

압출식 3D 프린팅용 기능성 잉크의 유변학적 설계

Rheological Design of Functional Inks for Extrusion-Based 3D Printing

이승훈¹ · 이수학¹ · 임성연¹ · 엄원식^{1,2} | Seung Hun Lee · Suhak Lee · Seongyeon Lim · Wonsik Eom

¹Department of Fiber System Engineering, Dankook University,

²Department of Materials Innovation Engineering, Dankook University,
Yongin-si, Gyeonggi 16890, Korea
E-mail: weom@dankook.ac.kr

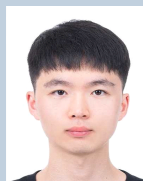
1. 서론

3D 프린팅은 ISO/ASTM 52900에서 일곱 가지 공정군으로 분류되며, 고분자 소재를 다루는 연구에서는 소재압출, 광중합, 소재분사 방식이 주로 사용된다. 이 가운데 소재압출은 다시 두 계열로 나뉜다. 열가소성 필라멘트를 용융시켜 토출하는 방식과, 용액이나 페이스트를 상온에서 토출하는 직접잉크쓰기(direct ink writing, DIW) 방식이다. 전자는 장비 보급이 넓은 대신 사용 가능한 소재가 용융 가공이 가능한 열가소성 수지로 제한된다. 후자는 소재의 상태에 대한 제약이 거의 없어 신소재 연구에서 폭넓게 활용되고 있다.

광경화 방식이 해상도에서 앞서 있음에도 불구하고 기능성 소재 연구에서 DIW가 여전히 널리 사용되는 이유는 소재 자유도에 있다. 광경화 방식은 광개시제와 함께 균일한 액상을 이루는 수지계로 사용 소재가 제한된다.¹³ 탄소나노튜브, MXene, 세라믹 필러와 같이 광을 흡수하거나 산란시키는 성분을 고농도로 포함하면 광의 침투 깊이가 급격히 줄어들어 두꺼운 구조를 제작하기 어렵다. 반면 DIW는 고분자 용액, 슬러리, 페이스트, 젤을 그대로 토출할 수 있으며, 필러 함량이 높을수록 오히려 형상 유지에 유리한 경우가 많다. 전극, 센서, 방열 구조체, 조직공학 지지체와 같이 소재 자체가 기능을 담당하는 응용에서 DIW가 표준적인 제조 수단으로 자리 잡은 배경이 여기에 있다.^{1,7}

DIW의 또 다른 특징은 소재 연구자가 장비 개조 없이 접근할 수 있다는 점이다. 노즐과 3축 이송계, 그리고 압출 구동부만 갖추면 되므로 상용 장비를 그대로 사용하거나 저가 장비를 개조하여 활용할 수 있다. 그 결과 국내에서도 다양한 소재계를 대상으로 한 DIW 연구가 빠르게 늘고 있다. 그러나 실제로 프린팅을 시도해 보면 같은 장비와 같은 경로 설정에서도 잉크에 따라 결과가 크게 달라진다는 사실을 곧 확인하게 된다. 노즐이 막히거나, 선이 끊기거나, 적층한 구조가 스스로 무너진다. 이러한 문제의 원인은 대부분 장비가 아니라 잉크의

Author



이승훈

2026

단국대학교 파이버융합소재공학과
(학사)
단국대학교 파이버시스템공학과
(석사과정)

2026-현재



임성연

2026

단국대학교 파이버융합소재공학과
(학사)
단국대학교 파이버시스템공학과
(석사과정)

2026-현재



이수학

2026

단국대학교 파이버융합소재공학과
(학사)
단국대학교 파이버시스템공학과
(석사과정)

2026-현재



엄원식

2015

단국대학교 파이버시스템공학과 (학사)
한양대학교 유기나노공학과 (석박사통합)
한양대학교 유기나노공학과 (Post-Doc.)
University of Illinois Urbana
Champaign 기계공학 (Post-Doc.)
단국대학교 고분자시스템공학부
융합소재공학전공 조교수

2024-현재

표 1. 압출식 프린팅의 구간별 요구 물성과 대응 유변 측정 항목

구간	전형적 전단속도 (s^{-1})	요구 물성	측정 항목	실패 양상
저장조에서 노즐 입구까지	$10^{-2} \sim 10^0$	항복응력을 넘어 흐를 것	유동곡선, 항복응력	토출 개시 지연, 맥동
노즐 내부	$10^2 \sim 10^3$	충분히 낮은 겔보기 점도	고전단 유동곡선, 전단담화 지수	압출압 상승, 노즐 막힘
토출 직후 자유표면	10^{-2} 이하	항복응력의 빠른 회복	3ITT 회복거동, 진폭 스위치	선폭 확대, 새김, 층 붕괴

유변 물성에 있다.

그럼에도 국내 문헌에서 프린팅 잉크의 유변 특성은 전단담화 거동을 보였으므로 프린팅에 적합하였다는 수준으로 기술되는 경우가 많다. 전단담화는 필요조건이며 충분조건이 아니다. 어느 전단속도 구간에서 얼마나 담화하는지, 전단이 제거된 뒤 얼마나 빨리 구조를 회복하는지, 항복응력이 적층 하중을 견딜 만큼 충분한지가 함께 확인되어야 한다. 본 글에서는 잉크가 프린팅 과정에서 겪는 유동 이력을 구간별로 나누고, 각 구간에 대응하는 유변 측정 항목과 정량적 판단 기준을 정리한다. 이어서 비용매 응고를 이용하는 압출 프린팅을 습식방사와 비교하여, 두 공정이 공유하는 지배 변수와 근본적인 차이를 논의한다.

2. 본론

2.1 잉크가 겪는 유동 이력

압출식 프린팅에서 잉크는 성격이 다른 세 구간을 순서대로 통과한다. 첫 번째는 저장조에서 노즐 입구까지의 저전단 구간이다. 이 구간에서 잉크는 항복응력을 넘어야 흐르기 시작하므로, 항복응력이 지나치게 높으면 토출 개시가 지연되고

압출이 맥동한다. 두 번째는 노즐 내부이다. 내경 200–600 μm 의 노즐에서 이송속도 5–20 mm/s로 토출하면 벽면 전단속도는 대략 10^2 – $10^3 s^{-1}$ 에 이른다. 이 구간에서는 겔보기 점도가 충분히 낮아야 압출압이 실용 범위에 들어온다. 세 번째는 토출 직후의 자유표면 구간이다. 전단이 제거된 잉크는 다시 고체와 같은 거동을 회복해야 하며, 회복이 느리면 선폭이 퍼지고 적층 시 하부 층이 눌린다.²

세 번째 구간의 요구 조건은 정량화할 수 있다. 자중에 의한 붕괴를 막으려면 항복응력 τ_y 가 대략 ρgh 보다 커야 한다. 밀도 $1.5 g/cm^3$ 의 페이스트로 높이 10 mm를 적층하는 경우 τ_y 는 약 150 Pa 이상이어야 한다. 여기에 표면장력에 의한 선 붕괴와 다층 적층 시의 누적 하중을 고려하면 실제 요구값은 이보다 높아진다. 표 1에 세 구간의 요구 물성과 대응 측정 항목을 정리하였다.

2.2 유변 측정에서 확인해야 할 항목

정상류 유동곡선은 Herschel–Bulkley 모델 $\tau = \tau_y + K\dot{\gamma}^n$ 으로 정리하는 것이 실용적이다. 대부분의 필러 분산 잉크에서 n 은 0.2–0.5 범위에 있으며, n 이 작을수록 저전단 형상 유지와 고전단 토출성을 동시에 만족시키기 쉽다. 여기서

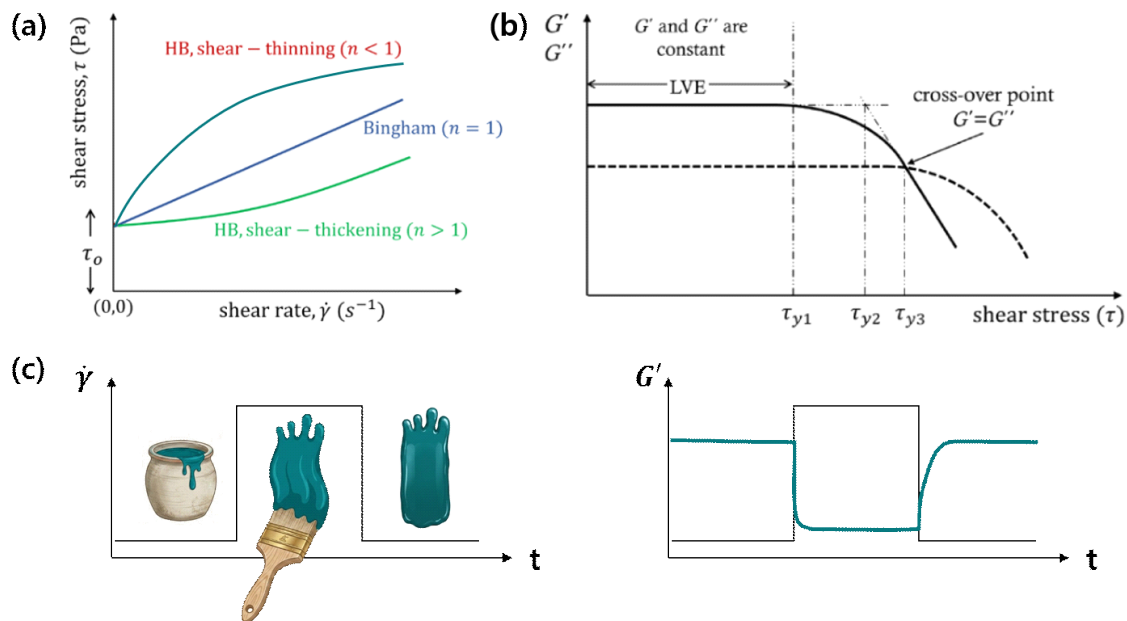


그림 1. 압출식 프린팅용 잉크의 유변 특성 해석. (a) Herschel-Bulkley 적합을 통한 항복응력과 전단담화 지수 결정, (b) 진폭 스위치에서의 선형점탄성 영역과 G' – G'' 교차점, (c) 3ITT를 이용한 구조 회복 거동. Reproduced from ref. 14 under CC BY 4.0.

주의할 점은 항복응력의 값이 측정 방법에 따라 달라진다는 사실이다.^{3,4} 유동곡선 외삽으로 얻은 값, 진폭 스위치에서 G' 와 G'' 가 교차하는 응력, 응력 스위치에서 변형률이 급증하는 응력은 같은 시료에서도 두세 배 차이가 날 수 있다. 서로 다른 연구의 잉크를 비교하려면 어떤 방법으로 구한 값인지 반드시 명시해야 한다.

회복 거동은 3구간 요변성 시험(3ITT)으로 평가한다. 선형 점탄성 영역의 미소 변형에서 G' 를 측정한 뒤, 노즐 전단에 대응하는 고전단을 10초 정도 부여하고, 다시 미소 변형으로 복귀시켜 G' 의 회복을 시간에 따라 추적한다.⁶ 토출 직후 1초 이내에 초기 G' 의 70% 이상이 회복되면 적층성이 확보된다는 것이 경험적인 기준이다. 회복 속도는 필러의 종류와 응집 구조에 크게 의존하므로, 같은 고형분에서도 분산 조건에 따라 결과가 달라진다.

측정 자체의 오류도 빈번하다. 필러 농도가 높은 페이스트를 매끄러운 지그로 측정하면 벽면 미끄러짐 때문에 겉보기 점도가 실제보다 낮게 나온다.⁵ 조면 처리된 지그나 크로스해치 지그를 사용하고, 간극을 바꾸어 측정값이 유지되는지 확인해야 한다. 간극은 최대 입자 크기의 10배 이상으로 설정한다. 그림 1에 대표적인 측정 결과의 해석 방법을 나타내었다.

2.3 응고 기반 압출 프린팅과 습식방사의 접점

항복응력만으로 형상을 유지하는 방식은 고형분을 높여야

하고 건조 수축이 크다는 제약을 가진다. 이를 우회하는 방법이 비용대 응고이다. 응고욕 안에서 노즐을 이동시키거나, 응고제를 포함한 지지욕에 토출하여 상분리로 형상을 고정한다.⁸⁻¹⁰ 이 공정은 습식방사와 동일한 물리를 공유한다. 도프의 압출, 다이 스웰, 비용대 확산에 의한 상분리, 젤 네트워크 형성이라는 순서가 그대로 반복된다.

두 공정을 지배하는 공통 변수는 젤화 시간과 공정 시간 척도의 비이다. 토출된 잉크의 한 지점이 자유 상태로 머무는 시간보다 젤화 시간이 짧으면 형상이 고정되고, 반대이면 퍼진다. 습식방사에서는 방사속도와 응고욕 길이로 같은 비를 조절한다. 따라서 방사 공정에서 축적된 응고 조건 설계 경험은 응고 기반 프린팅에 직접 이전할 수 있다.

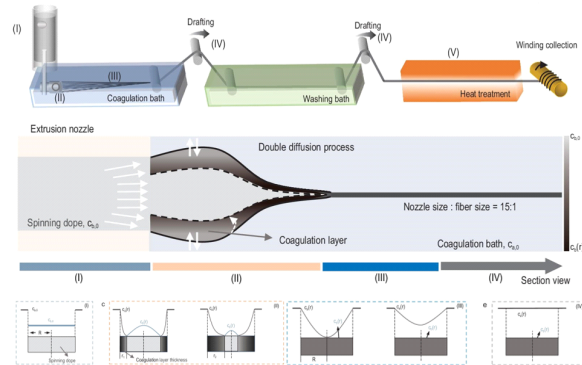
두 공정의 결정적인 차이는 연신 단계의 유무이다. 습식 방사에서는 응고 직후의 젤 상태에서 수 배의 연신을 가하여 고분자 사슬과 나노소재를 축방향으로 배향시킨다. 탄소 나노튜브 섬유와 그래핀 섬유의 높은 강도와 전기전도도는 이 배향에서 기인한다.^{11,12} 압출 프린팅에는 이 단계가 없다. 노즐 내부의 전단으로 유도된 배향은 토출 후 응력 완화에 의해 상당 부분 소실된다. 같은 도프를 사용하더라도 프린팅 구조체의 기계적, 전기적 이방성이 방사 섬유에 미치지 못하는 이유가 여기에 있다. 노즐 이송속도를 압출 선속도보다 크게 하여 인장을 부여하는 방법이 보고되어 있으며, 이때의 인장비는 방사의 연신비에 대응한다. 그림 2에 두 공정의 대응 관계를 정리하였다.

실무적인 함의는 분명하다. 방사 도프를 그대로 프린팅 잉크로 사용하면 대부분 실패한다. 방사 도프는 낮은 항복응력과 높은 연신성을 요구하는 반면, 프린팅 잉크는 높은 항복응력과 빠른 구조 회복을 요구하기 때문이다. 같은 소재계라도 목적 공정에 따라 유변 설계의 방향이 반대가 된다.

3. 결론

압출식 3D 프린팅에서 잉크의 유변 물성은 공정 각 구간의 요구 조건으로 분해하여 설계해야 한다. 항복응력, 전단담화 지수, 구조 회복 속도는 서로 다른 구간을 담당하며, 하나의 지표만으로 프린팅성을 판단할 수 없다. 항복응력의 측정 방법을 명시하는 관행이 정착되면 서로 다른 연구의 잉크를 비교할 수 있는 기준이 마련될 것이다. 응고를 이용하는 압출 프린팅은 습식방사와 지배 물리를 공유하므로 방사 분야의 축적된 설계 경험을 활용할 수 있으나, 연신에 의한 배향 부여 수단이 없다는 한계를 가진다. 프린팅 과정에서 배향을 부여하는 방법의 개발이 기능성 구조체의 물성을 방사 섬유 수준으로 끌어올리는 관건이 될 것이다.

습식방사공정



압출 프린팅 공정

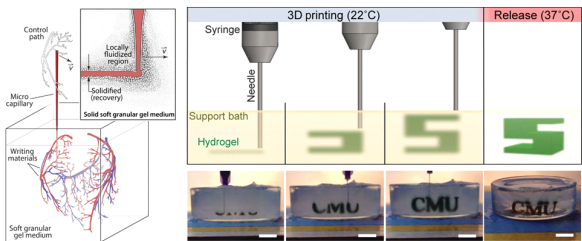


그림 2. 습식방사와 응고 기반 압출 프린팅의 공정 대응 관계. 압출, 상분리, 젤화까지는 동일한 경로를 따르지만, 연신에 의한 배향 부여 단계는 방사 공정에만 존재한다. 습식방사 공정은 ref. 15에서, 압출 프린팅 공정은 ref. 8과 9에서 재구성하였다. Reproduced under CC BY 4.0(ref. 15) and CC BY-NC 4.0(refs. 8, 9).

참고문헌

1. J. A. Lewis, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 2193 (2006).
2. J. E. Smay, J. Cesarano, and J. A. Lewis, *Langmuir*, **18**, 5429 (2002).
3. H. A. Barnes, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **81**, 133 (1999).
4. D. Bonn, M. M. Denn, L. Berthier, T. Divoux, and S. Manneville, *Rev. Mod. Phys.*, **89**, 035005 (2017).
5. H. A. Barnes, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **56**, 221 (1995).
6. R. G. Larson and Y. Wei, *J. Rheol.*, **63**, 477 (2019).
7. C. Zhang, L. McKeon, M. P. Kremer, S.-H. Park, O. Ronan, A. Seral-Ascaso, S. Barwich, C. Ó Coileáin, N. McEvoy, H. C. Nerl, B. Anasori, J. N. Coleman, Y. Gogotsi, and V. Nicolosi, *Nat. Commun.*, **10**, 1795 (2019).
8. T. J. Hinton, Q. Jallerat, R. N. Palchesko, J. H. Park, M. S. Grodzicki, H.-J. Shue, M. H. Ramadan, A. R. Hudson, and A. W. Feinberg, *Sci. Adv.*, **1**, e1500758 (2015).
9. T. Bhattacharjee, S. M. Zehnder, K. G. Rowe, S. Jain, R. M. Nixon, W. G. Sawyer, and T. E. Angelini, *Sci. Adv.*, **1**, e1500655 (2015).
10. M. A. Skylar-Scott, S. Gunasekaran, and J. A. Lewis, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **116**, 6137 (2019).
11. N. Behabtu, C. C. Young, D. E. Tsentalovich, O. Kleiner, X. Wang, A. W. K. Ma, E. A. Bengio, R. F. ter Waarbeek, J. J. de Jong, R. E. Hoogerwerf, S. B. Fairchild, J. B. Ferguson, B. Maruyama, J. Kono, Y. Talmon, Y. Cohen, M. J. Otto, and M. Pasquali, *Science*, **339**, 182 (2013).
12. Z. Xu and C. Gao, *Nat. Commun.*, **2**, 571 (2011).
13. S. Shin, C. Hwang, Y. Yu, W. Lee, and D. Ahn, *Polymer Science and Technology*, **34**, 21 (2023).
14. N. D. Polychronopoulos and A. Brouzgou, *Catalysts*, **14**, 110 (2024).
15. Z. Yang, Y. Yang, Y. Huang, Y. Shao, H. Hao, S. Yao, Q. Xi, Y. Guo, L. Tong, M. Jian, Y. Shao, and J. Zhang, *Natl. Sci. Rev.*, **11**, nwae203 (2024).