Polymer(Korea), Vol. 41, No. 5, pp. 798-803 (2017)
https://doi.org/10.7317/pk.2017.41.5.798

ISSN 0379-153X(Print)
ISSN 2234-8077(Online)

결정화 거동이 SLS 3-D 프린팅 가공 특성에 미치는 영향

김재옥 · 박정빈 · 이동현 · 강호종†

단국대학교 고분자공학과

(2017년 2월 27일 접수, 2017년 4월 5일 수정, 2017년 4월 10일 채택)

Effect of Crystallization Behavior on Processing Characteristics of SLS 3-D Printing

Jaeok Kim, Jungbin Park, Dong Hyun Lee, and Ho-Jong Kang†

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University, Gyeonggi-do 16890, Korea

(Received February 27, 2017; Revised April 5, 2017; Accepted April 10, 2017)

초록: 나일론과 폴리케톤의 결정화 거동에 따른 열적 특성과 치수안정성 변화가 SLS(selective laser sintering) 3-D 프린팅 가공 특성에 미치는 영향을 살펴보았다. 기핵제 첨가에 의하여 냉 결정화 온도 증가, 결정화도 및 결정 크기 감소와 같은 결정화 거동의 변화를 확인하였다. 냉 결정화 온도 증가는 융융 온도와 냉 결정화 온도의 차이로 나타내는 SLS 3-D 프린팅의 가공 윈도우 감소를 초래하나 결정화도 및 결정 크기 감소에 따른 치수안정성을 증가시킨다. 그 결과 SLS 3-D 프린팅 융착 공정에 의하여 만들어지는 성형 층의 균일성을 향상시켜 반복적인 적층을 위한 분말 슬라이싱 공정에 있어서 치수 변형에 따른 문제점을 최소화할 수 있음을 확인하였다.

Abstract: The effect of crystallization behavior, which caused the change of thermal properties and dimensional stability in nylon and polyketone, on the characteristics of SLS (selective laser sintering) 3-D printing process was studied. The increase of cold crystallization temperature and lowering of crystallinity and crystallite size were found by addition of nucleation agent. As a result, the processing window for SLS 3- D printing which was defined by the difference between melting temperature and cold crystallization temperature was narrowed. However, this caused the enhancement of dimensional stability in the layer made by laser sintering process and it was expected that the powder stacking difficulty due to the distortion of layer may be minimized in the repeated slicing process in SLS 3-D printing.

Keywords: SLS 3-D printing, crystallinity, nucleating agent, dimensional stability, processing window, additive.

서 론

SLS(selective laser sintering) 3-D 프린팅은 고분자 분말을 CO_2 레이저에 의하여 융착(sintering)시키고 융착된 층(layer)을 반복적으로 적층시키는 additive 가공 기술이다.[1-3] 이러한 기술은 분말을 일정하게 분산시켜 레이져 융착이 가능하도록 분말 층을 반복적으로 형성시키는 슬라이싱(slicing) 공정과 분말을 레이저에 의하여 융착시키는 공정이 반복적으로 이루어져 적층에 의하여 구조체를 형성시키는 가공기술이다. 따라서 분말의 균일한 분산과 레이저 스캔 시 형성되는 융착 형태에 의하여 가공의 성공 여부를 결정한다.

SLS 3-D 프린팅에 사용되는 주물사 혹은 메탈 분말과는[4,5] 달리 유기 고분자 분말은 적층 시 반복적인 융착 과정에서 고분자가 가열과 냉각을 거치면서 치수안정성 변화에 의하여 열 수축 및 팽창이 필연적으로 일어난다. 이러한 치수안정성 변화는 융착으로 형성된 성형 층의 뒤틀림에 의한 형태 변화를 일으켜 형성된 층 위의 분말을 다시 적층하는 즉, 슬라이싱 공정에 큰 문제점을 야기시킨다. 이를 해결하는 방안으로 결정성 고분자의 경우 분말의 온도를 사용하고자 하는 고분자의 냉 결정화 온도 이상으로 유지시키기 위한 항온조(isothermal chamber)를 SLS 3-D 프린팅 기기에 장착한다. 이와 함께 재료적인 관점에서는 고분자의 가열과 냉각에 따른 치수안정성 변화를 최소화하기 위하여 고분자 결정화 거동을[6] 조절하는 방법을 고려할 수 있다.

현재 SLS 3-D 프린팅에 가장 많이 사용되는 고분자 소재는 나일론12이며[7-9] polycaprolactone(PCL),[10,11] 특수 엔지니어링 고분자로 polyetheretherketone(PEEK)[12-14] 등이 인공관절과 같은 의료용 SLS 3-D 프린팅 소재로 고려되고 있다. 나일론은 결정성 고분자로 용융 온도(T_m)와 냉각 시 냉 결정화 온

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hjkang@dankook.ac.kr
©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

도(T_c)를 갖는다. SLS 3-D 프린팅 가공 윈도우는 이들의 차이 $\Delta(T_m-T_c)$로 나타내며 가열과 냉각에 따른 용융과 고상화 혹은 결정화에 의한 치수 변화를 최소화하기 위해서 이 구간에서 적층이 이루어져야 한다. 따라서 SLS 3-D 프린팅의 가공 윈도우가 넓어지기 위해서는 $\Delta(T_m-T_c)$이 커야 한다. 최근 효성에서는 나일론 소재를 대체할 수 있는 일산화탄소와 에틸렌 혹은 프로필렌에 의하여 합성된 엔지니어링 플라스틱인 폴리케톤을[15-17] 개발하여 양산하고 있다. 폴리케톤은 나일론에 비하여 내열성, 충격 강도 등 물성이 매우 우수하여 나일론을 대체할 수 있는 소재로 관심이 증가되고 있다.

본 연구에서는 나일론과 폴리케톤의 SLS 3-D 프린팅 가공 윈도우를 확인하고 기핵제 첨가에 의하여 열적 특성, 결정화도 및 결정 크기를 조절하여 $\Delta(T_m-T_c)$의 변화에 따른 가공 윈도우 변화를 살펴보았다. 이와 함께 결정화 거동에 따른 치수안정성 변화를 살펴보아 분말 적층을 위한 슬라이싱 공정 개선 가능성을 함께 확인하여 보았다.

실 험

재료. 본 연구에서는 Exceltec사 나일론12(PA1550)와 (주)효성의 이산화탄소, 에틸렌, 프로필렌으로 구성된 폴리케톤을 재료로 사용하였다. 폴리케톤의 경우 프로필렌의 함량이 2.5%인 M330A를 사용하였다. 기핵제는 Adeka사의 phosphate ester compound인 나트륨 포스포(NA-11UH)를 사용하였다. Hakke사의 internal mixer(Rheomix 600p)를 이용하여 각각의 고분자에 기핵제를 0.5-2.0 wt% 첨가하여 나일론은 200 ℃에서 폴리케톤은 230 ℃에서 각각 10분간 혼합하여 가핵제가 첨가된 시료를 제조하였다. 얻어진 시료는 compression molding을 이용하여 두께가 1 mm 필름을 제조하여 치수안정성 측정을 위하여 사용하였다. 이때 냉각 조건은 각각 가공온도에서 상온으로 서서히 냉각시키는 서냉(annealing) 조건과 10 ℃ 냉각수에 급랭(quenching)시키는 조건으로 필름을 제조하였다.

시료 분석. 치수안정성을 측정하기 위하여 제조된 필름은 TMA(Mettler, SDTA-840e)를 사용하여 25 ℃에서 각각의 onset 용융온도 전까지 치수 변화를 나타내는 thermogram을 얻어 단위 온도당 체적 변화에 의한 길이 변화로 열팽창 계수(CTE; ppm/℃)를 계산하여 나타내었다.

결정화도와 용융 온도 및 냉 결정화 온도를 측정하기 위하여 TA사 DSC(TA, Q20)를 이용하였다. 각각 상온에서 220 ℃와 250 ℃ 스캔한 후 용융 온도(T_m), 융융 엔탈피 측정하여 이와 함께 용융 후 시편을 5-40 ℃/min 냉각하면서 냉 결정화 온도(T_c)를 측정하였다. 측정된 용융 온도와 냉 결정화 온도의 차 $\Delta(T_m-T_c)$를 계산하여 이를 SLS 3-D 프린팅의 가공 윈도우로 설정하였다. 결정 크기는 편광 현미경(Olympus, Bx51)을 사용하여 50배의 배율로 기핵제 첨가에 따른 구정의 크기의 변화를 확인하였다.

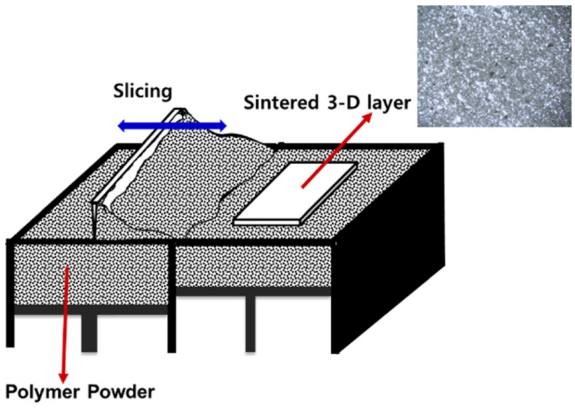

Figure 1. Schematic of slicing process in SLS 3-D printing.

SLS 3-D 프린팅. 나일론 분말의 레이저 융착 조건이 적층을 위한 슬라이싱 공정에 미치는 영향을 확인하기 위하여 40 watt CO_2 레이저가 장착된 SLS 3-D 프린터(Sentrol, 3D-SS150)를 사용하였으며 이들의 모식도를 Figure 1에 나타내었다.

결과 및 토론

Figure 2에 융착 공정 시 나일론 분말의 표면 온도가 레이저 융착에 의하여 형성되는 3-D layer 형성에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 나일론 분말의 표면 온도가 증가됨에 따라 layer가 뒤틀림 없이 균일하게 형성됨을 알 수 있으며 낮은 온도에서 융착된 분말이 냉각에 의한 열수축에 의하여 변형이 일어남을 확인할 수 있었다. 이러한 변형은 다음 적층을 위한 나일론 분말의 슬라이싱 공정을 불가능하게 하는 요인으로 작용한다. 따라서 플라스틱 SLS 3-D 프린팅 기기는 분말 온도를 냉 결정화 온도 이상으로 올릴 수 있는 항온 챔버 설치가 필수적이다. 하지만, 슬라이싱 공정에 필요한 구동 장치를 항온 챔버에 포함시키는 경우 고온에 의한 많은 기계적인 문제점을 야기시켜 현실적으로 분말의 온도를 냉 결정화 온도 이상으로 유지하는 것이 매우 제한적이다. 이러한 문제점을 재료적인 측면에서 최소화하기 위하여 나일론과 폴리케톤의 냉각 조건 및 기핵제 첨가에 따른

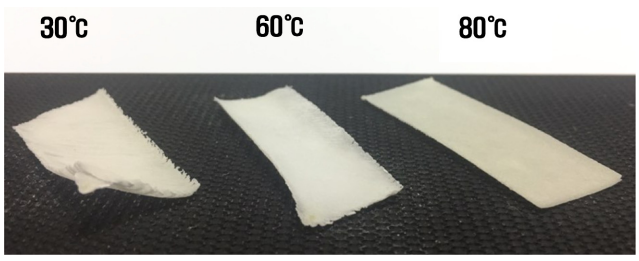

Figure 2. Effect of temperature of powder in isothermal chamber on the shaping of layer made by sintering process in SLS 3-D printing.

결정화 거동 변화가 SLS 3-D 프린팅 가공 윈도우와 치수안정성에 미치는 영향을 살펴보았다.

Figure 3에 나일론과 폴리케톤의 가열(20 ℃/min) 및 냉각(40 ℃/min)에 따른 엔탈피 변화를 확인하여 이들의 융용 온도(T_m) 및 냉 결정화 온도(T_c)를 나타내었으며 이로부터 융용 및 냉 결정화가 시작되는 onset 온도의 차이 $\Delta(T_m\text{-}T_c)_{onset}$를 계산하여 비교하여 보았다. 그림에서 보는 바와 같이 폴리케톤이 나일론에 비하여 용융 온도가 높아 열 안정성이 우수하며 아울러 $\Delta(T_m\text{-}T_c)_{onset}$ 차이가 상대적으로 큼을 확인할 수 있어 SLS 3-D 프린팅 재료로 적용 시 가공 윈도우가 나일론에 비하여 상대적으로 우수함을 알 수 있다. SLS 3-D 프린팅 공정은 레이저 스캔에 의하여 분말과 분말이 연결되는 분말 융착이 onset 용융 온도 전에 일어나 Figure 1과 같은 3차원 층이 형성되며 냉각 과정을 거친 후 다음 적층을 위하여 융착된 표면에 분말을 다시 슬라이싱하고 레이저에 의하여 분말을 융착하는 공정이 반복된다. 냉각 과정에서 냉 결정화 온도 아래로 융착된 표면 온도가 떨어지면 Figure 2에서와 같은 치수 변형에 의한 융착 층 표면 뒤틀림에 의한 변형이 일어나 분말을 다시 도포하는 슬라이싱 공정이 불가능하게 된다. 따라서 SLS 3-D 프린팅에서 냉 결정화에 의한 치수 변화를 최소화하기 위하여 융용 온도와 냉 결정화 온도 사이에서 공정이 반복적으로 이루어져야 한다. 이런 관점에서 나일론에 비하여 상대적으로 넓은 폴리케톤의 $\Delta(T_m\text{-}T_c)_{onset}$은 SLS 3-D 프린팅의 융착 공정과 슬라이싱 공정 온도 범위를 넓혀줌에 따라 가공 윈도우가 나일론에 비하여 상대적으로 증가됨을 알 수 있다. 적층을 위한 융착과 슬라이싱 공정 반복은 고분자의 가열 및 냉각 반복을 의미하며 유기물 특성 상 열팽창 및 수축이 반복적으로 일어나 치수 변형을 유발시킨다. 따라서 이를 최소화할 수 있는 방안으로 적용 고분자의 결정화 거동 조절에 따라 치수안정성이 우수한 형태학적 구조를 갖도록 융착 층을 형성할 필요가 있다.

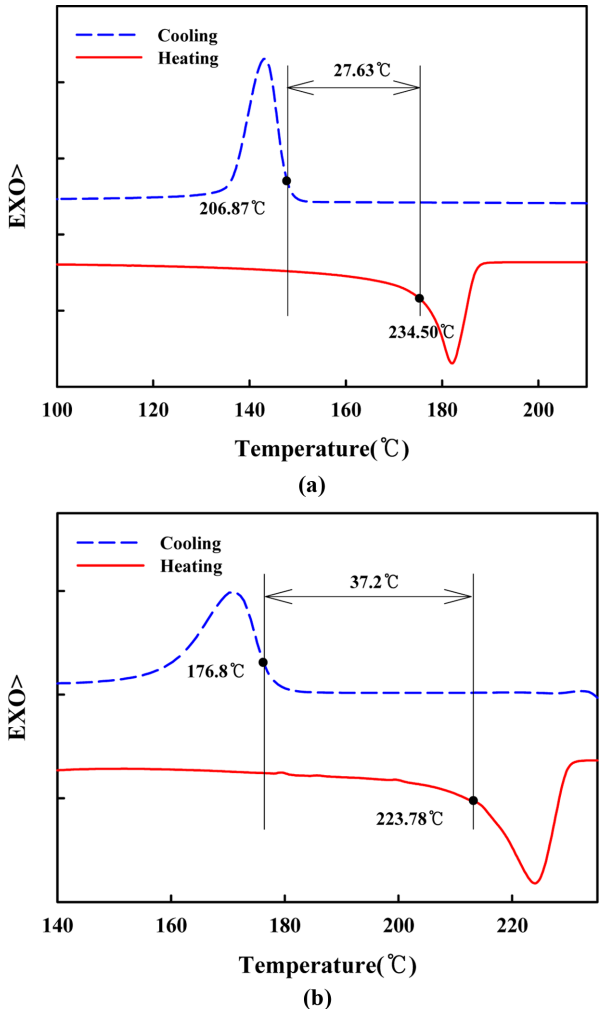

Figure 3. DSC thermograms for (a) nylon; (b) polyketone (cooling rate; 40 ℃/min).

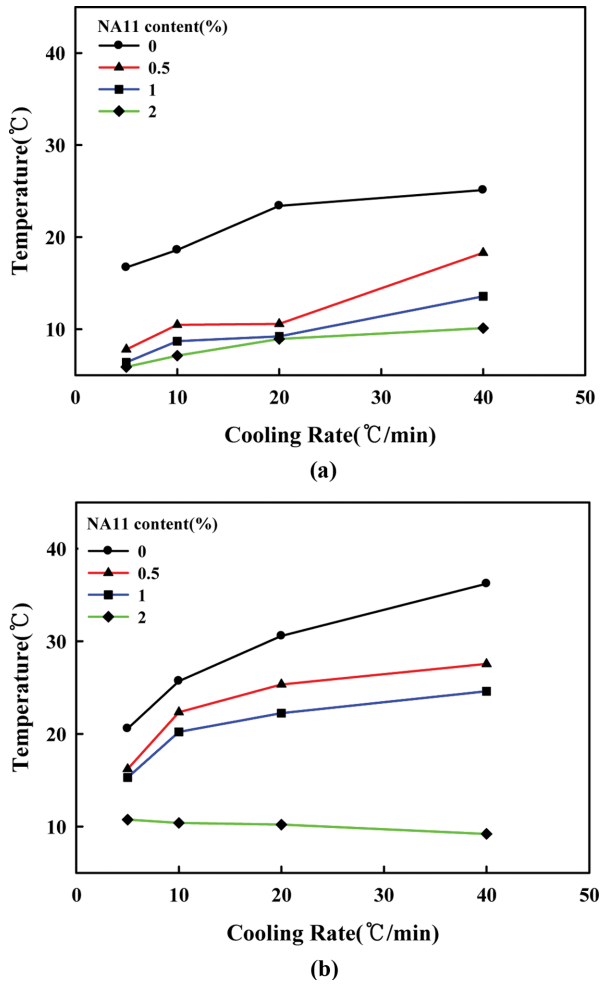

Figure 4. Effect of nucleating agent and cooling rate on the $\Delta(T_m\text{-}T_c)_{onset}$ of (a) nylon; (b) polyketone.

고분자의 고상화 과정에서 일어나는 냉각 조건 변화 및 기핵제 첨가는 고분자의 결정화 거동을 조절하여 SLS 3-D 프린팅의 가공 윈도우와 치수 변형을 좌우하는 냉 결정화 온도 변화와 형태학적 변형을 주는 주요한 요인이 된다. Figure 4에 나일론과 폴리케톤에 기핵제를 0.5-2.0 wt% 첨가하여 냉각 조건에 따른 $\Delta(T_m\text{-}T_c)_{onset}$ 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 기핵제 첨가는 결정 embroy 형성을 쉽게 유발시켜 냉 결정화 온도 증가 즉, $\Delta(T_m\text{-}T_c)_{onset}$의 감소를 의미하며 SLS 3-D 프린팅의 가공 윈도우를 축소시키는 결과를 초래한다. 특히 이러한 변화는 냉각 속도가 느린 경우 감소 폭이 더 심화됨을 알 수 있다. 따라서 SLS 3-D 프린팅의 가공 윈도우의 측면에서는 빠른 속도로 융착 표면을 냉각시키며 첨가되는 기핵제의 양을 최소화하는 것이 가공 윈도우 감소를 최소화할 수 있다. 최근 개발된 폴리케톤은 그림에서 보는 바와 나일론에 비하여 냉각 속도 및 기핵제에 따른 냉 결정화 온도의 변화가 상대적으로 작아 결정화 거동 변화에 따른 SLS 3-D 프린팅 가공 윈도우 변화가 최소화할 수 있음을 알 수 있다.

냉각 속도 감소 및 기핵제 첨가는 SLS 3-D 프린팅의 가공 윈도우를 축소시키나 상대적으로 치수안정성이 우수한 형태학적인 구조를 형성시킬 수 있다. Figure 5에 TMA를 이용하여 온도 변화에 따른 나일론과 폴리케톤 필름의 길이 변화를 보여주는 thermogram을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 온도가 증가됨에 따라 유기 고분자의 분자 운동이 활발해져 체적 팽창에 의한 길이의 변화가 증가됨을 알 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 상대적으로 열 안정성이 우수한 폴리케톤이 나일론에 비하여 체적 변화가 상대적으로 작으며 기핵제을 첨가하면 길이 변화가 감소됨을 알 수 있다. 이러한 길이 변화의 감소는 치수안정성이 우수해 짐을 의미하여 냉각과 가열이 반복되는 SLS 3-D 프린팅 공정의 가공 안정성에 중요한 요인으로 작용할 수 있다.

Figure 6에 Figure 5의 thermogram을 이용하여 이들의 치수안정성을 나타내는 coefficient of thermal expansion(CTE)

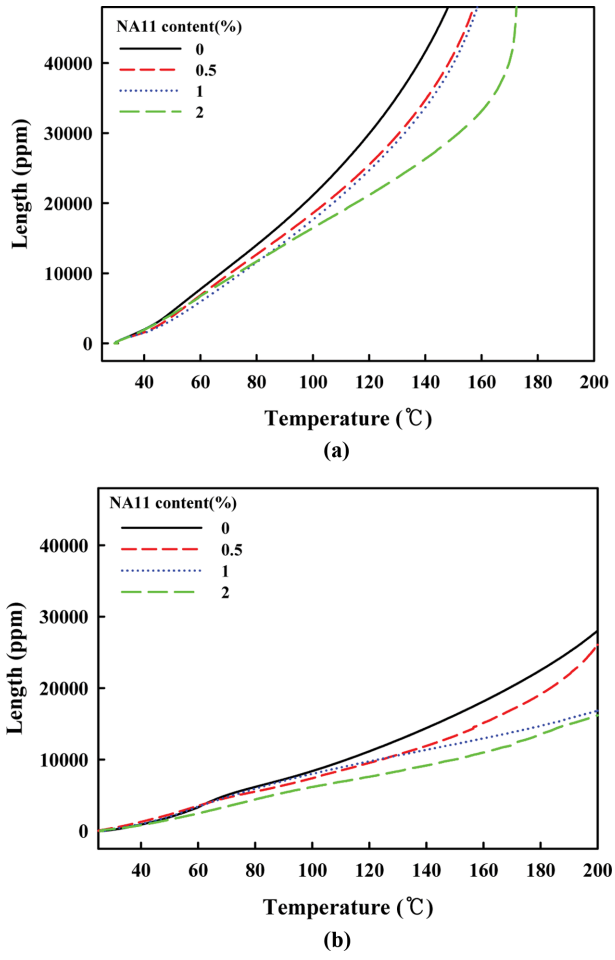

Figure 5. TMA measurement for quenched films; (a) nylon; (b) polyketone.

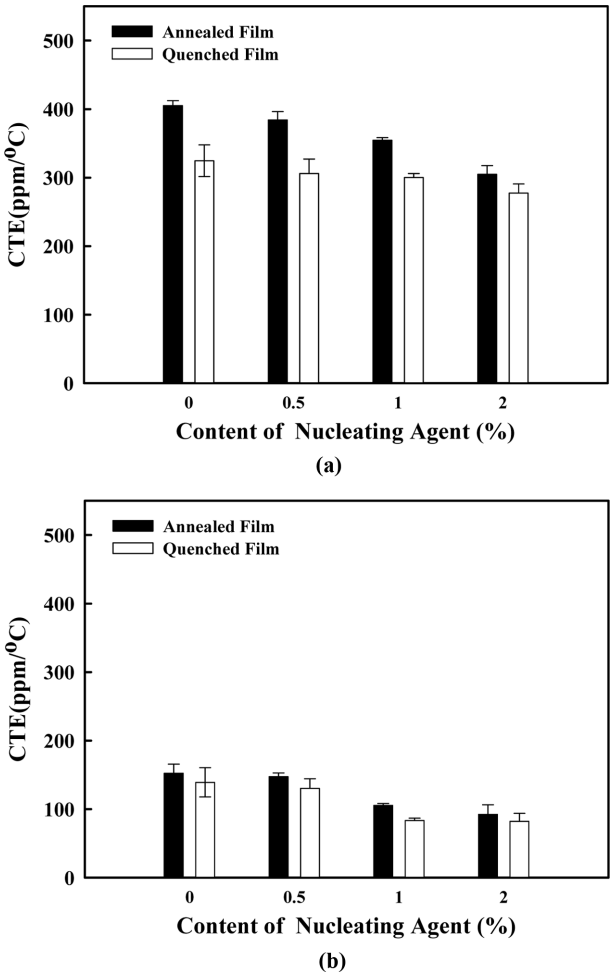

Figure 6. Coefficient of thermal expansion of (a) nylon; (b) polyketone.

를 계산하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 나일론의 경우 300-400 ppm/°C의 CTE를 갖는 반면 폴리케톤은 100-150 ppm/°C의 값을 가짐을 알 수 있다. 이는 이산화탄소, 에틸렌, 프로필렌으로 구성되어 공중합체로 주사슬을 형성하는 폴리케톤이 온도에 따른 유연성이 나일론에 비하여 적어 상대적으로 온도에 따른 열 팽창이 낮음에 기인한다. 따라서 폴리케톤이 나일론에 비하여 치수안정성 측면에서 SLS 3-D 프린팅 소재로 우수함을 알 수 있다. Figure 6에 필름 냉각 조건이 치수안정성에 미치는 영향을 함께 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 폴리케톤과 나일론 모두 열처리된 필름에 비하여 급랭한 필름의 치수안정성이 우수함을 알 수 있다. 또한 기핵제의 첨가가 치수안정성을 향상시킴을 확인할 수 있다. 따라서 SLS 3-D 프린팅 공정의 가공 안정성 확보를 위하여 분말 융착 후 결정 형성을 최소화할 수 있는 조건으로 냉각하며 기핵제를 첨가하여 형성된 결정의 양과 크기를 조절할 필요가 있을 것으로 판단된다.

Figure 7에 기핵제 첨가(1 wt%)에 따른 서냉으로 제조된 나일론과 폴리케톤 필름의 결정화에 따른 구정 형성 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 기핵제 첨가는 결정 크기를 현저하게 감소시키는 형태학적 변화를 초래한다. 첨가된 기핵제에 의하여 결정 형성이 동시에 일어나며 냉각 시 가해지는 한정적인 에너지 변화에 의하여 각 핵제로부터 형성되는 결정의 크기는 기핵제가 첨가되지 않았을 때와 비교하여 상대적으로 작음을 알 수 있다. 따라서 기핵제 없이 결정이 완전히 성장되었을 때 결정과 결정이 서로 만나 impinging되어 계면을 형성하는 형태학적 구조가 상대적으로 작아진다. 그 결과 결정과 결정 사이에 존재하는 비결정 영역 감소에 의하여 냉각에 의한 결정과 결정의 체적 감소에 따른 치수안정성의 변화가 최소화되며 Figure 6에서 보는 바와 같이 열 팽창 계수가 낮아짐을 알 수 있다.

기핵제의 첨가는 결정 크기 조절과 함께 결정화도에도 영향을 미친다. Figure 8에 냉각 속도와 기핵제 첨가에 따른 용융 엔탈피의 변화로써 상대적인 결정화도 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 기핵제 첨가에 의하여 결정화도가 현저히 감소함을 알 수 있으며 폴리케톤이 나일론에 비하여 상대적으로 기핵제에 의한 결정화도 변화가 큼을 알 수 있다. 반면, 본 실험에서 사용한 냉각 속도 변화는 결정화도에는 크게 영향을 미치지 못함을 알 수 있다. 즉, 기핵제의 첨가는 결정의 크기를 감소시키는 동시에 같은 냉각 조건에서 상대적으로 결정 형성을 감소시켜 결정 영역이 작은 형태

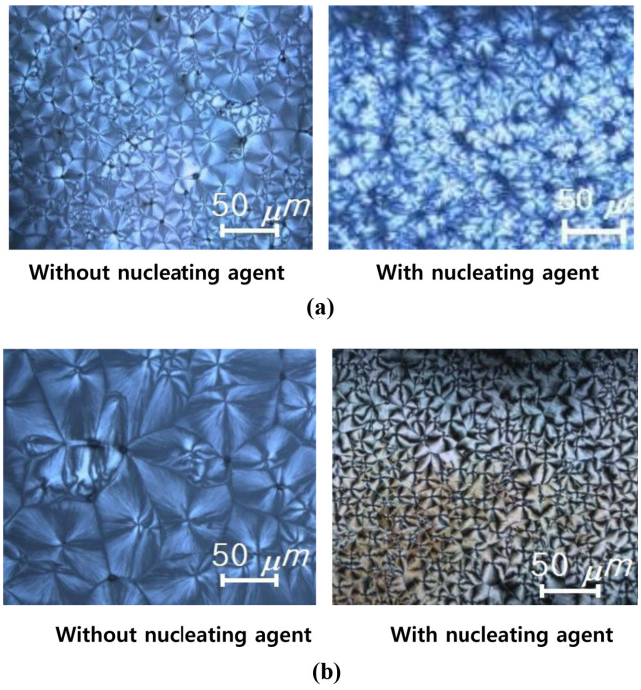

Figure 7. Optical micrographs for spherulite of (a) nylon; (b) polyketone.

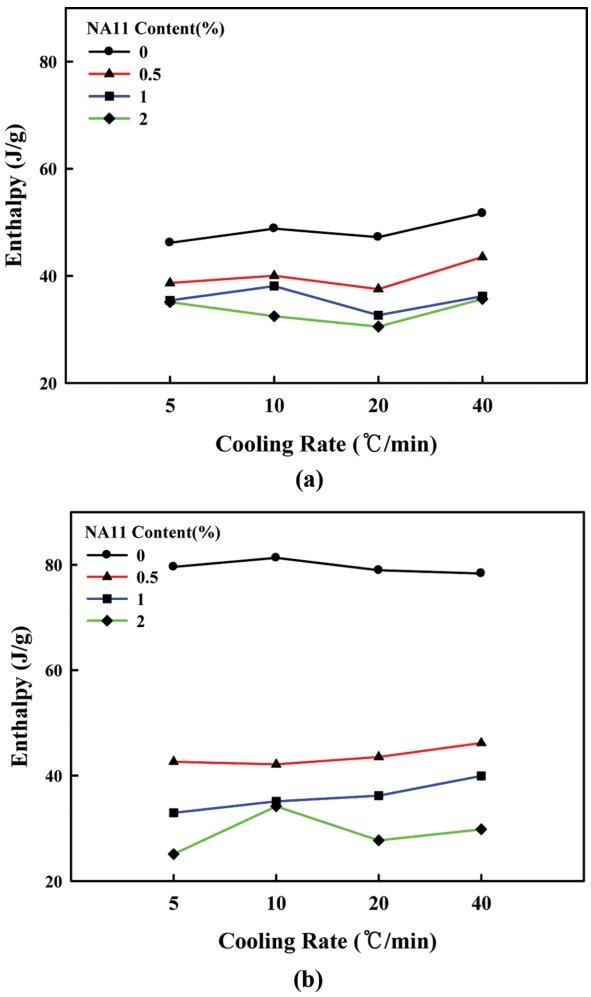

Figure 8. Effect of cooling rate and nucleating agent on melting enthalpy of (a) nylon; (b) polyketone.

학적인 구조를 갖게 된다. 일반적으로 용융 상태의 고분자가 고상화되는 과정에서 상대적으로 높은 에너지를 갖는 결정 영역은 비결정 영역에 비하여 냉각에 의한 에너지 변화에 의하여 열 수축이 많이 일어난다. 따라서 고상화 과정에서 결정화도 감소는 이러한 열 수축의 감소를 의미하며 그 결과 Figure 6에서 보는 바와 같이 치수안정성이 향상되는 결과를 초래한다. 냉각 속도 또한 결정화도를 감소시키는 요인으로 작용하나 본 실험의 냉각 속도 5-40 ℃/min 범위에서는 결정화도의 변화가 크지 않음을 알 수 있다. 하지만, Figure 6에서 사용한 급랭 필름은 이 보다 더 빠른 속도로 급랭시킨 필름으로 결정 크기와 함께 결정화도의 변화에도 영향을 받았을 것으로 생각된다.

결 론

본 연구에서는 나일론과 폴리케톤의 결정화 거동 조절이 SLS 3-D 프린팅 가공 특성에 미치는 영향을 확인하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. SLS 3-D 프린팅의 반복적인 레이저 융착 공정과 분말 슬라이싱 공정을 위하여 형성되는 융착된 분말 층의 치수안정성이 매우 중요하다. 치수안정성 증가를 위하여 가공 온도 및 형성 층의 형태학적 조절이 필요함을 확인하였다.

2. 기핵제의 첨가에 의한 냉 결정화 온도의 증가는 SLS 3-D 프린팅 가공 윈도우의 감소를 초래함을 알 수 있었다.

3. 하지만, 기핵제 첨가에 따른 결정화도와 결정 크기 감소는 형성 층의 치수안정성을 향상시켜 SLS 3-D 프린팅 가공 안정성에 도움을 줌을 확인하였다.

4. 폴리케톤은 나일론에 비하여 기핵제에 의한 결정화 거동 변화에 따른 SLS 3-D 프린팅의 가공 윈도우 변화가 작으며 아울러 치수안정성 개선이 우수하여 나일론을 대체할 수 있는 SLS 3-D 프린팅 소재로서 적용 가능성이 있음을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 2016년도 장비연계형 3D프린팅 소재기술개발사업(과제번호 10053 838)에 의하여 수행된 연구로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. P. Kruth, X. Wang, T. Laoui, and L. Froyen, *Assembly Autom.*, **23**, 357 (2003).
2. J. P. Kruth, P. Mercelis, J. Van Vaerenbergh, L. Froyen, and M. Rombouts, *Rapid Prototyping J.*, **11**, 26 (2005).
3. S. Kumar, *J.O.M.*, **55**, 43 (2003).
4. M. Agarwala, D. Bourell, J. Beaman, H. Marcus, and J. Barlow, *Rapid Prototyping J.*, **1**, 26 (1995).
5. Y. Tang, J. Y. H. Fuh, H.T. Loh, Y. S. Wong, and L. Lu, *Mater. Des.*, **24**, 623 (2003).
6. K. H. Yoon, D. Y. Shin, and Y. C. Kim, *Polym. Korea*, **36**, 245 (2012)
7. H. Aktiengesellschaft, U.S. Patent 6,245,281 (2001).
8. R. D. Goodridge, C. J. Tuck, and R. J. M. Hague, *Prog. Mater. Sci.*, **57**, 229 (2012).
9. H. Zarringhalam, C. Majewski, and N. Hopkinson, *Rapid Prototyping J.*, **15**, 126 (2009).
10. H. T. Liao, M. Y. Lee, W. W. Tsai, H. C. Wang, and W. C. Lu, *J. Tissue Eng. Regen. Med.*, **10**, 337 (2016).
11. S. Eosoly, D. Brabazon, S. Lohfeld, and L. Looney, *Acta Biomater.*, **6**, 2511 (2010).
12. S. Berretta, O. Ghita, and K. E. Evans, *Eur. Polym. J.,* **59**, 218 (2014).
13. M. Schmidt, D. Pohle, and T. Rechtenwald, *CIRP Ann. Manuf. Technol*., **56**, 205 (2007).
14. K. H. Tan, C. K. Chua, K. F. Leong, C. M. Cheah, P. Cheang, M. S. Abu Bakar, and S. W. Cha, *Biomaterial*, **24**, 3115 (2003).
15. T. Chatani and T. Takizawa, *J. Polym. Sci*., **55**, 811 (1961).
16. J. M. Lagaron, M. R. Vickers, A. K. Powell, and N. S. Davidson, *Polymer*, **41**, 3011 (2000).
17. M. Stadlbauer, G. Eder, and H. Janeschitz-Krriegl, *Polymer*, **42**, 3809 (2001).