

단일물질 복합체에 기반한 연성소재 3D 프린팅 기법

Homocomposite-based 3D Printing Strategies for Soft Materials

노상철 | Sangchul Roh

School of Chemical Engineering, Chonnam National University,
77, Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 61186, Korea
E-mail: scroh@jnu.ac.kr

1. 서론

고분자 성형 및 가공을 위해 금형 혹은 몰드에 고분자를 높은 온도의 액체 상태로 분사하여 대량으로 고분자 제품을 제조하는 공정에 대하여, 비교적 최근 들어 개개인이 필요로 하는 삼차원 구조를 다양하고 자유롭게 제조하는 데에 상당한 관심이 많아, 다양한 3D 프린팅 기술 개발에 많은 관심이 있다. 직접 잉크 쓰기법(direct ink writing, DIW)과 같은 3D 프린팅 기법은 노즐을 이용하여 잉크를 바로 분사하는 방법을 채택한다.¹⁻³ 이러한 3D 프린팅 기법에서는 원하는 재료의 전구체로 이루어진 잉크를 대기압보다 높은 압력의 노즐을 통해 필라멘트 형식으로 분사하고, 이 필라멘트들을 여러 겹으로 쌓아 3차원적인 구조를 만드는 방식을 채택한다.^{1,3,4} 하지만, 직접 잉크 쓰기법과 같이 노즐을 이용한 3D 프린팅 기법을 가지고 엘라스토머 혹은 하이드로젤과 같은 고분자 기반 연성 소재를 프린트하는 경우, 대부분의 연성소재 전구체가 상온에서 액체 상태로 존재하기 때문에, 노즐을 통한 분사 후 생성되는 삼차원 구조물이 기계적으로 불안정 하여, 3D 프린팅하기가 어렵다.³

일반적으로 하이드로젤 혹은 엘라스토머와 같은 연성 소재의 전구체의 3D 프린팅을 위해 흡수 실리카(fumed silica)와 셀룰로스 나노섬유(cellulose nanofiber) 같은 콜로이드 입자를 고분자 전구체에 넣는다.⁴⁻⁶ 이러한 입자들은 고분자 전구체의 3D 프린팅을 위한 유변성(thixotropy) 및 전도 감소(shear thinning)와 같은 유변학적인 성질을 다음과 같은 방식으로 부여한다. 전구체 내부에 분산이 되어 있는 입자들은 외부 전단 변형력(shear stress)이 없을 때 입자 간의 콜로이드 인력으로 3차원 네트워크를 형성하여 전구체가 고체처럼 탄성을 가지도록 한다(그림 1). 주어진 항복응력(yield stress) 이상에서는 외부 전단 변형력에 의해 입자 사이의 강한 콜로이드 인력이 상대적으로 무시가 되므로(그림 1), 더 이상 안정한 3차원 네트워크를 형성하지 않아, 전구체는 점성이 있는 액체와 같이 거동을 하게 된다. 따라서 3D 프린터의 노즐에서 높은 압력으로 압출될 때의 높은 전단 변형력으로, 고분자 전구체는 액체와 같이 행동하여 분사되고, 분사된 잉크는 입자의 신속한 삼차원 네트워크 재형성으로 인해 고체화된다. 따라서 분사 후 전구체는 고형화된 필라멘트로 굳혀지고 여러겹으로 쌓을 수 있어 3D 프린팅이 가능하다.

이와 같이 일반적인 방법으로는 고분자 전구체에 대상 고분자 물질과 화학적인 특성이 다른 외래 유·무기 입자를 넣어 3D 프린팅을 위한 유변학적인 성질을 부여한다. 본 특집에서는, 고분자와 같은 물질로 충전이 되어 있는 단일물질 복합체(homocomposite)에 기반한 3D 프린팅 잉크 제조에 대한 전략에 대해서 다룬다.

Author



노상철

2019
2019-2023
2023-현재

North Carolina State University, Department of Chemical and Biomolecular Engineering (박사)
Cornell University, Smith School of Chemical and Biomolecular Engineering (Post-Doc.)
전남대학교 화학공학부 조교수

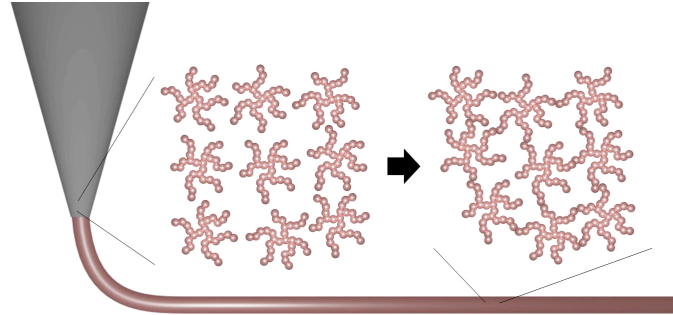


그림 1. 흠드 실리카가 분산된 잉크를 이용한 3D 프린팅. 노즐에서 분사가 될 때 흠드 실리카 사이의 결합이 없어지고 분사된 후에 흠드 실리카는 빠르게 삼차원적인 구조를 만들어 잉크는 빠르게 고형화가 된다.

2. 본론

2.1 단일물질 복합체(Homocomposite)

일반적인 복합체는 두 가지 혹은 더 많은 상(phase)이 화학적으로 다른 물질로 이루어진 혼합 소재이다.^{7,8} 이에 반해 단일물질 복합체(homocomposites, self-reinforced composites, one-polymer composites)란 복합체를 이루는 충전재(filler)와 매트릭스 물질이 화학적으로 같은 복합체를 뜻한다. 같은 물질로 충전이 되어 있어 얻을 수 있는 장점은 고분자 충전재와 고분자 매트릭스 계면에서의 접착력이 매우 높기 때문에 외부에서 전달이 되는 응력이 기계적 물성이 좋은 충전재로 효과적으로 전달될 수 있어 강한 복합체를 만들 수 있다.

1975년도에 Capiati와 Porther가 보여준 단일물질 복합체에 대한 예시를 살펴보면⁷ 방향성이 매우 높은 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 섬유를 고밀도 폴리프로필렌 매트릭스에 충진을 시켜 단일물질 복합체를 만들었다. PP 섬유는 폴리프로필렌 매트릭스에 비해 5-9 °C 정도 높은 녹는점을 가지게 되는데 이는 폴리프로필렌의 높은 방향성 때문이다. 복합체를 제조하는 과정에서 매트릭스 폴리프로필렌을 녹이기 위해 가해진 열은 폴리프로필렌 섬유 표면을 부분적으로 비결정화시키고 매트릭스의 폴리프로필렌 액체와의 계면 상용화를 향상시켜 계면 접착력을 높인다. 결과적으로 폴리프로필렌 단일물질 복합체는 고 방향성의 섬유를 넣지 않은 경우와 비교하였을 때 세 배 정도 높은 인장강도를 보인다고 보고되었다. 이후의 연구에서도 단일물질 복합체에 대한 연구가 계속 진행되고 있으며,⁸ 대체로 폴리프로필렌과 같은 열가소성 수지에 초점이 맞춰져 있다. 본 특집에서는 단일물질 복합체의 개념을 바탕으로 열경화성 수지와 같이 가교를 필요로 하는 고분자 기반 연성 소재를 3D 프린팅 하는 방법에 대해서 다룬다.

2.2 모세관힘을 이용한 실리콘(Silicone) 단일물질 복합체의 3D 프린팅

폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS)이 주를

이루는 실리콘 엘라스토머는 연성 구동기, 미세유체 칩, 접착제 등에 다양하게 쓰이지만 특히 의료용 고분자로 많이 쓰이는 연성 소재 중 하나이다.⁹ 이러한 다양한 쓰임새 때문에 연구자들은 실리콘을 3D 프린팅할 수 있는 기술 개발에 많은 관심을 쏟고 있다. 하지만 열 경화 전의 실리콘 전구체는 상온에서 액체 상태로 존재하기 때문에 3D 프린터의 노즐을 통해 분사 후 기판 표면에서 고정된 모양을 지니지 않아, 3D 구조를 만들기 어렵다.³

다양한 방법으로 실리콘 엘라스토머를 3D 프린팅 하는 기법이 소개가 되었다.^{4,9,10} 일반적인 방법으로 흠드 실리카를 실리콘 엘라스토머 전구체에 넣으면 흠드 실리카가 실리콘 매트릭스에서 서로간의 강한 콜로이드 인력으로 삼차원 네트워크를 형성한다(그림 1).¹¹ 따라서 외부의 전단 응력이 없을 때 실리콘은 저장 탄성률이 손실 탄성률보다 높아 고체의 거동을 보인다. 하지만 높은 전단 변형력에서는 흠드 실리카 사이의 거리가 멀어져 인력이 약해지면서 유체의 거동을 보여 3D 프린터의 노즐을 통해 분사될 수 있다. 그렇다면 이종의 입자를 사용하지 않고 실리콘 엘라스토머로만 이루어진 소재를 3D 프린팅할 수 있을까?

미국 노스캐롤라이나 주립대학교의 Velev 연구 그룹에서는 단일물질 복합체의 개념에 기반하여 3D 프린팅이 가능한 실리콘 잉크를 개발하였다.^{3,12,13} 이 실리콘 잉크는 2가지 실리콘의 혼합물인데 1) 열가교가 되어 이미 고체가 된 실리콘 입자와 2) 열가교가 되지 않은 액체 실리콘 전구체를 섞어 만들어진다는(그림 2). 여기서 주목할 만한 점은 실리콘 입자와

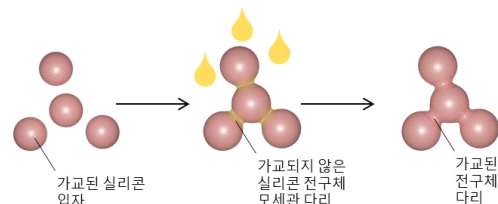


그림 2. 모세관 다리를 이용한 단일물질 복합체 실리콘 잉크의 제조. 본 그림은 이 기술을 설명하는 원 논문(참고문헌(3))의 나은 그림으로부터 영감을 받아 새롭게 만들었다.³

실리콘 전구체는 같은 실리콘 제품(sylgard® 184)으로부터 얻어지지만 입자는 가교로 인해 고체상이고 전구체는 경화가 되지 않아 액체상이다.

이 혼합물에서 가교된 실리콘 입자와 가교가 되지 않은 액체 실리콘 사이의 비율이 중요한데 이는 모세관 다리(capillary bridge)와 연관이 있다.¹⁴ 모세관 다리를 볼 수 있는 대표적인 예는 해변가에 사람들이 만들어 놓은 모래성이다. 모래성을 짓기 위해 모래입자와 물을 섞는다. 적절한 양의 물을 사용한 경우 모래입자 사이에 큰 인력이 작용하는데, 이는 물이 모래 입자 사이에 모세관 다리를 만들기 때문이다. 모세관 다리는 모래 사이에 강한 인력을 일으켜 삼차원 구조인 모래성을 안정화시킨다. 반면에 모래입자의 양에 비해 너무 많은 물을 섞었을 때에는 우리가 장마철에 보는 산사태에서 볼 수 있듯이 삼차원적인 구조가 불안정해진다. 이는 모래 입자 사이에 모세관 다리가 만들어지는 대신 모래 입자가 물 안에 포화가 되어 더 이상 입자 사이에 작용하는 힘이 없기 때문이다. 모래성과 산사태의 예에서 볼 수 있듯이, 실리콘 단일물질 복합체의 경우에서도 가교된 실리콘 입자에 일정 비율 이하의 실리콘 전구체를 섞으면 전구체 모세관 다리가 형성되고, 필요 이상의 전구체를 섞을 경우, 모세관 다리가 없어진다. 일정비율 이하의 전구체와 함께, 모세관 다리의 형성으로, 실리콘 혼합물은 요변성(thixotropy)을 가진 페이스트가 된다. 적절히 공학된 유변성으로, 3D 프린터의 노즐을 통해 분사될 수 있고 분사된 잉크는 빠르게 고형화가 되어 여러겹으로 쌓아 삼차원적으로 안정한 구조를 지니게 된다.

3D 프린팅 후 실리콘의 전구체로 이루어진 모세관 다리는 고온에서 열가교가 되고 미리 가교가 되어 있는 실리콘의 계면에서 한 번 더 화학적인 가교가 되어 결과적으로 실리콘 입자와 입자 사이가 화학적으로 연결이 된다. 이에 대한 결과로서 프린팅이 된 실리콘은 가교 전에 보이지 않던 일반적인 실리콘 엘라스토머와 비슷한 탄성을 보인다. 결과적으로 실리콘 물질로만 이루어진 물질이 3D 프린팅된다. Velev 그룹은 이러한 실리콘 단일물질 복합체 잉크로 외부 자기장에 의해서 다양한 모양으로 변하는 자성 구동기(magnetic actuator)도 프린트하였다.¹²

2.3 덴드리틱 콜로이드 기반 알긴산나트륨(Sodium alginate) 단일물질 복합체의 3D 프린팅

해양에 서식하는 갈조류로부터 얻을 수 있는 알긴산나트륨은 값싸고 생체 적합한 생체고분자로서 생물의 부드러운 조직의 치료 및 재생을 위해 다양하게 쓰여 왔다. 따라서 다양한 모양의 인공 조직을 만들기 위해서 알긴산나트륨을 3D 프린팅 할 수 있는 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁵

알긴산나트륨은 베타-마누론산(β -mannuronic acid, M)과 알파-글루론산(α -glucuronic acid, G)으로 이루어진 고분자

사슬이다.¹⁵ Ca^{2+} 와 같은 이가(divalent)의 양이온과 만나면 서로 다른 고분자 사슬의 알파-글루론산 부분이 양이온과 함께 결합을 하여 가교가 일어난다. 가교가 되기 전의 수용액은 점도가 있는 액체 상태로 존재하기 때문에 3D 프린터의 노즐 분사 후 삼차원 구조를 유지하기 힘들어 3D 프린팅이 어렵다.¹⁵ 또한 이가의 양이온과 같이 가교가 일어나면 특수한 화학적 처리가 있지 않은 이상 다시 액체 상태로 돌아가기 어려워 3D 프린터의 노즐을 통해 분사되기 힘들어 3D 프린팅이 간단하지 않다.

다양한 연구 그룹에서 알긴산나트륨에 3D 프린팅이 가능케 하기 위해 탄소나노튜브, 셀룰로스 나노섬유, 젤라틴 등의 유변 물성 변화 입자를 첨가하였다.¹⁵ 차별화된 전략으로 Velev 연구 그룹에서는 이러한 화학적으로 다른 입자를 알긴산나트륨에 넣는 대신에 단일물질 복합체의 개념에 기반하여 3D 프린팅이 가능한 3D 프린팅 잉크를 개발하였다(그림 3).¹⁶ 앞서 소개한 실리콘 잉크와는 다르게 여기서 단일물질 복합체의 충전재로서 사용되는 입자는 Velev 그룹에 의해서 개발된 연성 덴드리틱 콜로이드(soft dendritic colloids)라고 불리는 비교적 최근에 보고된 기능성 고분자 입자이다.¹⁷⁻¹⁹

덴드리틱 콜로이드는 일반적으로 고분자 용액을 난류(turbulent flow)가 강한 비용매(nonsolvent)에 주입하고 침전시켜 얻어낸다.^{17,18} 이때 비용매 난류의 수많은 미세 소용돌이는 주입된 고분자 용액에 전단 변형력을 전달하여, 결과적으로 고분자 용액이 무작위적인 방향으로 늘어나게 하는데, 이는 침전된 고분자가 수많은 수지상의(branched) 나노섬유가 장식이 될 수 있도록 한다. 비교적 쉬운 공정 덕분에 폴리스타이렌(polystyrene), 폴리술폰(polysulfone), 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol), 셀룰로스 아세테이트(cellulose acetate) 등의 상온에서 양용매가 있는 일반적인 고분자로부터 덴드리틱 콜로이드가 쉽고 대량으로 만들어진다. 이렇게 만들어진 덴드리틱 콜로이드는 다양한 유체 속에 분산이 되었을 때 적은 양으로도 매우 효과적으로 유체의 유변학적 특성을 변화시키는데, 이는 수지상의 나노섬유가 많은 양의 유체를 포함하고, 나노섬유 속 유체는 “흐르지 않은 유체(stagnant fluid)”와 같이 행동하기 때문이라고 보고가

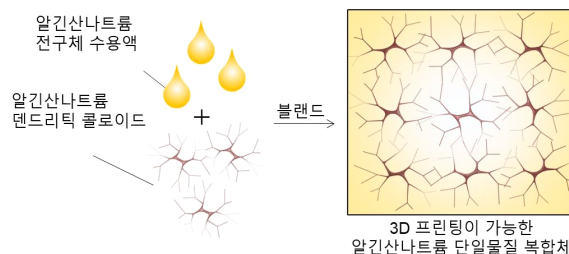


그림 3. 덴드리틱 콜로이드를 이용한 단일물질 복합체 알긴산나트륨 3D 프린팅 잉크의 제조.¹⁶ 본 그림은 이 기술을 설명하는 원 논문(참고 문헌(16))의 나온 그림으로부터 영감을 받아 새롭게 만들.

되었다.^{17,18}

Velev 그룹에서는 알긴산나트륨 수용액을 Ca^{2+} 가 녹아 있는 난류성 침전 수용액에 침전을 시켜 알긴산나트륨 덴드리틱 콜로이드를 제조하였다.¹⁶ 알긴산나트륨 덴드리틱 콜로이드는 물에 분산이 되었을 때 항복 응력을 가진 유체와 같이 거동을 하나, 일반적인 하이드로겔보다는 저장 탄성률 및 항복 응력이 낮은 “유체젤”(fluid gel)과 같은 거동을 보인다. 또한 덴드리틱 콜로이드를 이루는 알긴산나트륨과 정확히 같은 양의 알긴산나트륨을 물에 녹여 만든 수용액은 저장 탄성률이 손실 탄성률보다 낮은 액체처럼 거동을 한다. 매우 신기하게도, 덴드리틱 콜로이드와 알긴산나트륨 수용액을 섞었을 때 각각의 물질이 따로 존재하였을 때 가지는 저장 탄성률 및 항복응력보다 훨씬 높은 값을 보인다고 보고가 되었다. 이렇게 향상된 유연화학적 성질로 인해 덴드리틱 콜로이드와 알긴산나트륨 수용액을 섞은 물질은 3D 프린터의 노즐을 통해 분사될 때 액체와 같이 거동을 보이지만 분사 후에는 저장 탄성률이 높은 필라멘트가 형성되고, 이를 여러 겹으로 쌓아 원하는 3D 구조를 만들 수 있다. 일단 3D 구조를 만들면 경화가 되지 않은 알긴산나트륨 매트릭스는 Ca^{2+} 와 가교되어 전체적으로 탄성이 있는 알긴산나트륨 삼차원 구조가 형성된다.

3. 결론

본 특집에서는 단일물질 복합체의 개념에 의거하여 고분자 기반 연성 소재로 직접 잉크 쓰기용 잉크를 만드는 과거 연구들에 대해서 살펴보았다. 기존의 존재하던 단일물질 복합체는 결정화도가 다른 같은 고분자를 혼합하여 만들지만 이 특집에서 소개한 3D 프린팅용 단일물질 복합체의 잉크에는 가교가 되어있는 입자와 가교가 안 되어 있는 전구체를 서로 섞어 항복응력을 가진 잉크를 만든다. 이러한 단일물질 복합체 잉크는 3D 프린터의 노즐을 통해 분사되어 원하는 삼차원 구조를 프린트할 수 있다. 프린트 후에 후처리 과정으로서 가교공정을 거쳐 결과적으로 높은 탄성률을 가진 연성 소재가 만들어진다. 이 특집에서 제시한 연성 소재의 예는 실리콘과 알긴산나트륨을 보여주지만 단일물질 복합체의 원리에

의거하여 더욱 다양한 고분자 기반 연성 소재가 3D 프린팅 될 것이라고 기대된다.

참고문헌

1. J. A. Lewis and G. M. Gratson, *Mater. Today*, **7**, 32 (2004).
2. F. Kim, S. E. Yang, H. Ju, S. Choo, J. Lee, G. Kim, S. H. Jung, S. Kim, C. Cha, K. T. Kim, S. Ahn, H. G. Chae, and J. S. Son, *Nat. Electron.*, **4**, 579 (2021).
3. S. Roh, D. P. Parekh, B. Bharti, S. D. Stoyanov, and O. D. Velev, *Adv. Mater.*, **29**, 2211438 (2017).
4. Y. Kim, H. Yuk, R. Zhao, S. A. Chester, and X. Zhao, *Nature*, **558**, 274 (2018).
5. S. Hong, D. Sycks, H. F. Chan, S. Lin, G. P. Lopez, F. Guilak, K. W. Leong, and X. Zhao, *Adv. Mater.*, **27**, 4035 (2015).
6. A. Sydney Gladman, E. A. Matsumoto, R. G. Nuzzo, L. Mahadevan, and J. A. Lewis, *Nat. Mater.*, **15**, 413 (2016).
7. N. J. Capiati and R. S. Porter, *J. Mater. Sci.*, **10**, 1671 (1975).
8. V. Arias, K. Odelius, A. Höglund, and A. C. Albertsson, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **3**, 2220 (2015).
9. M. Zare, E. R. Ghomi, P. D. Venkatraman, and S. Ramakrishna, *J. Appl. Polym.*, **138**, e50969 (2021).
10. N. Rodriguez, S. Ruelas, J. B. Forien, N. Dudukovic, J. Deotte, J. Rodriguez, B. Moran, J. P. Lewicki, E. B. Duoss, and J. S. Oakdale, *Polymers*, **13**, 2239 (2021).
11. S. R. Raghavan, H. J. Walls, and S. A. Khan, *Langmuir*, **16**, 7920 (2000).
12. S. Roh, L. B. Okello, N. Golbasi, J. P. Hankwitz, J. A. C. Liu, J. B. Tracy, and O. D. Velev, *Adv. Mater. Technol.*, **4**, 1800528 (2019).
13. O. D. Velev and S. Roh, U.S. Patent 11643563 B2 (2023).
14. S. Roh and O. D. Velev, *AIChE J.*, **64**, 3558 (2018).
15. Q. Wei, J. Zhou, Y. An, M. Li, J. Zhang, and S. Yang, *Int. J. Biol. Macromol.*, **232**, 123450 (2023).
16. A. H. Williams, S. Roh, A. R. Jacob, S. D. Stoyanov, L. Hsiao, and O. D. Velev, *Nat. Commun.*, **12**, 2834 (2021).
17. S. Roh, A. H. Williams, R. S. Bang, S. D. Stoyanov, and O. D. Velev, *Nat. Mater.*, **18**, 1315 (2019).
18. R. S. Bang, S. Roh, A. H. Williams, S. D. Stoyanov, and O. D. Velev, *Adv. Mater.*, **35**, 2211438 (2023).
19. O. D. Velev and S. Roh, U.S. Patent 11306214 B2 (2022).