

고분자 이온 복합체를 이용한 3D 프린터용 전도성 필라멘트 소재 연구

김태윤¹, 박은영¹, 이소영¹, 김진아², 박채원², 남채림³, 안혜령³, 박종진^{1†}
¹전남대학교 고분자융합소재공학부, ²조선대학교여자고등학교, ³경신여자고등학교
 (jjpark@jnu.ac.kr[†])

A study on conducting polymer ion complex filament materials of 3D printer

Tae yun Kim¹, Eun young Park¹, So young Lee¹, Jin ah Kim², Chae won Park²,
 Chae lim Nam³, Hye ryeong Ahn³ and Jong-Jin Park^{1†}
¹Chonnam national university, ²Gyung shin girls' high school, ³Cho sun girls' high school
 (jjpark@jnu.ac.kr[†])

서론

본 연구에서는 PLA(polylactic acid)와 실버 전구체(silver precursors)를 이용하여 전도성 고분자 이온 복합체를 분자단위로 형성하고, 히터(heater)가 장착된 소형 압출기를 통해 필라멘트(D=1.75mm) 형으로 균일하게 압출하여 3D 프린터용 전도성 필라멘트를 제작하였다. 그 결과 PLA 필라멘트와 실버 나노 입자가 균일하게 3차원 망상구조를 형성한 것을 확인할 수 있었고 21wt% 전구체의 양에서 금속과 비슷한 전기적 특성을 갖고 있음을 확인하였다. 전도성 고분자 이온 복합 필라멘트소재는 3D 프린터의 FDM(fused deposition modeling)방식에 적용 가능하며, 2차원 인쇄 소자를 넘어서 3차원 인쇄 소자에 유용하게 쓰일 것으로 기대된다.

Keywords : 3D 프린터용 전도성 필라멘트, 전도성 고분자 복합 소재, 실버 전구체

I 도입

가. 연구배경 및 연구목적

3D 프린터는 시제품의 제작비용 및 시간 절감, 다품종 소량 생산(mass customization)·개인 맞춤형 제작용이, 복잡한 형상 제작 및 재료비 절감 우위, 완제품 제작 시의 제조 공정 간소화 및 이에 따른 인건비·조립 비용 절감의 관점에서 많은 장점을 보유하고 있다. 디자인을 수정할 수 있을 뿐 아니라 별도의 금형이 필요 없기 때문에 투자비용의 극적 감소가 가능하며, 소량 생산하더라도 3D 디자인 파일만 있으면 매번 디자인이 다른 제품을 생산하더라도 추가비용이 거의 발생하지 않기 때문에 개인 맞춤형 제작이 필수적인 보청기, 의료 시술, 의족 개발 등에서의 활용이 확산되고 있다. 일체형 생산(one body)에 따른 시간·비용 절감 및 조립·용접 공정 간소화는[1] 기존의 시제품 제작에 주력하던 사례에서 벗어나 최근에는 생산용 지그 또는 다품종 소량생산에 필요한 제품을 제작하는[2] 새로운 산업형태를 조성하는데 앞장서게 되었다.

다품종 소량생산과 기술의 융합을 추구하는 새로운 산업 형태로 인하여 다양한 고분자 복합소재의 연구의 필요성이 대두되었다. 그 중 전도성 고분자를 이용한 3D 프린터용 복합소재는 주로 graphite, CNT, carbon black과 같은 카본 충전제를 사용하는데, 전도성을 나타내기 위해서 50~80 wt%의 충전제가 혼합되어야 전도도가 증가한다[3]. 카본 충전제들은 분자들이 비교적 힘이 약한 반데르발스 힘에 의해 서로 포개져 있기 때문에 이를 이용한 복합체는 유동성이 좋지 않고[3-4] 3D 입체형상 인쇄물에서는 층간 박리가 쉽게 일어난다는 단점이 있다.

본 연구에서는 solvent-casting method을 이용해서 silver precursor가 polymer안에서 분자단위로 전도성 고분자 이온 복합체를 형성하고 conducting pathway가 고르고 넓은 범위에 분포하도록 한다. 이를 소형 압출기로 압출하여 FDM방식의 3D 프린터에 적용할 수 있는 전도성 필라멘트 형태로 제작하고 전기적 특성과 신뢰성을 확인함으로써 기존의 카본 충전제를 이용한 3D 프린터용 전도성 고분자 복합 소재에서 발생하는 분산의 어려움과 고농도의 충전제 첨가 필요성, 그로 인한 후 처리 불안정성 등의 문제를 해결한다. 3D 프린팅 소재의 다양화를 실현하여 향후 이를 단위공정 기술에 적용하여 기존의 전도성 고분자를 이용한 2차원 인쇄 소자 연구를 넘어 3차원 인쇄 소자의 연구에 사용할 필라멘트 제조 방향을 제시하고자 한다.

나. 이론

1. 전도성 고분자(Conducting polymer)와 퍼콜레이션 네트워크(Percolation networks)

전도성 고분자는 C-C 결합과 C=C 결합이 교대로 존재하는 공액(conjugation) 구조로 되어있으며, 단량체 종류, 중합 방법, 도핑(doping)의 정도와 도펀트(dopant) 종류에 의해 전도도가 달라지는 특성이 있다[5].

매우 낮은 전도도를 보이는 고분자 바인더에 전도성 충전제를 조금씩 넣으면 처음에는 전도도가 거의 변하지 않다가 금속 입자들이 점점 서로 만나게 되면서 전도도는 증가한다. 이때 이 지점을 ‘퍼콜레이션 임계점(percolation threshold)’이라고 하는데, 이 지점을 넘어서면 금속의 양을 조금만 증가하여도 전도성 고분자의 저항은 급속히 감소한다. 이후 금속 충전제를 계속 넣어주면 결국에는 저항 값이 일정해지다가 어느 순간부터 더 이상 저항은 감소하지 않는다[4]. 전도성 고분자에서는 퍼콜레이션 임계점을 아는 것이 중요하다. 임계점이 낮을수록 적은 양의 충전제로도 전하가 이동하는 통로(conducting pathway)가 쉽게 만들어지기 때문에 높은 전기 전도도를 나타낼 수 있다. 충전제의 분산성이 높을수록 전도성 충전제 입자들이 서로 잘 연결되고 충전제의 분산성이 낮을 경우 충전제 입자들이 서로 연결되기 위해서 요구되는 충전제의 양이 증가하게 되기 때문에 고분자 안에서 분산성이 저하되어 전도도가 오히려 감소한다. 따라서 적은 양의 충전제로 높은 전도성을 갖는 고분자 복합체를 얻기 위해서는 충전제의 분산성이 좋아야 한다[6].

2. 전도성 고분자의 전기적 특성 측정

직선 배열 4-탐침(four-in-line probe)법은 가장 많이 쓰이는 방법 중 하나이다. 이 방법에서는 4개의 전극 탐침을 시료위에 일렬로 등 간격 배열한다. 바깥쪽 두 전극 사이에 일정 전류 전원을 이용하여 전류 I를 흘려줄 때 안쪽 두 전극 사이에 나타나는 전위차 V로부터 식 (a)을 이용하여 시료의 전도도(σ)를 구할 수 있다.

$$\sigma = \frac{1}{2\pi S} \left(\frac{I}{V} \right) \dots (1) \quad \sigma = \frac{\ln 2}{\pi d} \left(\frac{I}{V} \right) \dots (2)$$

여기서 S는 탐침 사이의 간격이고 d는 시료의 두께이다. 식 (1)은 시료의 두께가 탐침 사이의 간격에 비하여 월등히 큰 경우에만 사용할 수 있고, 시료의 두께가 탐침 사이의 간격에 비하여 아주 얇은 경우에는 식(2)를 사용해야 한다[7].

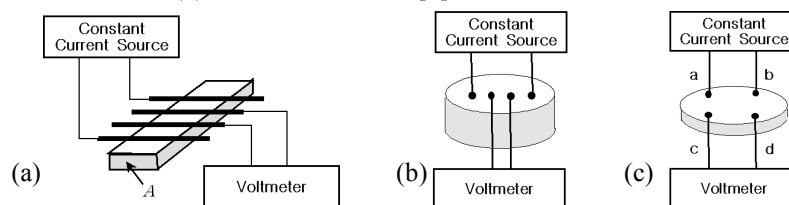


Fig 1. 직선 4-탐침법 (a) 4-선탐침법 (b) 직선배열 4-탐침(four-in-line probe)법 (c) van der Pauw 방법[7].

II 실험설계

가. 실험 기구 및 재료

PLA (Mw~60,000), silver trifluoroacetate ($AgCF_3COO$, 98%), hydrazine hydrate ($N_2H_4 \cdot 4H_2O$, ~50-60%)는 Sigma Aldrich에서 구입하였다. 또한 tetrahydrofuran (THF, 99.5%), N,N-dimethylformamide (DMF, 99.5%), Ethanol(95.0%) 은 Duksan pure chemicals에서 구입하였다. 3D 프린터용 고분자 복합 소재를 압출하기 위한 소형 압출기 장치는 직접 디자인 하고 제작하였다.

나. 실험 방법

THF 3g과 DMF 2g을 섞어 co-solvent 상을 만들어 준다. 여기에 PLA 0.5g을 넣고 stirrer 위에서 교반시켜준다. 폴리머가 다 녹으면 silver nanoparticle을 0.3g을 넣고 다시 교반시켜준다. 완전히 용해된 용액을 일정 양 만큼 샬레에 붓고 60°C에서 100°C까지 천천히 온도를 상승시키면서 건조시킨다. 그리고 하얗게 형성된 PLA-silver nanoparticle 이온 복합 필름을 120°C 진공 오븐에 1시간 동안 넣어 완전히 건조시킨 후, 9 vol%의 hydrazine 수용액에 soaking시켜 silver가 석출된

PLA-silver nanoparticle 이온 복합체를 만든다. 이렇게 만들어진 수용액을 다시 진공 오븐에 넣어 건조시키고 건조된 입자를 히터(heater)가 달린 소형 압출기에 넣고 직경 1.75mm의 3D 프린터용 필라멘트 소재로 압출한다.

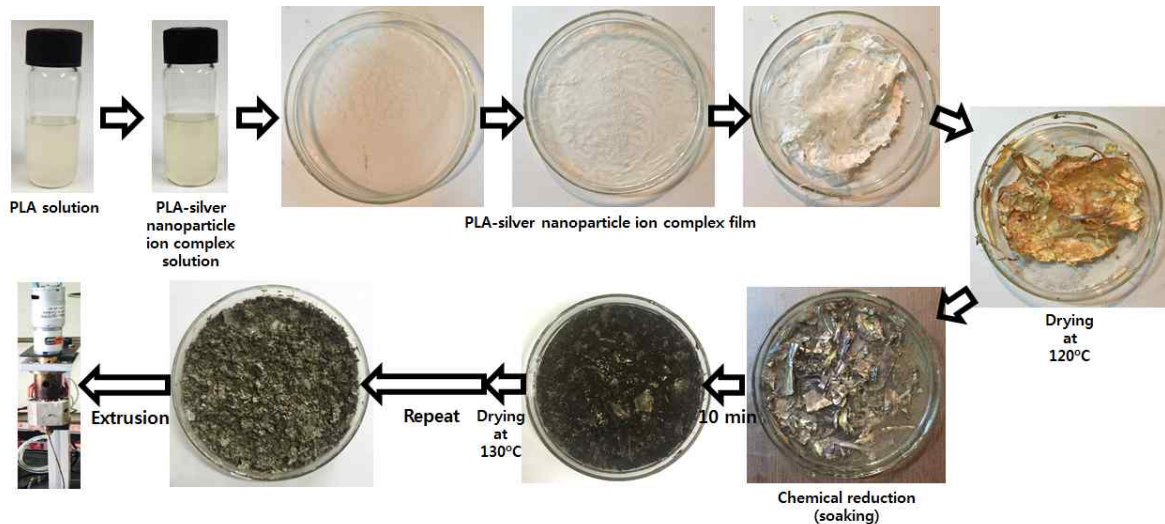


Fig 2. Scheme of Experiment process making conducting polymer ion complex by solvent-casting method.

다. 분석

PLA-silver nanoparticles의 이온 복합체를 확인하기 위해 SEM images(JSM-5400, JEOL)를 관찰하였다. 또한 4-point probe station(1mm, Keithley 2636A, MS-tech)를 이용하여 전도성 이온 복합체의 전기적 특성을 측정하였고, 퍼콜레이션 임계점에서의 silver nano particle의 함량을 확인하기 위해 TGA analysis (SDTA852e, Mettler)을 하였다.

III 실험결과

Solvent-casting method로 PLA에 silver nanoparticle이 precursor 형태로 고르게 분산된 전도성 이온 고분자 복합 필름을 형성하였다. 화학적 환원 전과 후를 SEM image로 비교·관찰한 결과, silver nanoparticle이 고르게 분산되었음을 확인할 수 있었다. PLA에서 silver nanoparticle의 농도를 23, 28, 33, 37.5, 41.1, 44.4, 47.4 wt%로 달리하고 소형압출기로 전도성 이온 고분자 복합 필름을 직경 1.75mm, 길이 10cm의 필라멘트 형태로 압출하였다. 4-point probe station으로 전도성을 측정한 결과 최대 27.7 S/cm의 전기전도도를 측정할 수 있었고 TGA 분석을 통하여 silver nanoparticle 21wt%의 함량만으로 전도성 이온 복합체에서 전기적 특성을 얻을 수 있음 확인하였다.

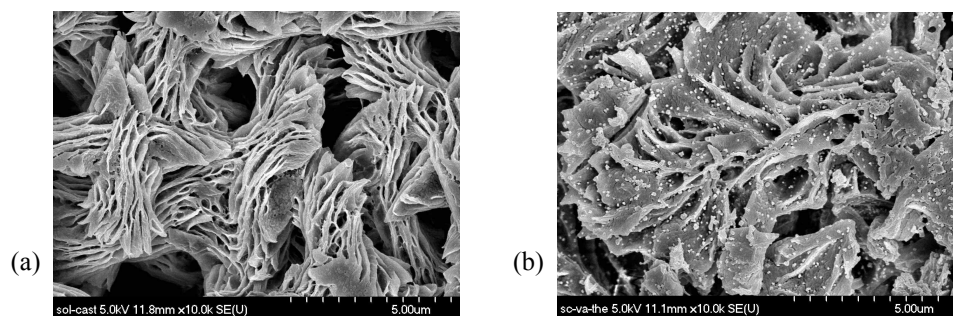


Fig 3. SEM images of PLA-silver nanoparticles ion complex (a)Before chemical reduction by hydrazine 9 vol% solution. (b)After chemical reduction by hydrazine 9 vol% solution during 10 min.

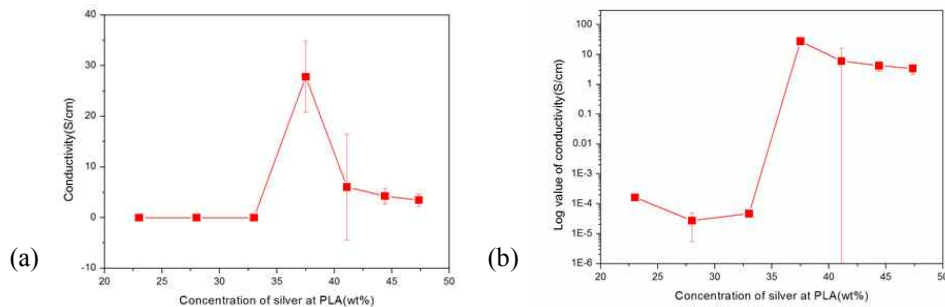


Fig 4. Electrical conductivity transition graph (The sample unit is 10cm). (a)Electrical conductivity-concentration of silver nanoparticles at PLA (wt%). (b)Log value of electrical conductivity-concentration of silver nanoparticles at PLA (wt%).

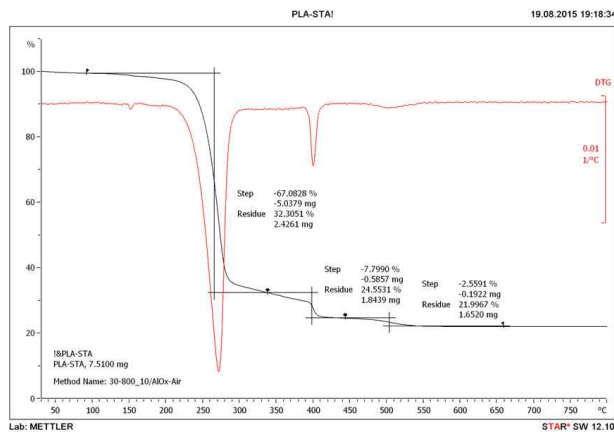


Fig 5. TGA analysis of electrical conductive polymer ion complex at percolation threshold concentration.

IV 결론

Solvent-casting method를 이용하여 PLA에 silver nanoparticle이 분자단위로 percolation networks를 형성하여 21 wt%의 함량만으로도 27.7S/cm(길이 10cm, 직경 1.75mm)의 전도성을 나타내는 기능성 고분자 복합 필라멘트를 제작하였다. 이 방법은 기존의 carbon black, graphite, CNT를 50~80 wt%만큼 충전시켜 제작한 전도성 고분자 복합 소재와 달리 분자단위의 conducting pathway를 형성하기 때문에 우수한 전도성을 보일 뿐만 아니라 고분자 바인더의 유연성을 최대한 보존하여 3D 입체형상의 후 가공 품질을 높일 수 있을 것이다. 향후 이 필라멘트를 이용하여 3차원 전도성 입체형상 및 2차원 전도성 회로를 제작하여 새로운 디바이스 개발에 응용할 예정이다.

V 참고문헌

- [1] 한국기계연구원, 『글로벌 3D 프린터산업 기술 동향』, 2013, 10, 58~64
- [2] Paek. S. H, 『3D 프린팅의 다양한 신공정 기술 및 특징 소개』 KIC News, 18, 2015, 1~10
- [3] Yoon. Y. H, Lim. S. H, Kim. D. H, 한국산학기술학회논문지, 2010, 11, 1361~1366
- [4] Kim. T. H, Polymer Science and Technology, 2008, 19, 35~39
- [5] Kim. J. H and Kim. E. K, Journal of Korean Society for Imaging Science & Technology, 2013, 19, 39~49
- [6] Lee. G. B and Nah. C. W, Elastomers and composites, 2012, 47, 272~281
- [7] Lee. H. S and Kim. J. H, Polymer Sci. and Tech, 2007, 18, 488~495
- [8] Park. M. W, Im. J. K, Shin. M. K, Min. Y. H, Park. J. Y, Cho. H. S, Park. S. J, Shim. M. B, Jeon. S. H, Chung. D. Y, Bae. J. H, Park. J. J, Jeong. U. Y, Nature nano tech, 2012, 7, 803~809