 영향을 주는데, 결정성이 높아질수록 냉각속도가 감소하여 melting peak area가 증가한다. 하지만 그래핀을 첨가하면 반대로 결정성이 감소하는 현상이 나타나는데, 이는 그래핀이 큰 표면적으로 인한 물리적인 방어막으로 작용하여 결정화 과정에 방해를 하기 때문이다[27]. 이는 Figure 5B에서 rPP, rPP + G10, rPP + G20 순서대로 melting peak area가 약간씩 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 또한 복합체로 성형하면 같은 온도에서 점도가 높아지므로 원활한 원사 생산을 위하여 10~20 °C 정도 온도를 상승시켜 주어야 한다.

Figure 6은 제조된 3D 프린터용 원사의 SEM 단면을 나타낸다. Figure 6A에 나타난 바와 같이, rPP로 제조된 원사의 단면에 특별한 기공 구조나 상분리 현상 등이 관찰되지 않는다. 이는 rPP를 사용하여도 원사의 미세구조에는 특별한 문제가 관찰되지 않음을 뜻하며, 다른 재활용 열가소성 고분자 수지의 3D 프린터용 원사로의 제조에도 본 방법을 활용 가능함을 시사한다. 3D 프린터용 원사의 생산을 위해서는 앞서 제시한 바와 같이 melt 압출 공정을 다시 거쳐야 하며, 이는 고분자를 재활용하기에는 최적의 공정 방식이라 할 수 있다. 더불어 최종 3D 프린터 성형품의 물성을 조절하기 위하여 이종의 물질을 첨가하기도 하는데[28], 재활용 고분자를 이용한 원사 성형 시 일정량의 filler를 첨가하는 방식을 취할 수 있다. 본 연구에서는 한 예로 전기화학적 박리 그래핀을 첨가하였고, 단면의 SEM image에서도 알 수 있듯이, 전기화학적 박리 그래핀이 특별한 상분리 현상 없이 성공적으로 도입되었음을 알 수 있다. 원사의 두께는 상대적으로 잘 유지되었으며, 본 공정을 통해 제조된 3D 프린터용 원사는 상용 3D 프린터에 쉽게 도입이 가능하다.

Figure 7은 제조된 3D 프린터용 원사의 기계적 물성을 나타낸다. 흥미로운 점은 상용화된 PP 기반 3D 프린터용 원사보다도, 실험실에서 제조한 rPP 기반 원사의 기계적 물성이 더 높게 측정되었다. 상용화된 3D 프린터용 원사의 고분자 기초 물성(분자량 등)과 공정 조건이 주어지지 않아 직접적인 물성 비교에는 한계가 있으나, 적어도 rPP를 이용하여 제조된 3D 프린터용 원사의 기계적 물성이 기존 상용화된 고분자 원사 대비 현저히 저하되지 않음을 시사한다. 이는 재활용 고분자를 이용하여서도 3D 프린터에 적용 가능한 원사를 제조할 수 있음을 뜻한다. 예측한 바와 같이, 10 wt%의 전기화학적 박리 그래핀을

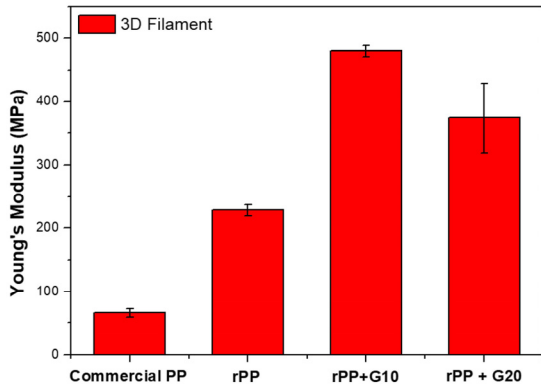


Figure 7. Mechanical properties of 3D filament from commercial PP, recycled PP, recycled PP with graphene 10 wt%, recycled PP with graphene 20 wt%.

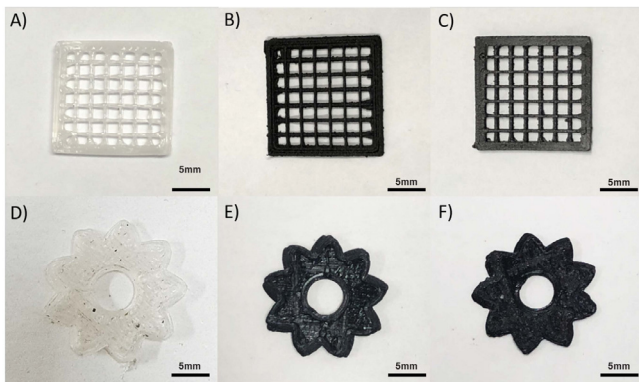


Figure 8. 3D printed shape of A), D) recycled PP; B), E) recycled PP with graphene 10 wt%; C), F) recycled PP with graphene 20 wt% filament.

첨가하면 순수 rPP 기반 원사 대비 기계적 물성이 현저하게 증가하는 것을 알 수 있다. 다만 20 wt% 이상의 전기화학적 박리 그래핀이 첨가되면, brittleness가 증가하여 오히려 young's modulus가 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 더불어 분산도가 상대적으로 떨어져서 에러 범위가 증가하는 것으로 사료된다.

Figure 8은 상기 rPP 및 rPP/그래핀 복합체로 제조된 3D 프린터용 원사를 이용하여, 상용 3D 프린터에 적용, 3D 프린터 성형체를 제조한 예시를 나타낸다. Figure 8A'-C'는 격자 무늬 적층을 프로그래밍하여 10 층을 적층하여 제조된 성형체이며, Figure 8D-F는 나선형 스크류 모형을 모델링하여 10층을 적층한 성형체이다. 다만 PP의 특성상 3D 프린팅 시 성형체가 수축되는 현상을 관찰할 수 있었는데, 이는 프린팅 베드의 온도를 높여 수축을 늦추거나, 베드에 테이프를 붙여 첫 번째 층이 수축되는 것을 막고, 또는 몰드를 이용하여 수축을 방지하는 방법 등으로 해결할 수 있다. 앞서 서론에서 제시된 바와 같이, 3D 프린터를 이용한 다양한 형태의, 독특한 디자인의 성형품을 제조함에 있어, 적용 가능한 물질의 다변화(색깔, 원자재, 질감, 기계적 물성 등)가 필요한 반면, 서로 다른 물질을 성공적으로 토출하기 위한 공정 조건에 대한 연구가 필요하다. 본 연구에서 제조된 원사는 동일한 rPP를 기반으로 하였기에, 특정한 공정 조절 없이 모든 원사가 성공적으로 3D 프린터에 도입될 수 있었다. 그럼에서 제시된 바와 같이, 순수 rPP를 이용하여 제조된 3D 성형체와 rPP/그래핀 복합체를 이용

하여 제조된 3D 성형체는 공정 변수의 큰 변화 없이도 동일한 형태로 토출할 수 있었다. 즉, 기계적 물성이 향상된 원사, 혹은 다양한 기능이 부여된 3D 프린터용 원사로 - 예컨대, color, 전기적 물성, 열적 물성, 독특한 표면 질감 등이 부여된 - 3D 프린팅 토출이 가능함을 시사한다.

4. 결 론

본 연구에서는 rPP를 사용하여 3D 프린터용 PP 원사를 제조하였고, rPP에 전기화학적 박리 그래핀을 필러로 도입하여 3D 프린터용 복합체 원사를 제조하였다. 전기화학적 박리 그래핀은 그 분산도가 우수하여 3D 프린터용 원사 제조 장비(1축 extruder)를 이용하여 복합체를 제조하는데 이점을 제공하였다. 장방출형 주사 현미경을 통해 rPP만 사용하여 제조한 3D 프린터용 원사뿐 아니라 그래핀을 도입한 원사도 rPP와 균일하게 분산 및 혼합되어 rPP/그래핀 복합체 원사가 성공적으로 제조되었음을 확인할 수 있었다. 그래핀을 필러로 도입함으로써 그래핀 함량이 증가할수록 열적 성능이 증가하였고, 기계적 물성 또한 증가하였지만 rPP 대비 20 wt% 이상 첨가하였을 때는 오히려 감소하였다. rPP를 활용하였기 때문에 최근 증가하는 폐 플라스틱 처리 문제 등의 환경적인 점에서 이점을 가지며, 경제적인 측면에서도 가격 경쟁력을 가진다. 본 연구에서 제시된 방법을 이용하여, 3D 프린터로 적용 가능한 다양한 원사가 개발되어, 3D 프린터를 기반으로 한 신 제조업의 발전에 기여할 수 있을 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 충남대학교 혁신지원사업(2019~2020) 지원을 받아 작성되었음.

References

1. I. Hager, A. Golonka, and R. Putanowicz, 3D printing of buildings and building components as the future of sustainable construction?, *Procedia Eng.*, **151**, 292-299 (2016).
2. N. Noor, A. Shapira, R. Edri, I. Gal, L. Wertheim, and T. Dvir, 3D Printing of personalized thick and perfusable cardiac patches and hearts, *Adv. Sci.*, **6**, 1900344 (2019).
3. M. S. Mannoor, Z. Jiang, T. James, Y. L. Kong, K. A. Malatesta, W. O. Soboyejo, N. Verma, D. H. Gracias, and M. C. McAlpine, 3D printed bionic ears, *Nano Lett.*, **13**, 2634-2639 (2013).
4. J. Sun, W. Zhou, D. Huang, J. Y. H. Fuh, and G. S. Hong, An overview of 3D printing technologies for food fabrication, *Food Bioprocess Technol.*, **8**, 1605-1615 (2015).
5. A. Ambrosi and M. Pumera, 3D-printing technologies for electrochemical applications, *Chem. Soc. Rev.*, **45**, 2740-2755 (2016).
6. X. Wang, M. Jiang, Z. Zhou, J. Gou, and D. Hui, 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective, *Compos. B Eng.*, **110**, 442-458 (2017).
7. T. D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K. T. Q. Nguyen, and D. Hui, Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges, *Compos. B Eng.*, **143**, 172-196 (2018).
8. J. R. C. Dizon, A. H. Espera Jr, Q. Chen, and R. C. Advincula, Mechanical characterization of 3D-printed polymers, *Addit. Manuf.*,

- 20, 44-67 (2018).
9. G. Postiglione, G. Natale, G. Griffini, M. Levi, and S. Turri, Conductive 3D microstructures by direct 3D printing of polymer/carbon nanotube nanocomposites via liquid deposition modeling, *Compos. A Appl. Sci. Manuf.*, **76**, 110-114 (2015).
 10. H. Jeon, Y. Kim, W.-R. Yu, and J. U. Lee, Exfoliated graphene-thermoplastic elastomer nanocomposites with improved wear properties for 3D printing, *Compos. B Eng.*, **189**, 107912 (2020).
 11. M. Nikzad, S. H. Masood, and I. Sbarski, Thermo-mechanical properties of a highly filled polymeric composites for fused deposition modeling, *Mater. Des.*, **32**, 3448-3456 (2011).
 12. S. Hwang, E. L. Reyes, K.-S. Moon, R. C. Rumpf, and N. S. Kim, Thermo-mechanical characterization of metal/polymer composite filaments and printing parameter study for fused deposition modeling in the 3D printing process, *J. Electron. Mater.*, **44**, 771-777 (2015).
 13. E. Fantino, A. Chiappone, F. Calignano, M. Fontana, F. Pirri, and I. Roppolo, *In situ* thermal generation of silver nanoparticles in 3D printed polymeric structures, *Materials*, **9**, 589 (2016).
 14. A. E. Jakus, E. B. Secor, A. L. Rutz, S. W. Jordan, M. C. Hersam, and R. N. Shah, Three-dimensional printing of high-content graphene scaffolds for electronic and biomedical applications, *ACS Nano*, **9**, 4636-4648 (2015).
 15. E. Jabari, F. Liravi, E. Davoodi, L. Lin, and E. Toyserkani, High speed 3D material-jetting additive manufacturing of viscous graphene-based ink with high electrical conductivity, *Addit. Manuf.*, **35**, 101330 (2020).
 16. P. Song, Z. Cao, Y. Cai, L. Zhao, Z. Fang, and S. Fu, Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties, *Polymer*, **52**, 4001-4010 (2011).
 17. J. Bae, Chemical sensors using polymer/graphene composite and the effect of graphene content on sensor behavior, *Appl. Chem. Eng.*, **31**, 1, 25-29 (2020).
 18. S. Hertle, M. Drexler, and D. Drummer, Additive manufacturing of poly(propylene) by means of melt extrusion, *Macromol. Mater. Eng.*, **301**, 1482-1493 (2016).
 19. L. Lei, Z. Yao, J. Zhou, B. Wei, and H. Fan, 3D printing of carbon black/polypropylene composites with excellent microwave absorption performance, *Compos. Sci. Technol.*, **200**, 108479 (2020).
 20. M. Dong, S. Zhang, D. Gao, and B. Chou, The study on polypropylene applied in fused deposition modeling, *AIP Conf. Proc.*, **2065**, 030059 (2019).
 21. O. S. Carneiro, A. F. Silva, and R. Gomes, Fused deposition modeling with polypropylene, *Mater. Des.*, **83**, 768-776 (2015).
 22. Y. L. Zhong, Z. Tian, G. P. Simon and D. Li, Scalable production of graphene via wet chemistry: Progress and challenges, *Mater. Today*, **18**, 2, 73-78 (2014).
 23. M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio, and R. Saito, Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 1726-1291 (2007).
 24. H. Guo, R. Lv, and S. Bai, Recent advances on 3D printing graphene-based composites, *Nano Mater. Sci.*, **1**, 101-115 (2019).
 25. X. Wei, D. Li, W. Jiang, Z. Gu, X. Wang, Z. Zhang, and Z. Sun, 3D printable graphene composite, *Sci. Rep.*, **5**, 11181 (2015).
 26. S. Sayyar, M. Bjorninen, S. Haimi, S. Miettinen, K. Gilmore, D. Grijpma, and G. Wallace, UV cross-linkable graphene/poly(trimethylene carbonate) composites for 3D printing of electrically conductive scaffolds, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 31916-31925 (2016).
 27. F. A. Hoor, J. Morshedian, S. Ahmadi, M. Rakhshanfar, and A. Bahramzadeh, Effect of graphene nanosheets on the morphology, crystallinity, and the thermal and electrical properties of super tough polyamide 6 using SEBS compounds, *J. Chem.*, **1**, 1-6 (2015).
 28. S. Waheed, J. M. Cabot, P. Smejkal, S. Farajikhah, S. Sayyar, P. C. Innis, S. Beirne, G. Barnsley, T. W. Lewis, M. C. Breadmore, and B. Paull, Three-dimensional printing of abrasive, hard, and thermally conductive synthetic microdiamond-polymer composite using low-cost fused deposition modeling printer, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 4353-4363 (2019).

Authors

- Jaeyu Lee; B.Sc., Master's Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; wod8867@ gmail.com
- Jea Uk Lee; Ph.D., Assistant Professor, Department of Advanced Materials Engineering for Information & Electronics, Kyung Hee University, Yongin 17104, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Daejeon 34114, Korea; leeju@khu.ac.kr
- Kyung Jin Lee; Ph.D., Professor, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; kjlee@ cnu. ac.kr