

3D 프린팅 응용을 위한 환원그래핀/폴리피롤 복합체 기반의 전도성 폴리카프로락톤 레진의 개발

정현택 · 정화용 · 조영광 · 김창현 · 김용렬[†]

대진대학교 에너지환경공학부
(2018년 8월 16일 접수: 2018년 9월 16일 수정: 2018년 9월 21일 채택)

Development of Conductive Polycaprolactone (PCL)-resin based on Reduced Graphene Oxide(rGO)/Polypyrrole (Ppy) composite for 3D-printing application

Hyeon Taek Jeong · Hwa Yong Jung · Young Kwang Cho · Chang Hyeon Kim · Yong Ryeol Kim[†]

*Division of Energy and Environmental Engineering, Daejin University,
1007 Hoguk-Ro, Pocheon-Si, Gyeonggi-Do 11159, Korea
(Received August 16, 2018; Revised September 16, 2018; Accepted September 21, 2018)*

요약 : 3D프린팅 기술은 산업적 응용을 넘어서 기계 설비 및 각종 장비의 부품생산뿐만 아니라 의료, 식품, 패션에 이르기까지 많은 시제품들의 개발 및 연구가 진행되고 있다. 3D 프린팅 기반 기술의 적용사례를 볼 때 정밀도와 제작 속도 측면에서도 다른 산업에 충분히 활용될 수 있는 기술의 개발이 보고되고 있으나, 아직까지는 시제품 위주로 이용되고 있으며, 향후 3D 프린팅 기술은 4차산업혁명과 관련하여 광범위한 분야에서 응용될 수 있는 완성품이나 부품제작에 이용될 것으로 예상된다. 본 연구에서는 탄소나노 재료중 대표적으로 많이 이용되는 환원그래핀 [rGO(reduced graphene oxide)]과 전도성 고분자중 생체 친화적인 특성을 갖는 폴리피롤[Ppy(Polypyrrole)]의 복합체를 생분해성 고분자인 폴리카프로락톤 [PCL(polycaprolactone)]과 혼합하여 3D 프린팅용 전도성 레진을 개발하고자 하였다. 결과로, 폴리피롤과 환원그래핀 각각 5 wt%, 0.75 wt% 에서 최적의 전기적 특성을 나타내었으며, 환원그래핀의 농도에 따른 표면분석에서도 이와 부합하는 결과를 확인 할 수 있었다. 본 연구를 통하여 제조된 전도성 레진은 3D 프린팅 뿐만 아니라, 다른 산업분야의 전자재료에도 적용이 가능할 것으로 사료된다.

주제어 : 3D 프린팅, 4차 산업혁명, 전도성 PCL 레진, 환원된 그래핀/폴리피롤 복합체, 전자 재료

Abstract : 3D Printing technology is developing in various prototypes for medical treatment, food, fashion as well as machinery and equipment parts production. 3D printing technology is also able to fully be utilized to other industries in terms of developing its technology which has been reported in many field of areas. 3D printing technology is expected to be used in various

[†]Corresponding author
(E-mail: yrkim@daejin.ac.kr)

applications related to 4th industrial revolution such as finished products and parts even it is still carried out in the prototype model.

In this study, we have investigated and developed conductive resin for 3d printing application based on reduced graphene oxide(rGO)/Polypyrrole(Ppy) composite and polycaprolactone(PCL) as a biodegradable polymer. The electrical properties and surface morphology of the conductive PCL resin based on the rGO/Ppy composite were analyzed by 4point-probe and scanning electron microscope(SEM). The conductive PCL resin based on rGO/Ppy composite is expected to be applicable not only 3D printing, but also electronic materials in other industrial fields.

Keywords : 3D printing, 4th industrial revolution, conductive PCL resin, reduced graphene oxide(rGO)/Polypyrrole(Ppy) composite, electronic materials

1. 서론

최근 화두가 되고 있는 3D 프린팅의 제품 제조 방식은 재료를 층별로 적층하는 원리 [Additive Manufacturing(AM)]를 기반으로 다양한 산업분야에 응용이 되고 있다. 적층원리를 기반으로 하는 3D프린팅 기술에는 FDM(Fused deposition modeling) 과 SLA(Stereolithography Apparatus)두 가지방식이 있으며, 컴퓨터 보조 디자인[Computer Aided Design(CAD)]을 통하여 정교하고 개별화된 물체를 제작하는데 더 적합한 방식으로 보고되고 있다[1,2]. 또한 이러한 고품질의 3D CAD모델이 제작된다면 기존 컴퓨터 수치제어(CNC)기계 가공 프로세스로 몇 주가 걸릴 수 있는 전자 장치를 수일 또는 몇 시간 내로 제작 할 수 있다는 큰 장점을 가지고 있다[3]. 이러한 장점에도 불구하고 현재 3D 프린팅용 소재는 국내에서도 연구가 활발히 진행되고 있으나, 대부분 해외 수입에 의존하고 있는 실정이다[4]. 따라서, 본 연구에서는 3D 프린팅용 전도성 레진을 개발하고자 하였으며 레진의 매트릭스로 폴리카프로락톤(PCL)을 사용하였으며, 폴리카프로락톤 레진의 전기적 특성을 발현시키기 위해서 생체 친화적 특성을 갖는 대표적인 전도성 고분자인 폴리피롤을 도입하였다. 다른 연구에서는 폴리카프로락톤을 기판으로 3D 프린팅 한 후 기판 내에 전도성 물질을 삽입할 수 있는 파이프 형식의 회로를 제작하여 전도성 물질을 패터닝된 기판 내에 주입하거나 완전히 액체상태에서 제품을 생산하는 SLA방식이 대부분이었지만, 본 연구에서는 PCL자체에 전기 전도성을 부여하여 FDM 방식

의 3D프린팅 레진을 개발하고자 하였다[5]. 또한 폴리피롤/폴리카프로락톤 레진의 전기 전도성을 극대화시키기 위해서 2차원의 단일층 및 벌집 구조와, 독특한 화학적, 전기적, 기계적 및 광학적 특성을 지니고 있는 탄소나노재료인 환원그래핀을 레진과의 복합화를 통하여 사용하였다[6-8]. 상기 재료들을 이용하여 3D 프린팅용 전도성 레진을 개발하기 위해서 먼저, 폴리카프로락톤과 폴리피롤의 복합화를 진행하였으며, 폴리피롤의 농도를 1 wt% 에서 6 wt%까지 다르게 하여 농도에 따른 전기 전도도 값의 최적화를 진행 하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에서 전도성 재료로 사용한 환원그래핀 [rGO (reduced graphene oxide)]과 피롤 (Pyrrole)은 각각 grapheneall(graphene material company)과 Sigma-Aldrich에서 구입 하였으며 별도의 정제 과정 없이 사용하였다. 폴리피롤 [Ppy(Polypyrrole)]을 합성하기 위해 사용한 APS(ammonium persulfate)와 생분해성 고분자인 폴리카프로락톤 [PCL(Polycaprolactone)]은 Sigma-Aldrich에서 구매하였으며 별도의 전처리 과정 없이 사용하였다. 용매로 사용된 DMF와 아세톤은 삼전순약공업 (주)에서 구입하여 별도의 정제 과정 없이 사용하였으며, 증류수(D.I. water) (저항 18 W/cm)는 정수 장치(pure power I +, 휴먼 코퍼레이션)를통하여 사용하였다.

2.2. 폴리카프로락톤/폴리피롤 복합체 제조 및 폴리피롤 농도의 최적화

DMF와 아세톤을 각각 10ml씩 1:1비율로 섞은 후 폴리카프로락톤 1.2g을 첨가한 후 용해시키기 위해서 60°C의 온도에서 30분간 가열 및 교반을 하였다. 용매의 가열 및 교반시에 파라필름으로 밀봉하여 아세톤과 DMF의 증발을 최소화 하였다. 폴리카프로락톤이 용해된 용액에 피롤(1~6wt%)을 첨가하고 10분간 교반한 후 미리 증류수에 용해시켜 놓은 APS(ammonium persulfate) 용액 (3mL) 한방울씩 주입하면서 5시간동안 격렬하게 교반 하였다[9]. 그 후 제조된 폴리카프로락톤/폴리피롤 복합체 용액을 닥터블레이드법을 이용하여 슬라이드 글라스에 얇게 코팅한 후 잔여 용매 제거를 위하여 50°C의 오븐에서 12시간 동안 건조한 후 복합체의 전기전도도를 측정하였다.

2.3. 환원그래핀/폴리피롤 복합체 기반의 전도성 폴리카프로락톤 레진제조

실험 2.2. 에서 제조된 폴리카프로락톤/폴리피롤 복합체의 전기전도도를 향상시키기 위하여 환원그래핀을 도입하였다. 환원그래핀의 농도는 각각 0.25 wt%, 0.5 wt%, 0.75 wt%, 1wt% 로 하여 전기 전도도의 최적화를 진행 하였다. 먼저 폴리카프로락톤/폴리피롤 복합체 용액에 각각의 농도로 환원그래핀을 첨가하고 6시간의 초음파 처리를 통하여 분산도를 극대화 시키었다 [10-12]. 초음파 처리된 용액을 닥터블레이드법을 이용하여 슬라이드 글라스에 얇게 코팅한 후 잔존 용매의 제거를 위해서 130°C의 오븐에서 12시간 동안 건조한 후 전기전도도를 측정하였다.

2.4. 분석

환원그래핀/폴리피롤 복합체 기반의 전도성 폴리카프로락톤 레진의 표면과 단면의 형상 및 차이점을 분석하기 위하여 전자주사현미경을 (Philips XL30SFEG SEM) 사용하였으며, 가속전압은 5Kv 방출전류는 210 μ A를 적용하였다. 또한 폴리카프로락톤/폴리피롤 복합체와 환원그래핀/폴리피롤 복합체 기반의 전도성 폴리카프로락톤 레진의 전기전도도를 측정하기 위해 4point-probe 면 저항 측정기(CMT-100S, Jandel)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폴리카프로락톤/폴리피롤 복합체와 환원그래핀/폴리피롤 복합체 기반의 전도성 폴리카프로락톤 레진의 전기 전도도 분석

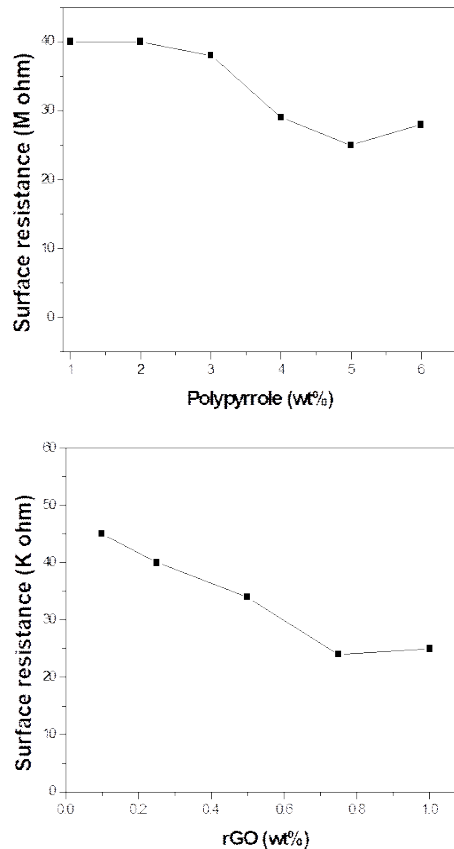


Fig1. Electrical conductivity of PCL/Ppy composite and rGO/Ppy composite resin

폴리카프로락톤/폴리피롤 복합체와 환원그래핀/폴리피롤 복합체 기반의 전도성 폴리카프로락톤 레진에서 각각 폴리피롤의 농도와 rGO의 농도에 따른 전기전도도를 측정 하였으며 그 결과는 Fig 1 에 나타내었다. Fig 1에서 보는 바와같이 폴리카프로락톤 대비 폴리피롤의 농도가 5wt%일 때 가장 낮은 면 저항을 나타내었으며 환원그래핀은 폴리카프로락톤 대비 0.75wt%의 농도를 첨가 하였을 때 가장 낮은면 저항을 나타낸 것을 알 수

있다. 이러한 결과로 폴리카프로락톤과 폴리피롤 복합체가 전도성을 나타내는 것을 확인 할 수 있었으며 여기에 환원그래핀을 최적화된 농도로 첨가 함으로써 전기 전도도를 향상 시킬 수 있는 가능성을 확인 하였다.

3.2. 환원그래핀의 농도에 따른 전도성

폴리카프로락톤 레진의 표면 분석

환원그래핀/폴리피롤 복합체 기반의 전도성 폴리카프로락톤 레진에서 환원그래핀의 농도에 따른 표면의 변화를 관찰하기 위해서 전자주사 현미경을 이용하여 분석하였으며 Fig. 2 에 나타내었다. Fig. 2 의 (a)~(d)에서 보이는 바와 같이 흰색으로 나타난 부분은 전기가 흐르지 못하는 부분으로 판단 할 수 있으며, 환원그래핀의 농도를 0.25 wt% 에서 1 wt%로 증가 시킬수록 흰색 영역이 감소하는 것 확인할 수 있었다[13-15]. 이는 환원그래핀의 농도를 증가 시킬수록 전기 전도성 영역이 증가한다는 것을 의미할 수 있으며 그림1의 (b) 결과와 부합한다는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 탄소나노재료와 전도성 고분자 중 전자재료로써 대표적으로 사용되고 있는 환원 그래핀과 폴리피롤을 이용하여 생분해성 고분자인 폴리카프로락톤과 복합화를 통하여 3D 프린팅에 응용이 가능한 전도성 잉크를 개발하고자 하였다. 제조된 환원그래핀/폴리피롤 복합체 기반의 전도성 폴리카프로락톤 레진은 4point-probe 와 전자주사현미경을 통하여 전기적 특성 및 표면 특성을 분석하였다. 그 결과로 폴리피롤과 환원그래핀 각각 5 wt%, 0.75 wt% 에서 최적의 전기적 특성을 나타내었으며, 환원그래핀의 농도에 따른 표면분석에서도 이와 부합하는 결과를 확인 할 수 있었다. 본 연구를 통하여 제조된 전도성 레진은 3D 프린팅에 적용하여 다양한 산업 분야에 응용할 수 있을 것으로 사료되며, 에너지 저장 및 변환과 같은 분야에 전극소재로서의 역할도 가능할 것으로 판단된다. 본 연구를 시작으로 전도성 레진의 다양하고 심도 있는 분석과 연구를 진행하여야 할 것으로 판단되며 나아가 3D 프린팅용 소재분야에 더 많은 연구가 수행되어야 한다고 사료된다.

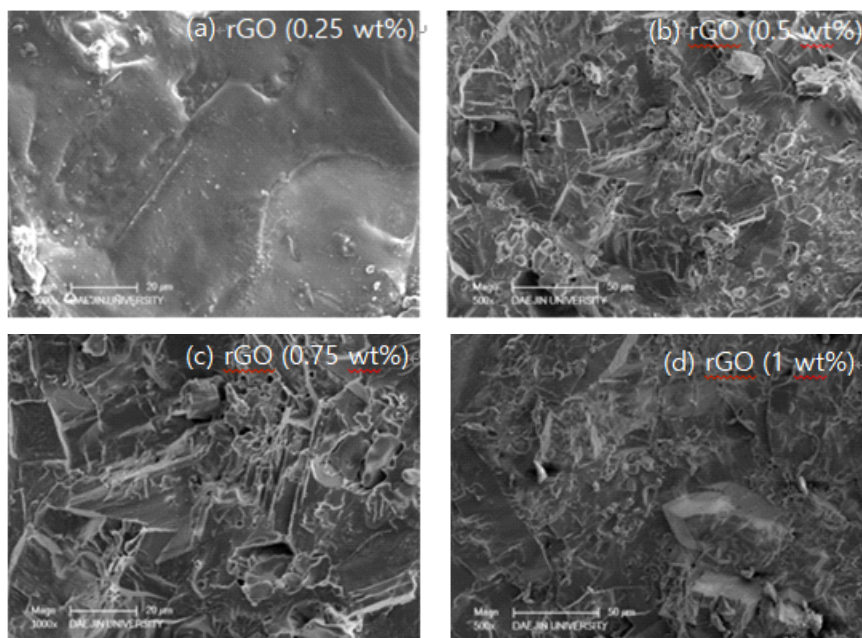


Fig. 2. SEM images of rGO/Ppy composite based conductive PCL resin; (a) rGO (0.25 wt%), (b) rGO (0.5 wt%), (c) rGO (0.75 wt%), (d) rGO (1 wt%).

References

1. W.E. Frazer, "Metal additive manufacturing: a review", *J. Mater. Eng. Perform.*, Vol.23, No.6 pp.1917-1928, (2014).
2. Y. Yang, Y. Chen, Y. Wei, Y. Li, "3D printing of shape memory polymer for functional part fabrication", *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, Vol.84, No.9 pp.2079-2095, (2016).
3. D.T. Pham, R.S. Gault, "A comparison of rapid prototyping technologies", *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, Vol.38, No.10 pp.1257-1287, (1998).
4. E. MacDonald, R. Salas, D. Espalin, M. Perez, E. Aguilera, D. Muse, R.B. Wicker, "3D printing for the rapid prototyping of structural electronics", *IEEE Access*, Vol.2 pp.234-242, (2014).
5. Yong-Ze Yu, Jin-Rong Lu, Jing Liu. *Materials & Design*. pp.80-89, 3D printing for functional electronics by injection and package of liquid metals into channels of mechanical structures, (2017).
6. C.M. Boutry, M. Muller, C. Hierold. *Materials Science and Engineering: C*, p.1610-1620, Junctions between metals and blends of conducting and biodegradable polymers (PLLA-PPy and PCL-PPy), (2012).
7. Toktam Nezakati, Aaron Tan, Alexander M. Seifalian. "Enhancing the electrical conductivity of a hybrid POSS-PCL/graphene nanocomposite polymer", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.435 pp.145-155, (2014).
8. Alina Tampau, Chelo Gonzalez-Martinez, Amparo Chiralt, "Carvacrol encapsulation in starch or PCL based matrices by electrospinning", *Journal of Food Engineering*, Vol.214 pp.245-256, (2017).
9. Sepidar Sayyar, Eoin Murray, Brianna C. Thompson, Sanjeev Gambhir, David L. Officer, Gordon G. Wallace, "Covalently linked biocompatible graphene/polycaprolactone composites for tissue engineering", *Sci Verse Science Direct CARBON*, Vol.52 pp.296-304, (2013).
10. Yue Liu, Shusheng Chen, Shibing Ye, Jiachun Feng, "A feasible route to balance the mechanical properties of epoxy thermosets by reinforcing a PCL-PPC-PCL toughened system with reduced graphene oxide", *Composites Science and Technology*, Vol.125 pp.108-113, (2016).
11. Sungjune jung, Antony Sou, Enrico Gili, Henning Sirringhaus, "Inkjet-printed resistors with a wide resistance range for printed read-only memory applications", *Organic Electronics*, Vol.14 pp.669-702, (2013).
12. Suguna Perumal, Hyang Moo Lee, In Woo Cheong, "High-concentration graphene dispersion stabilized by block copolymers in ethanol", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.497 pp.359-367, (2017).
13. L. Yunze, L. Jianlin, X. Jie, C. Zhaojia, Z. Lijuan, L. Junchao, W. Meixiang, Specific heat and magnetic susceptibility of polyaniline nanotubes: inhomogeneous disorder, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol.16 pp.1123-1130, (2004).
14. R.C. Webb, A.P. Bonifas, A. Behnaz, Y. Zhang, K.J. Yu, H. Cheng, M. Shi, Z. Bian, Z. Liu, Y.-S. Kim, Ultrathin conformal devices for precise and continuous thermal characterization of human skin, *Nature. Materials*, Vol.12, pp.938-944, (2013).
15. X. Yan, X. Zhang, H. Liu, Y. Liu, J. Ding, Y. Liu, Q. Cai, J. Zhang, Fabrication of SDBS intercalated-reduced graphene oxide/polypyrrole nanocomposites for supercapacitors, *Synthetic Metals*, Vol.196 pp.1-7, (2014).