

3D 프린터 필라멘트 제작용 대나무/PLA 바이오복합재료 개발 연구¹

신 윤 정² · 윤 현 주² · 이 은 주² · 정 우 양^{2,†}

A Study on the Development of Bamboo/PLA Bio-composites for 3D Printer Filament¹

Yoon Jung Shin² · Hyeon Ju Yun² · Eun Ju Lee² · Woo Yang Chung^{2,†}

요 약

본 연구에서는 대표적인 친환경 소재인 바이오복합재료(bio-composite)를 이용한 3D 프린터 필라멘트를 제작하였다. 바이오복합재료의 제조를 위해 매트릭스로는 생분해성 고분자인 poly lactic acid (PLA)를 그리고 충전제로는 대나무 분말(Bamboo flour)을 사용하였다. 대나무는 담양에서 생산되는 왕대, 솜대, 죽순대를 이용하였으며, 대나무 분말과 PLA의 혼합비율은 중량기준 10/90, 20/80, 30/70으로 설정하였다. 3개 죽종으로 제조한 대나무/PLA 바이오복합재료의 기본물성 평가를 위해 인장강도를 비교하였다. 그 결과, 왕대 분말/PLA의 비율이 10/90일 때의 인장강도가 7.12 MPa로 가장 높게 나타남으로써 3D 프린터 필라멘트 제작용 대나무/PLA 바이오복합재료로 가장 적합한 것으로 판단되었으며, 현미경 관찰 결과, 죽분의 함량을 더욱 낮춘 필라멘트를 제작할 필요성이 있다고 판단된다.

ABSTRACT

In this study, the 3D printer filaments were manufactured by using the representative eco-friendly material, bio-composite. Bio-composites were made by incorporating biodegradable polymer of poly lactic acid (PLA) as the matrix and bamboo flour as the filler. The bamboos which were used in this experiment are *Phyllostachys bambusoides*, *Phyllostachys nigra* var. *henonis*, and *Phyllostachys pubescen* grown in Damyang district in Korea, and the mixture ratio between bamboo flour and PLA were set 10/90, 20/80, 30/70 by weight standard. Also, tensile strength of bamboo/PLA bio-composites manufactured with three kinds of bamboo were estimated and compared. In this result, the highest estimated bio-composites was *Phyllostachys bambusoides* flour/PLA which mixture ratio was 10/90, that is, it was the most suitable bamboo/PLA bio-composites for manufacturing 3D printer filament.

Keywords : bamboo flour, poly lactic acid, bio-composites, 3D printer, filament, tensile strength

¹ Date Received December 20, 2017, Date Accepted January 15, 2018

² 전남대학교 임산공학과. Department of Wood Science & Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Republic of Korea

[†] 교신저자(Corresponding author): 정우양(e-mail: wychung@jnu.ac.kr, ORCID: 0000-0002-6953-3396)

1. 서 론

최근에 지구온난화 및 온실가스 배출 등과 같은 환경오염 문제로 인해 친환경 소재 활용의 필요성이 강조되고 있다. 기존의 석유계 고분자 복합재료가 가지는 자원고갈 및 환경오염 문제에 대응하기 위한 바이오 복합재료가 친환경 소재로 많은 관심을 받고 있다.

복합재료는 두 종류 이상의 소재를 조합함으로써 물리적 및 화학적으로 본래의 소재와는 다른 성질을 만들어내고 우수한 기능을 갖게 한 재료로, 구성성분은 매트릭스와 보강재로 구분된다. 본 연구에서는 바이오복합재료의 매트릭스로 생분해성 고분자의 일종인 poly lactic acid (PLA)를 사용하였는데, 이는 옥수수의 전분에서 추출한 원료로 만든 친환경 수지로 인장특성이 우수하고 압출/사출 공정이 용이하다고 알려져 있다. 이러한 장점에도 불구하고 PLA는 상대적으로 열변형 온도가 낮고 가격이 비싸다는 단점을 지니고 있는데, 이러한 부족한 특성을 보완하기 위한 연구가 진행되고 있다(Cho and Cho, 2016).

바이오복합재료의 보강재로는 기존의 탄소섬유나 유리섬유 보다 CO₂ 등의 온실가스의 격리성능이 뛰어나며, 소재의 재활용 측면과 우수한 강도를 기대할 수 있는 대나무 분말을 사용하였다. 대나무는 열대, 아열대, 온대 남부를 중심으로 분포하는 다년생 식물로, 성장이 매우 빠르기 때문에 원료 수급에 용이하다는 장점이 있다. 본 연구에서는 국내 담양에 자생하는 대나무 중 경제적으로 가치가 높은 왕대, 솜대, 죽순대를 보강재로 사용하여 실험하였다(Cho and Cho, 2012).

최근 들어, 각종 매체에서 4차 산업혁명의 가장 핵심적인 분야인 3D 프린팅에 대해 수많은 전망들을 제시하였다. 3D 프린터는 기존의 재래적 부재 가공 및 조립 구성방식이 아닌 적층방식으로 실물 제품을 찍어내는 차세대 프린터이며, 복잡한 모형의 형상을 어려움 없이 구현해 낼 수 있다는 장점을 지니고 있다. 이러한 장점으로, 3D 프린터는 3차원 디자인 형상 제작 등에 이용되고 있으며 의료, 건축, 자동차 등의 제작에 활용되고 있다. 3D 프린터에 사용되는

기존의 ABS계 필라멘트는 저가인 대신, 제조와 사용과정에서 초미세먼지와 발암물질을 방출해 환경과 인체에 악영향을 준다고 알려지고 있다(Stephens 등, 2013).

따라서, 본 연구의 목적은 바이오복합재료를 이용하여 기존의 ABS계 필라멘트를 대체하는 친환경 필라멘트를 제작하는 것이다. 이를 위하여 대표적인 생분해성 고분자 중 하나인 PLA를 매트릭스로 사용하였고, 대나무 분말을 충전제로 사용하여 제조한 바이오복합재료로 3D 프린터 필라멘트를 제작하였으며, 바이오복합재료의 인장특성을 평가하였고 필라멘트의 현미경 관찰 및 3D 프린터 출력을 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

2.1.1. 대나무(Bamboo)

본 연구에서 사용된 대나무는 담양에서 2017년 7월에 재배된 왕대(*Phyllostachys bambusoides*: Timber bamboo), 솜대(*Phyllostachys nigra* var. *henonis*: Henon bamboo) 및 죽순대(*Phyllostachys pubescens*: Moso bamboo) 3개 죽종을 공시수종으로 선정하였다. 대나무의 oil층을 제거하기 위해 껍질을 벗긴 대나무 상태에서 구매하여 사용하였다. 또한, 수분에 의한 영향을 최소화하기 위하여 85℃ 오븐에서 약 24시간 건조시킨 후 사용하였으며 40℃의 대류오븐에 시료를 보관하였다.

2.1.2. Poly Lactic Acid (PLA)

본 연구에서는 옥수수의 전분에서 추출한 원료로 만들어진 PLA 수지를 사용하였다. 공시 PLA의 용융 온도는 170~230℃, 유리전이온도는 50℃이며, 비중은 1.24이다.

2.1.3. 커플링제(Coupling agent)

본 연구에서는 커플링제로 Sigma Aldrich에서 구입한 APTES ((3-Aminopropyl) triethoxysilane 99%, Sigma Aldrich)을 사용하였다.

2.2. 대나무의 분쇄

대나무와 PLA를 이용한 대나무/PLA 펠렛의 제조와 바이오복합재료의 성형공정을 수행하기 전에 볼밀을 이용하여 대나무를 분쇄하였다. 분쇄 전 대나무는 oil층을 제거한 상태에서 1차적으로 1 cm × 2 cm의 크기로 파쇄한 후, ball mill을 이용하여 분쇄하였다. 대나무 분말의 입자크기를 균일하게 하기 위해 분쇄된 대나무를 100 mesh screen으로 걸러낸 후 사용하였다.

2.3. 샘플 제조

2.3.1. Silane 처리

분쇄 후에 선별한 100 mesh 이상의 대나무 분말을 ethanol 99%와 함께 3 wt% (3-Aminopropyl) triethoxysilane에 함침시켜 2시간 동안 교반한 후, filtration을 통하여 대나무 분말을 걸러내었다. 걸러낸 silane 처리 대나무 분말은 silane과의 결합 및 건조를 위해 105℃ 오븐에서 약 3시간 동안 보관하였다.

2.3.2. 재료 혼합 및 대나무/PLA 바이오복합재료 제조

대나무/PLA 펠렛을 제조하기 위해 산림과학원 소재 바우테크사(BAUTEK Inc., Korea) 압출 성형기를 사용하였다. 압출공정은 대나무 분말과 PLA를 호퍼(hopper)를 통해 투입하고, 배럴(barrel)과 다이(die)를 통해 압출되어 나온 압출물은 fan으로 식힌 후 펠렛형성기를 이용해 절단하였으며, 펠렛형성기의 속도는 14.62 mm/s로 설정하였다.

Fig. 1은 대나무 분말과 PLA 펠렛으로부터 대나무/PLA 펠렛을 제조하는 압출성형기의 온도를 보여준다. 3개 축종의 대나무 분말과 PLA의 혼합비는 중량 기준으로 각각 10/90, 20/80, 30/70이었다. 가공온도는 Fig. 1과 같이 호퍼(hopper) 영역으로부터, 배럴(barrel) 영역에 이르기까지 단계별로 120~185℃로 설정하였다. 본 과정에서 약간의 탄화현상이 나타났다.

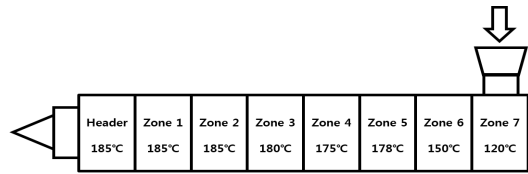


Fig. 1. Processing temperature of extruder.

2.3.3. 인장 시편 제작

사출기(GS사 BOY 12M)에 앞에서 제작된 대나무/PLA 펠렛을 투입하여 ASTM 규격에 맞는 인장 시험용 대나무/PLA 바이오복합재료 시편을 제작하였다. 사출기의 최대 주입기 압력은 76.48 kgf/cm²이었고, 피스톤 온도는 280℃, 몰드 온도는 30℃이었다. 사출기의 평균적인 통과시간은 150 sec 정도였다.

2.3.4. 3D 프린터용 대나무/PLA 필라멘트 제작

제작된 대나무/PLA 펠렛을 (주)이조에서 구매한 필라멘트 압출기를 사용하여 3D 프린터 필라멘트를 사출하였다. 필라멘트 압출기의 사출온도는 190℃, 사출속도는 5~7(기계 screw의 상대속도)로 설정하였고, 사출된 필라멘트의 직경은 약 1.75 mm이었다.

2.4. 실험방법

2.4.1. 인장강도 시험

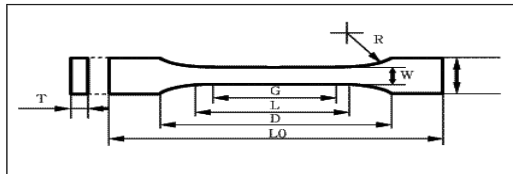
제작된 대나무/PLA 바이오복합재료의 인장특성은 사출공정을 통해 얻어진 인장시편에 대하여 ASTM D638-08에 의거하여 전남대 소재 1 ton 만능강도시험기(Universal Testing Machine: UTM)를 사용하여 측정하였다. 이때의 crosshead 속도는 5 mm/min이며 상온에서 실시하였다. 바이오복합재료의 인장강도는 샘플당 3개의 시편으로부터 측정된 결과로부터 평균값을 얻었다. 인장강도 시험의 크기는 Fig. 2와 같다.

2.4.2. 제작된 필라멘트 외관 및 현미경 관찰

대나무/PLA 필라멘트의 비율별 색상을 육안으로 비교하였다. 대나무/PLA 필라멘트를 구성하고 있는 대나무 분말과 PLA 간의 결합상태와 필라멘트의 거

Table 1. Conditions of 3D Printer

| Operation System | |
|--------------------|--------------|
| Nozzle Temperature | 215℃ |
| Bed temperature | 90℃ |
| velocity | 60 ~ 80 mm/s |
| moving speed | 60 mm/s |



W: 3 mm, G: 9 mm, L: 12 mm, D: 25 mm,
L0: 63 mm, R: 6 mm, T: 3 mm

Fig. 2. Dimensions of tensile test specimen (ASTM D638-08).

칠기(roughness)를 관찰하기 위해 저진공 주사현미경(LV-SEM)을 사용하였다. 현미경 관찰은 필라멘트 압출기를 통해 사출한 대나무/PLA 필라멘트의 단면을 이용하였고 500배율로 관찰하였다.

2.4.3. 3D 프린터 출력

제작된 대나무/PLA 필라멘트를 (주)로켓에서 제조된 3D 프린터를 사용하여 출력하였다. 3D 프린터의 출력조건은 Table 1에 제시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 인장특성

3개 죽종의 대나무 분말의 함량에 따른 시편의 인장강도 값을 Fig. 3에 나타내었다.

인장 탄성율은 Fig. 4에 나타내었다. PLA의 경우 4.08 GPa이고 솜대와 죽순대 분말/PLA 바이오복합재료는 대나무 분말의 함량이 증가함에 따라 감소하였다. 또한, 왕대와 솜대 분말은 분말의 함량이 증가할수록 인장강도가 감소하였다. 죽순대의 경우는 죽

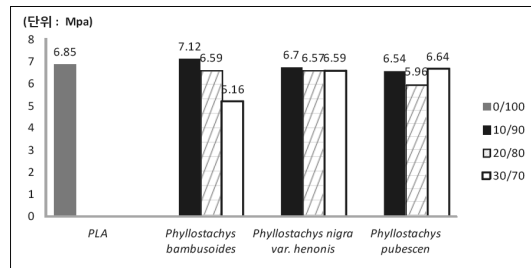


Fig. 3. Tensile strength of BF/PLA Bio-composites.

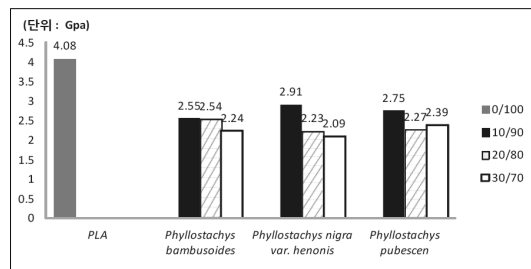
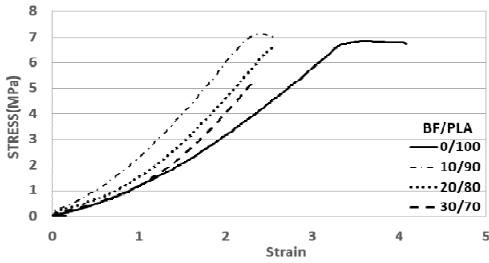


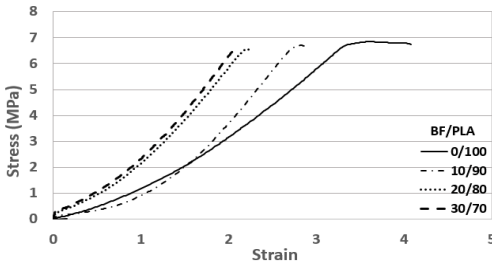
Fig. 4. Tensile modulus of BF/PLA Bio-composites.

순대 분말 : PLA = 20 : 80 비율에서 가장 낮은 인장강도를 보였으며, 왕대 분말 : PLA = 10 : 90의 비율일 때 바이오복합재료의 인장강도가 7.12 MPa로 가장 높게 나타남으로써 왕대 분말 : PLA = 10 : 90의 비율이 3D 프린터 필라멘트 제작용으로 현재 단계에서 가장 우수한 성능을 보여주었다. 위의 결과를 종합해보았을 때, 대나무 분말의 죽종과 함량이 바이오복합재료의 인장특성에 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었으며 그로인한 인장특성의 감소를 최소화하기 위해서 적절한 대나무 분말의 죽종과 함량이 필요하다고 판단되었다.

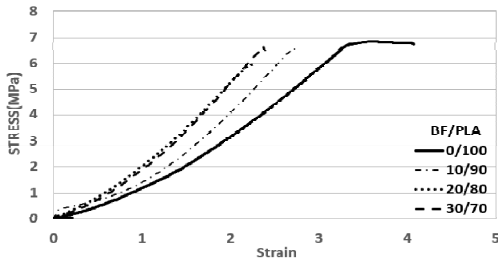
Fig. 5은 제조된 대나무/PLA 바이오복합재료의 인장강도 시험에 따른 변형-응력(Strain-stress)에 대한 그래프이다. PLA의 그래프는 연성파괴 양상을 보였고, 대나무/PLA 바이오복합재료의 그래프는 대나무 분말의 함량이 증가할수록 취성파괴 양상에 가까워지는 것을 보여주었다. 모든 대나무 혼합비율에 있어서 취성파괴가 나타나고 있는바 향후 죽분의 함량을 10% 이하로 낮추는 추가적인 연구가 필요한 것으로



(a) Strain-stress curve of *Phyllostachys bambusoides* BF/PLA bio-composites.



(b) Strain-stress curve of *Phyllostachys nigra* var. *henonis* BF/PLA bio-composites.



(c) Strain-stress curve of *Phyllostachys pubescens* BF/PLA bio-composites.

Fig. 5. Strain-stress curves of BF/PLA bio-composites.

판단한다.

3.2. 대나무/PLA 필라멘트 외형 및 현미경 관찰

Fig. 6는 대나무 분말의 함량에 따른 필라멘트의 외형을 나타내고 있다. 대나무 분말의 함량이 증가할수록 필라멘트의 색이 진해지는 것을 관찰할 수 있었는데 이는 대나무 분말이 높은 온도로 인한 탄화 현상에 의해 진해진 것으로 판단되나 보다 추가적인 정량적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

Fig. 7는 3개 종류의 대나무/PLA 필라멘트의 파단

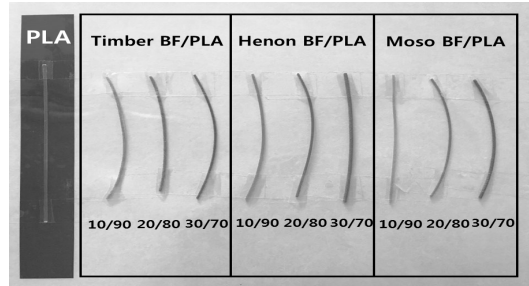


Fig. 6. BF/PLA filament by content of bamboo flour.

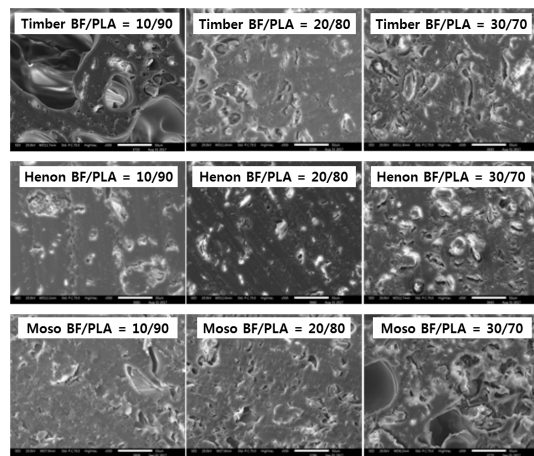


Fig. 7. LV-SEM micrographs of the fracture surfaces of BF/PLA filaments by content of bamboo flour.

면을 저진공 주사현미경(LV-SEM)을 이용하여 관찰한 사진이다. 필라멘트 제작과정에서 생긴 기포들로 인한 공극을 볼 수 있었고, 대나무 분말과 PLA 간의 결합이 잘된 것을 볼 수 있었다. Fig. 8은 대나무/PLA 필라멘트의 표면을 저진공 주사현미경으로 관찰한 사진이다. 대나무 분말의 함량이 증가할수록 거칠기(roughness)가 커지는 것으로 관찰되었는데 이 또한 대나무 함량 증가에 따른 불충분한 커핑 및 불완전한 사출로 인한 결과로 사료된다.

3.3. 3D 프린터 출력

Fig. 6에 제시된 대나무/PLA 필라멘트 이용해 3D 프린터로 출력한 결과, 대나무 분말의 함량이 증가할

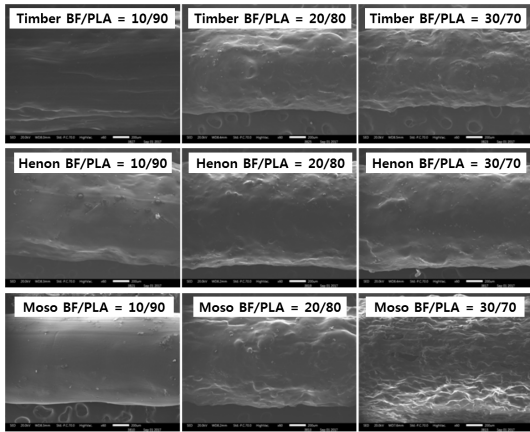


Fig. 8. LV-SEM micrographs of the surfaces of BF/PLA filaments by content of bamboo flour.

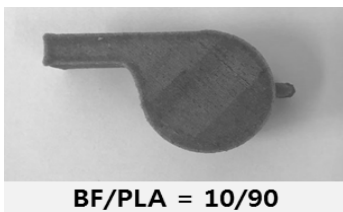


Fig. 9. Output of 3D printer using filament manufactured with Bamboo and PLA.

수록 출력물의 표면이 거칠어지는 것을 알 수 있었다. 또한, 출력할 때 대나무 분말의 함량이 증가할수록 필라멘트가 균일하게 녹지 못해서 생긴 빈 공간이 많아지는 것을 관찰할 수 있었다. 향후 대나무 분말/PLA 복합재료 개발연구는 3D 프린트용 필라멘트 제조와 건축용 복합재료(WPC)의 제조 기술로 이원화하여 수행할 필요가 있다고 본다.

4. 결 론

3개 종류의 대나무 분말과 PLA의 혼합비 10/90, 20/80, 30/70인 각각의 펠렛을 제조한 후, 사출공정을 통해 대나무/PLA 바이오복합재료를 제조하였다. 제조한 바이오복합재료를 이용하여 3D 프린터용 친환경 필라멘트를 제작하였다. 대나무/PLA 바이오복합재료의 인장특성, 필라멘트의 외형과 현미경 관찰

및 3D 프린터 출력 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

제조한 바이오복합재료의 인장특성을 조사한 결과, 왕대 분말 : PLA = 10 : 90의 비율일 때 인장강도가 7.12 MPa로 가장 높게 평가되어 3D 프린터 필라멘트 제작용으로 적합하다는 것을 보여주었다.

대나무/PLA 필라멘트의 외형과 현미경 관찰 결과, 대나무 분말의 함량이 증가할수록 색이 진해지는 것을 볼 수 있었다. 또한, 현미경으로 파단면을 관찰하였을 때 대나무 분말과 PLA가 잘 혼합되어 있는 것을 볼 수 있었다. 표면을 관찰하였을 때는 대나무 분말의 함량이 증가할수록 거칠기가 커지는 것을 볼 수 있었다.

제작한 대나무/PLA 필라멘트를 이용하여 3D 프린터 출력한 결과, 대나무 분말의 함량이 증가할수록 출력물의 거칠기가 증가하고 필라멘트의 녹는 정도에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

본 연구를 통해 각 비율별 3개 종류의 대나무/PLA 바이오복합재료를 이용하여 기존의 필라멘트를 대체할 친환경 필라멘트를 제작함으로써 대나무 분말의 죽종과 함량이 인장특성과 거칠기, 3D 프린터 출력물의 상태에 영향을 준다는 것으로 확인되었다.

사 사

본 연구는 2017년도 정부(교육부)의 재원으로 한국과학창의재단(2017년도 학부생 연구프로그램)의 지원을 받아 수행되었음(과제번호: 2017-1763).

REFERENCES

- ASTM D638-08. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, American Society for Testing and Materials west conshohoken, PA. United states.
- Le Duigou, A., Castro, M., Bevan, R., Martin, N. 2016. 3D printing of wood fiber biocomposites: From mechanical to actuation functionality. Journal of Materials & Design 96: 106-114.

- Lu, B.H., Li, D.C., Tian, X.Y. 2015. Development Trends in Additive Manufacturing and 3D printing. *Journal of Engineering* 1(1): 85-89.
- Cho, Y.B., Cho, D.H. 2012. Effect of Bamboo Fiber Grinding on the Mechanical, Thermal, Impact, and Water Absorption Properties of Bamboo/Poly (lactic acid) Biocomposites. *Journal of Adhesion and Interface* 13(3): 121-130.
- Cho, Y.B., Cho, D.H. 2016. Water Treatment Effect of Bamboo Fiber on the Mechanical Properties, Impact Strength, and Heat Deflection Temperature of Bamboo Fiber/PLA Biocomposites. *Journal of Adhesion and Interface* 17(3): 96-103.
- Carrasco, F., Pagès, P., Gámez Pérez, J., Santana, O.O., MasPOCH, M.L. 2010. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. *Journal of Polymer Degradation and Stability* 95(2): 116-125.
- Dong, J., Li, M.C., Zhou, L., Lee, S.Y., Mei, C.G., Xu, X.W., Qinglin, W. 2017. The influence of grafted cellulose nanofibers and postextrusion annealing treatment on selected properties of poly (lactic acid) filaments for 3D printing. *Journal of Polymer Physics* 55(11): 847-855.
- Kang, K.Y., Yoon, S.L., Jeon, K.S., Park, M.S., Park, N.C. 2011. A study on the Utilization of Ingredients and Fibers from Korean Bamboo Species in Value-added Industry: Part 1. -Changes in Chemical Composition of Moso, Henon, and Timber Bamboo According to the Bamboo Ages. *Journal of Technical Association of the Pulp and Paper Industry* 43(3): 43-51.
- Kang, K.Y., Yoon, S.L., Jeon, K.S. 2012. A Study on the Utilization of Ingredients and Fibers from Korean Bamboo Species in Value-added Industry: Part 2. -Preparation and Characterization of Bamboo Fibers-. *Journal of Technical Association of the Pulp and Paper Industry* 44(4): 69-76.
- Kim, C.H., Kim, K.J., Eom, T.J. 2008. Properties of WPC Prepared with Various Size and Amount of Wood Particle. *Journal of Technical Association of the Pulp and Paper Industry* 40(3): 59-64.
- Lee, J.H., Lee, B.G., Park, K.H., Bang, D.S., Jhee, K.H., Sin, M.C. 2011. Preparation and Characterization of Wood Polymer Composite by a Twin Screw Extrusion Elastomers and Composites. *Journal of Rubber* 46(3): 211-217.
- Lee, S.N., Lee, B.H., Kim, H.J., Kim, S.M, Eom, Y.G. 2009. Properties Evaluation of Bio-Composite by Content and Particle Size of Bamboo Flour. *Journal of Korean Society Of Wood Science and Technology* 37(4): 310-319.
- Ryoko, T., Duc, M.V., Kazuya, O.B., Tatsuya, T., Toru, F., Fujiura, T. 2008. How to improve mechanical properties of polylactic acid with bamboo fibers. *Journal of Materials Science* 43(2): 775-787.
- So, W.T., Kim, Y.S., Chung, W.Y., Lee, H.W. 1999. Wood Characteristics of *Phyllostachys bambusoides*, *Phyllostachys nigra* var. *henonis*, and *Phyllostachys pubescens* Grown in Damyang District. *Journal of Wood Science and Technology* 27(2): 7-14.