열경화성 3D 프린트 몰드와 생분해성 소재 접합에 관한 연구

윤성철* · 마재권** · 방대욱*** · 최해운**,*†

*계명대학교 기계공학과 대학원

**계명대학교 기계자동차공학과

***계명대학교 컴퓨터공학과

A Study on Joining of 3D Thermoset and Biodegradable Polymers

Sung Chul Yoon*, Jae Kwon Ma**, Dae Wook Bang*** and Hae Woon Choi**,*†

*Graduate School of Mechanical Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

**Department of Mechanical and Automotive Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

***Department of Computer Science, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

†Corresponding author : hwchoi@kmu.ac.kr

(Received August 12, 2014 ; Revised August 27, 2014 ; Accepted August 28, 2014)

Abstract

Laser heat source was applied on 3D poly urethane model built by 3D printer and cellulos acetate for joining. A diode laser with 808nm wavelength was transmitted through the 3D model and applied on the boundary of ABS/Acetate and 3D poly urethane model. Based on the experimental result, the ABS and 3D built poly-urethane polymers was successfully joined, but the mechanical strength was not enough at the joining boundaries in the range of 6watt to 8watt of laser heat source. However, biodegradable acetate was successfully joined without damaging the 3D built model and mechanical strength was properly achieved. The optimum laser power was found between 5watt and 8watt with scanning speed of 500mm/min, 700mm/min and 1,000mm/min. Based on the SEM analysis the filling mechanism was that the applied pressure on 3D built model squeezed the fluidic thermoplastics, ABS and acetate, into the structure of 3D model. Therefore soundness of joining was strongly depending on the viscosity of thermoplastics in polymers. The developed laser process is expected to increase productivity and minimize the cost for the final products.

Key Words : Laser process, Polymer joining, Thermoset, Acetate

1. 서 론

3D 프린터를 이용한 생산공정이 제조산업에 새로운 이슈로 떠오름에 따라 소형 의료기기 부품 에서부터 고 강도 자동차부품까지 그 용도가 다양해 지고 있다. 또한, 3D 프린터의 상용화로 인하여 Top down 방식에서 Bottom up 방식으로의 생산의 패러다임 전환이 되고, CAD/CAM 분야의 불모지 였던 다품종 소량생산 에도 획기적인 솔루션을 제공하게 되었다¹⁾.

특히, 2011년부터 3D 프린터는 제작 비용을 절감하 기 위해 항공, 자동차, 예술, 보석 가공, 의료 분야, 건

축 등 다양한 분야에 적용되기 시작하였고, 관련 특허 가 일부 만기 또는 만기 될 예정이어서 관련 기술을 적 용한 저가의 3D 프린터가 개발되고 보급 중에 있다.

3D 프린터는 그 방식에 따라서 고체기반의 FDM (Fused Deposition Modelgin) 방식, 액체기반의 SLA (Stereolithography Apparatus), 파우더기반의 SLS (Selective Laser Sintering), 그리고 이를 변형한 SLM (Selective Laser Melting), 액상기반 DLP (Digital Light Processing), 액상기반 MJM (Multi Jet Modeling) 등으로 구분할 수 있다¹⁻³⁾.

FDM 방식은 고체 필라멘트 형태의 플라스틱 재료를 고온의 헤드에서 가열하여 노즐 통해 압출하고, 2D 또

는 3D 모션을 통해서 3차원 적층하는 방식이다. 이 방식은 그 방법이 간단하고, CNC 장치에 고체필라멘트 분사장치만 부착하면 쉽게 구현 할 수 있다. 보통 정밀도는 0.2mm 정도를 얻을 수 있으며, 고강도와 저렴한 제작비용 그리고 변형이 비교적 적어서 자동차, 기계, 로봇분야에 프로토타입 제작에 많이 이용이 되고 있다.

이에 비해 액상기반의 SLA 방식은 빛에 반응하는 아크릴이나 에폭시 계열의 광경화성 수지(Photocurable resin)가 들어있는 수조에 레이저(Laser) 빔을 주사하여 원하는 모델을 조형하는 방식이다. 조형 파트들은 위 아래로 움직이는 작업대 위에 만들어지게 되며, 약 0.025~0.125 mm 두께로 한층씩 적층한 후 두께 만큼 밑으로 내려가면서 다시 레이저를 조사하는 방식이다. 사용되는 재료가 주로 광경화성 열경화 수지이므로, 제작된 모델의 강도가 좋아서 자동차 또는 강도가 요구되는 기계부품으로 많이 사용이 된다. 또한, 정밀도가 타 방식보다 높아서 고정밀 기계부품 제작에도 많이 사용이 되고 있다¹⁻²⁾.

국내외에 보급된 3D 프린터 재료의 대부분은 플라스틱으로서, FDM방식의 보급용 프린터에서는 PLA (폴리락틱산, Poly Lactic Acid) 플라스틱과 ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene) 플라스틱이 주로 사용 중이다. 이중 PLA는 옥수수 가루를 원료로 만들어져 자연분해가 가능한 친환경적 소재이며 ABS에 비해 가격이 상대적으로 비싼 편이다. ABS는 유독가스를 제거한 석유 추출물 재료로, 가격이 저렴한 편이지만 PLA에 비해 쉽게 수축되는 성질을 가지고 있으며, 다양한 생체재료 뿐만 아니라 생분해성 재료로 활용 될 수 있다³⁾.

레이저기술 또한 산업전반에서 광범위하게 적용이 되어서 정밀가공 및 공정자동화에 크게 이바지 하였다. 레이저는 개발초기부터 현재까지 비약적인 성장을 이루어 오면서 산업의 다양한 분야에서 이용되어 오고 있는데, 고밀도 에너지 열원으로 인해서 전자산업은 물론 자동차 산업, 중공업, 전기, 반도체 산업 전반에서 그 쓰임이 꾸준히 증가 하고 있다⁴⁻⁷⁾.

레이저의 장점 하나는 일반 절삭가공에 비해서 비 접촉으로 가공하기 때문에 접촉으로 인한 공구변형이나 정밀도 저하, 그리고 마찰로 인한 예상치 못한 열발생을 최소화 할 수 있다. 또한, 소입열원의 강도를 자율롭고 정밀하게 제어가능 하기 때문에 용접공정에서도 기존 열원을 빠르게 대체 하고 있으며, 유지운영비 또한 타 공정에 비해서 저렴하게 소요가 된다⁶⁻⁸⁾.

일반적으로 고분자화합물은 열경화성 수지 (Thermoset)

와 열가소성 수지 (Thermoplastic)으로 구분 할 수 있는데, 열경화성 수지는 강도는 강한 반면 열을 가하여 재변형이 어렵다. 반면, 열가소성수지는 가열을 통해 유리전이 온도 이상에서 재변형이 자유롭지만, 강도가 비교적 약하며 열에 취약하다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 두 재료를 장점을 살린 복합재료개발이 요구되지만, 극성이 다른 두 소재의 경우는 그 제조원리의 차이로 인해서 화학적 재결합이 매우 어렵다.

본 연구에서는 3D 프린터로 제작된 열경화성 수지와 사출성형으로 제작된 생분해성 열가소성 수지를 레이저를 이용하여 접합한 연구결과를 보고하고자 한다. 3D 프린터로 특수 제작된 폴리우레탄 계열의 수지와 ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene) 그리고 생분해성 소재인 아세테이트 (Acetate)소재로 다이오드 레이저를 사용하여서 접합하였다.

엄밀히 말하면 폴리우레탄(polyurethane)은 열경화성 수지는 아니나 같은 3차원 구조를 가진 플라스틱이다. 질기고 화학약품에 잘 견디는 특성을 가지고 있으며, 본 실험에 사용된 소재 (Mold)는 재가열에 의해서 변형이 되지 않고 발화가 되어 열가소성 수지와는 가열에 의해서 접합이 되지 않는 소재 이다.

본 논문에서는 레이저 빔을 스캐닝하여 열경화성수지와 열가소성 수지 계면에 집중 한 후, 열가소성 수지의 유동성을 좋게 한 후 열경화성 수지내로 침습 할 수 있도록 하였다. 이를 통해서 열경화성 수지와 열가소성 수지가 기계적인 결합을 할 수 있도록 하였으며, ABS와 생분해성 수지인 아세테이트 수지를 비교 접합하는 실험을 수행 하였고 그 특성을 비교 하였다.

2. 실험의 방법

2.1 실험재료 준비

본 연구에 사용된 재료 열경화성수지로는 3D프린터의 출력물을 이용하였으며, 사용된 프린터 방식은 DLP (Digital Light Processing)방식이다. DLP 디지털 광학기술은 원래 DMD(Digital Micromirror Device) 칩을 이용해 이미지의 고정밀 표시를 구현하는 기술이며, 광경화성 수지를 경화시키는 광원으로 레이저 대신에 digital light projector를 이용한 것이다. 즉, 프로젝터에서 나온 이미지를 마스크 단면을 통해서 한층 전체를 한꺼번에 경화하여 광경화성 수지에 형상을 구현하는 방법으로서, 섬세한 조형이 가능하며 면 단위로 조형이 되어 작업속도가 균일하고 높은 정밀도를 구현할 수 있다.

3D 프린터는 PROJET HD3500 (미국 3D systems Inc.) 이며, 최대 실물제작 크기는 $298 \times 185 \times 203\text{mm}$ 이고, 적층 정밀도는 $0.001\text{--}0.002\text{ inch}$ 이다. 빛을 투과할 때 빔프로젝터의 원리처럼 마이크로 미러를 사용하기에 매우 세밀한 표면조도와 정밀도를 구현 할 수 있는 장점이 있다. 사용된 소재 (Mold) 는 우레탄 계열의 Urethane acrylate oligomers(20~40%), Ethoxylated bisphenol A diacrylate (15~35%), 그리고 Tripropyleneglycol diacrylate (1.5~3%)로 구성되어 있으며, 비등점은 200°C 이상, 비중은 1.1 이며, 세부 화학적 조성은 제조사의 지적재산으로 보호 되어 있다. 또한, 제조 후 공백으로 처리되는 서포트 (Support) 는 Hydroxylated wax가 60 ~ 100% 첨가되어 있다. 서포트 물질은 녹는점이 $55\sim 65^\circ\text{C}$ 이기 때문에, 적층 후 오븐에서 일정시간 경과하면 제품 밖으로 유출된다.

상대 소재로 사용된 열가소성수지로는 ABS와 생분해성 셀룰로오스/아세테이트를 이용하였으며, 다른 합성 수지재료로 대체할 수 없는 안경테 제조에 있어 가장 좋은 특성을 가진 유일한 천연섬유로 만든 소재로 탁구공 및 안경테 제조에 많이 이용되고 있다. 열가소성수지는 셀룰로오스/아세테이트의 원자재는 모두 천연섬유소이며 천연섬유소와 빙초산을 화학반응 시켜서 제조한 것이다. 난연성이며, 비중은 약 1.22이며 변형온도는 약 85°C 이다. 두 물질의 기본적인 구조가 Fig. 1 (a) (b)에 나타나 있다. 또한, 결합력을 좋게 하기 위해서 3D 프린터로 제작된 경화성수지의 구조는 Fig. 1(c)에 도시하였다.

Fig. 1 Chemical structures of polymers

2.2 실험 장치 셋업

본 연구에 사용한 레이저투과용접은 808nm 파장의 레이저빔을 광섬유로 전송하여 소형 CNC 머신에 준비된 폴리머 접합장치에서 접합이 이루어 지도록 하였다 (Fig. 2a). 전송된 레이저빔은 해당 파장에 비교적 투명성 (Transparent)이 우수한 폴리머 (Polycarbonate, PC)를 상층에 배치하여 가압하고, 하층부에 3D 프린트된 폴리우레탄을 배치하고, 하부에 ABS 또는 생분해성 아세테이트 수지를 배치하였다 (Fig. 2b).

상부에 조사된 레이저 빔은 접합 계면에 도달하면서 열가소성 수지에 열이 흡수되고 전도 (Conduction)에 의해 두 폴리머가 접합되어 접합되는 원리를 이용하였다. Fig. 2(a)에서 보여진 바와 같이 본 실험에 사용된 레이저는 파장 808nm, 최대출력 60watt의 다이오드 레이저로 사용한 파이버의 코어 사이즈는 $400\mu\text{m}$ 이며, 레이저 빔의 직경을 약 $400\mu\text{m}$ 로 집광시켜 시편 표면에 조사되었다.

소형CNC머신의 이동방향으로는 Fig. 2(b)에서 나타난 것과 같이 0.5mm만큼 이동하며 $20\text{mm} \times 40\text{mm}$ 의 범위로 레이저를 조사하였다. 레이저 출력은 5~9watt, 용접속도는 500, 700, 1000mm/min으로 변화 시키면서 용접을 실시하고 광학현미경 및 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 단면을 촬영하였다.

(a) Laser beam delivery system

(b) Arrangement of material and holding jig

Fig. 2 Experimental setup

3. 실험의 결과

3.1 ABS 접합실험

생분해성 소재인 셀룰로이스 아세테이트 접합에 앞서, 일반적으로 열가소성 수지로 공업용으로 가장 많이 사용되고 있는 소재 중의 하나인 ABS와 접합 실험을 실시하였다. Fig. 2에서 제시된 바와 같이 에폭시 수지를 상부에 배치하고, 하부에 ABS를 배치하여 레이저를 조사하였다. 레이저는 5watt에서 7watt 범위에서 조사를 하였으며, Scanning speed는 500mm/min에서 1,000mm/min 범위로 설정하였다. 실험결과를 광학현미경으로 분석하였으며, 결과가 Fig. 3에 정리되었다.

Fig. 3에서 나타난 바와 같이 대부분의 영역에서 일부만이 접합이 되었고, ABS의 용융부가 에폭시의 격자를 충분히 채우지 못하였다. 용접강도 검사결과 약한 힘에서 결합부가 분해되어서 충분한 강도가 형성되어 있지 않음이 확인 되었다. 정밀 분석을 위해서 계면 부위를 전자현미경으로 관찰하였다 (Fig. 4).

Fig. 4에서 도시된 바와 같이 계면의 일부에서 열가소성 수지인 ABS가 우레탄 격자내로 침투가 되었으며 아주 작은 양이 접합강도에 기여하는 것으로 분석이 되었다. 이는 ABS에 흡수된 레이저 에너지가 유리천이 온도 이상으로 가열이 되었고, 우레탄에 작용한 압력으로 인해서 ABS의 유동이 격자내로 흘러갔으나, 가해진

압력이 높은 점성을 가진 ABS를 격자내로 유동시키기가 역부족이었을 것으로 분석이 된다. 레이저출력을 증가시켜서 ABS의 유동을 좋게 하기 위한 실험도 진행

(a)

(b)

Fig. 4 SEM analysis of Urethane vs. ABS

(a) P=5watt, 1000mm/min

(b) P=7watt, 500mm/min

(c) P=7watt, 700mm/min

(d) P=7watt, 500mm/min

Fig. 3 ABS joining result

하였으나 상부의 3D 몰드에 지나친 열이 공급되어서 발화 또는 연소되는 현상이 발생하여서 연구를 제한하였다.

3.2 Acetate 접합실험

생분해성 소재인 셀룰로이스 아세테이트 접합실험을 3.1에서 제시된 방법과 동일형태로 진행을 하였다. 생분해성 소재인 아세테이트는 유동성이 ABS에 비해서 상대적으로 좋아서 양질의 접합이 기대되었다. 실험결과 Fig. 5에서 나타난 바와 같이 5watt, 500mm/min의 레이저 열원에서 부터 8watt, 500mm/min 전 영역에서 양질의 접합이 이루어짐을 알 수 있었다.

또한, 추가 실험을 통해서 9watt인 경우를 제외하고는 500mm/min 용접속도에서 열가소성수지(아세테이트)가 가압에 의해 열경화성수지에 접합이 잘된 것을 알 수 있었다. 그리고 용접속도가 증가함에 따라 용접부의 열가소성수지가 열경화성수지에 접합이 잘 안 되는 것을 확인 할 수 있었는데, 이는 지나친 입열로 인해서 아세테이트가 고온 분해된 것으로 분석이 된다.

실제 접합부의 형상을 통해서 접합원리를 분석해보기 위해서 최적의 결과가 도출이 된 8watt 출력에서의 접합부를 전자현미경을 통해서 분석하였다(Fig. 6). Fig. 6(a)에서 도시된 바와 같이, 레이저로 가열된 열가소성 아세테이트 수지는 3D 프린트된 우레탄 격자를 80%

(a) P=5watt, 500mm/min

(b) P=8watt, 500mm/min

Fig. 5 Acetate joining

(a) P=8watt, 700 mm/min

(b) P=8watt, 500 mm/min

Fig. 6 SEM analysis of Urethane vs. Acetate

이상 채웠으며, 이는 소입된 레이저 에너지가 우레탄을 손상시키지 않으면서 하부 아세테이트의 유동을 좋게 하기 위한 온도로 적절히 전달되었음을 의미한다. Fig. 6(b)의 SEM 3차원 이미지 분석에 의하면, 일부 영역에서는 3차원 격자가 완전히 충전되었으며, 이를 통해서 3D 프린트된 몰드와 열가소성 수지의 적층의 기계적 접합의 가능성을 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

레이저를 이용한 폴리머의 접합공법을 이용하여서 3D 프린트된 폴리우레탄 계열의 폴리머와 열가소성 수지인 ABS와 셀룰로스 아세테이트 수지를 접합하는 연구를 수행하였다. 실험의 결과 ABS는 강도가 약한 접합이 이루어 졌으나, 생분해성 소재인 아세테이트의 경우는 3D 프린트로 제작된 1mm x 1mm의 격자를 80% 이상 채우는 접합이 이루어짐이 광학현미경과 전자현미경 (SEM)의 분석결과 알 수 있었다.

본 연구에서는 808nm의 파장을 가지는 레이저를 사용하여 접합을 수행 하였고, 투명 PC 재료를 통해서 가압 한 후, 열경화성 성질을 지니는 특수 폴리우레탄 계열의 수지와 하부 ABS/아세테이트 수지를 사용 접합

하였다. 실험결과 상부의 조직은 레이저에 의해서 손상되지 않고 하부폴리머가 접합을 이루기 위한 유동을 충분히 확보하는 접합조건이 확보 되었으며, 이를 통해서 극성이 다른 두 폴리머가 접합이 되었다.

향후 시뮬레이션과 실험적 방법을 반복적으로 수행하여 비교 검증하는 추가연구를 하고, 접합시편의 기계적 강도를 측정하여서 접합부 또는 계면의 접합 신뢰도를 향상하는 연구를 추가하면 최적 공정설계가 도출 되어 극성이 다른 고분자 화합물 접합에 많은 기여를 할 수 있을 것으로 기대가 된다.

References

1. H. Choi, S. Yoon, J. Ma, D. Bang, Fabrication of micro-reactor by 3D printing machine, Journal of Korean Society of Manufacturing Technology Engineers, **23-3** (2014), 218-222
2. D. Dimitrov, N. Beer, P.Hugo, K. Schreve, Three Dimensional Printing, Comprehensive Material Processing, **Vol. 10** (2014), 217-250
3. S. Masood, Advances in Fused Deposition Modeling, Comprehensive Materials Processing, **Vol. 10** (2014), 69-91
4. J. Yoo, C. Lee, H. Choi, Hybrid Process for Polymer Welding, Journal of Korean Society of Laser Processing, **28-3** (2010), 47-53 (in Korean)
5. H. Shin, H. Choi, S. Kim, Hybrid process for lubricant groove on linear guides, Int. J. Adv. Manf. Technol., **46** (2010), 1001-1008
6. S. Han, S. Han, S. Kim : A Review on Plastic Welding Technology with Diode Laser, Journal of KWJS, 26-4 (2008), 14-20 (in Korean)3. J. Lee, J. Seo, D. Shin, S. Kim : Trend of Laser Assisted Machining, Journal of Korean Society of Laser Processing, **10-1** (2007), 1-10 (in Korean)
7. C. Song, H. Choi, Laser energy optimization for dissimilar polymer joining, Journal of Korean Society of Laser Processing, **32-2** (2014), 63-69 (in Korean)
8. E. Hecht, Hecht Optics, Addison Wesley, forth edition, 129-135

- 윤성철
- 1988년생
- 계명대학교 기계공학과 대학원
- 용접공학, 레이저용접, 용접자동화
- e-mail : cloudy_nara@naver.com

- 마재권
- 1989년생
- 계명대학교 기계자동차공학과
- 기계설계, 레이저용접
- e-mail : purenuclear@kmu.ac.kr

- 방대욱
- 1957년생
- 계명대학교 컴퓨터공학과
- 상황인식, 임베디드시스템, 시뮬레이션
- e-mail : dubang@kmu.ac.kr

- 최해운
- 1972년생
- 계명대학교 기계자동차공학과
- 용접공학, 레이저용접, 용접자동화
- e-mail : hwchoi@kmu.ac.kr