

## SLA 3-D 프린팅용 실록산 함유 아크릴레이트의 충격강도 향상 연구

김현수 · 이동현 · 강호종<sup>†</sup>

단국대학교 고분자공학과

(2017년 4월 12일 접수, 2017년 5월 24일 수정, 2017년 6월 7일 채택)

## Enhancement of Impact Strength in Acrylate with Siloxane for SLA 3-D Printing

Hyun Su Kim, Dong Hyun Lee, and Ho-Jong Kang<sup>†</sup>

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

(Received April 12, 2017; Revised May 24, 2017; Accepted June 7, 2017)

**초록:** SLA(stereolithography) 3-D 프린팅 소재로 사용되는 아크릴레이트에 비닐기를 함유한 실록산을 첨가하여 이에 따른 충격강도 변화를 살펴보았다. 비닐 함유 실록산 함량 증가에 따라 아크릴레이트의 충격강도가 현저히 증가함을 보였다. FTIR 실험 결과, UV 조사에 의하여 실록산의 비닐기 C=C 이중결합이 사라짐과 photo DSC 결과, 비닐기 함유 실록산 첨가에 따라 광경화 엔탈피가 증가함을 확인하였다. 이러한 결과로부터 실록산 비닐기와 아크릴레이트 상호간 광경화가 일어나며 그 결과, 실록산의 고무적인 강인화에 의하여 아크릴레이트의 충격강도가 증가됨을 알 수 있었다. 이와 함께 비닐 함유 실록산을 상업용 SLA 3-D 프린팅 아크릴레이트 소재에 적용한 결과 또한 유사한 결과를 얻어 비닐 함유 실록산이 SLA 3-D 프린팅 소재의 충격강도 증가 첨가제로 사용될 수 있음을 확인하였다.

**Abstract:** The enhancement of impact strength of acrylate for SLA (stereolithography) 3-D printing was investigated using siloxane having vinyl group. It was found that impact strength of acrylate was increased by adding siloxane with vinyl group. This was understood that photo crosslinking took place between C=C in vinyl siloxane and acrylate. Our FTIR results show that C=C in vinyl siloxane vanished after exposure of UV. As a result, the intensity of photo crosslinking obtained from photo DSC was increased with increasing siloxane content. Photo crosslinking between siloxane and acrylate caused rubber toughened morphology and it resulted in the increase of impact strength in acrylate. Similar results have been obtained when we applied siloxane to commercially available acrylate for SLA 3-D printing as an additive.

**Keywords:** vinyl siloxane, SLA 3-D printing, photo crosslinking, impact strength, rubber toughened polymer.

## 서 론

Stereolithography(SLA) 3-D 프린팅은 광조사 방법에 따라 주사방식과<sup>1,2</sup> 전사방식으로<sup>3,4</sup> 나눌 수 있으며 두 경우 모두 광경화성 고분자 수지를 사용한다. 대표적인 SLA 광경화 고분자 수지로는 아크릴레이트와 에폭시를 들 수 있으며 첨가된 광 개시제가 UV 조사에 의하여 활성화되어 라디칼을 형성하고 이들이 수지로 성장(propagation)되고 정지(termination)되는 과정의 광경화 반응이<sup>5</sup> 일어나게 된다.

SLA 3-D 프린팅 수지는 단량체, 올리고머, 광 개시제 그리고 다양한 첨가제로 구성되며<sup>6</sup> UV에 의한 광경화 특성과 적층 과정에서의 수지 평탄화 작업을 위하여 적절한 점도가 요

구된다.<sup>7</sup> 사용 단량체와 올리고머는 폴리에테르계, 우레탄계, 에폭시계, 그리고 아크릴계를 들 수 있으며<sup>8</sup> 현재 아크릴계를 이용한 SLA 3-D 소재가 주로 사용되고 있다.

아크릴레이트 수지는 경화속도가 빠르고 아크릴레이트 종류 및 반응기 수에 따라 물성을 다양하게 조절할 수 있다는 장점과 함께 라디칼 반응 중 공기 중 산소의 영향을 받아 완전 경화가 어려워 전환율이 낮은 단점을 갖고 있다.<sup>9</sup> 따라서 일반적으로 SLA 3-D 프린팅 후 추가적인 경화를 시켜야 하는 문제점이 있어 산소와의 접촉을 최소화시키는 연구가<sup>10</sup> 진행되고 있다. 이와 함께 아크릴레이트는 경직하여 경화 후 brittle한 특성을 가지고 있어 외부에 지속적인 힘이 가해졌을 경우 균열에 따른 물성 저하를 초래하며 이러한 문제점은 아크릴레이트 수지를 이용한 SLA 3-D 프린팅에 의한 산업적 구조체 제조에 그 한계점을 갖는다.

고분자의 brittle한 물성을 개선하는 방법으로 고무적 성질을 갖는 물질을 블렌딩하는 rubber toughening 연구는<sup>11-14</sup> 잘

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hjkang@dankook.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

알려져 있다. 아크릴레이트의 brittle한 특성을 개선하기 위하여 아크릴레이트에 실리콘 고무를 블렌딩한 연구는<sup>15-17</sup> 매우 제한적이고 3-D 프린팅 소재 관련 연구는 알려진 바가 없다.

본 연구에서는 아크릴레이트의 brittle한 특성을 개선하기 위하여 고무적 성질을 갖는 다양한 종류의 siloxane을 첨가하여 이들이 충격 강도에 미치는 영향을 살펴보았으며 이를 광경화 반응으로 해석하여 보았다. 아울러 siloxane을 상업용 SLA 3-D 프린팅 소재에 적용하여 충격강도 향상 첨가제로 그 적용 가능성을 확인하여 보았다.

## 실 험

**재료.** 본 연구에서는 SLA 3-D 프린팅 기본 소재로 미원사의 6-hexanediol diacrylate(HDDA)를 공급받아 사용하였으며 첨가제로 사용한 siloxane은 octamethyl cyclotetrasiloxane(D<sub>4</sub>)과 1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane(D<sub>4</sub><sup>vinyl</sup>)을 Gelest사로부터 구입하여 사용하였다. 분자량이 1300-35000인 ω-vinyl terminated poly(vinylmethyl-dimethyl)siloxane(VPDMS)는 Kang의 연구와<sup>18</sup> 같이 합성하여 사용하였다. Figure 1에 이들의 화학적 구조를 나타내었다. 이와 함께 Asiga 사의 상업용 SLA 3-D 프린팅 수지인 PlasGray를 본 연구의 HDDA 대신 함께 사용하였다.

**Siloxane 첨가 아크릴 제조.** D<sub>4</sub>와 D<sub>4</sub><sup>vinyl</sup> 그리고 VPDMS를 HDDA에 1-7 wt% 첨가하고 광 경화 반응을 위해 광 개시제로 1-hydroxyethyl cyclohexyl phenyl ketone(Irgacure® 184, Ciba)를 1 wt% 첨가하여 UV 차단 조건 하에 Hwashin Tech 사 sonicator로 20분간 초음파 교반하여 SLA 3-D 프린팅용 아크릴 소재를 제조하였으며 제조된 재료는 밀봉된 상

태로 25 °C 암실에 보관하였다.

**충격강도 시편 제조 및 실험.** 제조된 SLA 3-D 프린팅 아크릴 소재의 충격강도를 확인하기 위하여 Dow Corning사의 SYLGARD® 184 제품을 이용하여 충격강도 시편용 틀을 규격이 ASTM D 0256-05에 따라 가로, 세로 각각 12.6 mm, 길이 62 mm에 0.2 mm의 notch를 갖도록 제작하였다. 시편용 틀에 제조된 재료를 붓고 DaeHo사의 CURE ZONE 2UV를 이용하여 UV-A 영역 파장의 80 mW/cm<sup>2</sup>의 광도로 1분 동안 조사시켰다.

상업용 SLA 3-D 프린팅 소재에 siloxane을 첨가한 재료의 충격강도를 측정하기 위하여 Rhinoceros 4.0 3-D CAD 프로그램을 이용하여 ASTM D 0256-05 규격에 맞는 충격강도 시편을 디자인하여 이를 Asiga(Model PICO II) SLA 3-D 프린터를 이용하여 제조하였다.

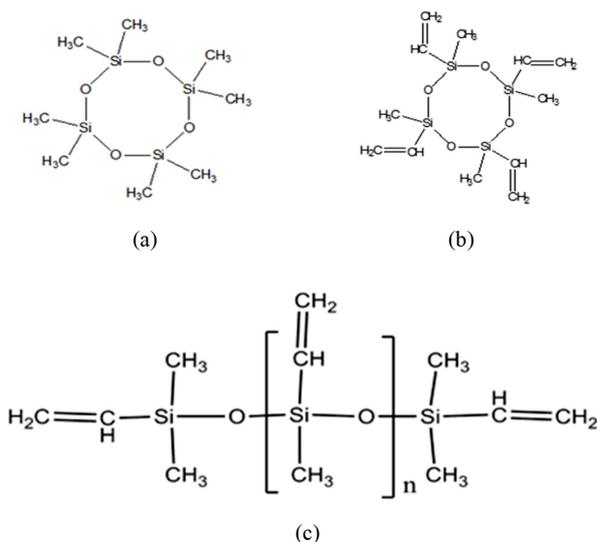
언어진 시편은 대영사 Izod 충격강도 시험 장치를 이용하여 notched Izod 충격강도 실험을 상온에서 진행하였다. 이때 초기 각도(120°)와 손실 에너지(111.1°, 0.041 J)를 통해 흡수 에너지(W)를 구한 뒤 시편의 단면적(158.76 mm<sup>2</sup>)으로 나누어 충격강도를 구하였다. 충격강도 시편은 7-13개로 하였으며 최대값과 최소값을 제외하고 평균값으로 충격강도를 나타내었다.

**광경화 거동 측정.** UV 조사에 따른 3-D 프린팅 소재의 광경화 특성을 확인하기 위하여 TA사의 UV curing accessory가 장착된 UV 시차주사 열분석장치(Q2000; Photo-DSC)를 이용하여 상온에서 UV 조사에 따른 엔탈피(enthalpy) 변화를 측정하였다. 이때 UV 파장 범위는 Asiga 3-D 프린터가 사용하고 있는 UV 파장 범위인 385~405 nm의 파장 영역과 유사한 300~500 nm 파장을 사용하였다.

## 결과 및 토론

Figure 2에 HDDA에 D<sub>4</sub>와 D<sub>4</sub><sup>vinyl</sup> 그리고 VPDMS를 첨가한 시료를 광경화시켜 제조한 시편의 충격강도 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 비닐기가 들어 있지 않는 D<sub>4</sub>를 첨가하는 경우, 함량이 증가될수록 충격강도가 감소함을 알 수 있다. 이와는 달리 비닐기가 있는 D<sub>4</sub><sup>vinyl</sup> 그리고 VPDMS를 첨가하면 충격강도가 증가함을 알 수 있으며 D<sub>4</sub><sup>vinyl</sup>는 5 wt%에서 VPDMS는 1 wt%에서 최대 충격강도를 가짐을 확인할 수 있다. 이러한 충격강도의 증가는 siloxane에 함유되어 있는 비닐의 이중결합이 UV 조사에 의한 광 개시제로부터 활성화된 라디칼에 의하여 활성화되어 아크릴레이트에 활성화된 라디칼과 광 경화 반응이 진행되어 경직된 아크릴레이트에 고무적 성질의 D<sub>4</sub><sup>vinyl</sup> 혹은 VPDMS가 분산되어 있는 rubber toughened 구조가 형성됨에 기인된다.

형성된 고무적 성질을 가진 siloxane 도메인은 충격이 가해지는 경우 충격을 흡수하는 역할을 하여 충격강도가 감소하



**Figure 1.** Chemical structures of used materials: (a) D<sub>4</sub>; (b) D<sub>4</sub><sup>vinyl</sup>; (c) VPDMS.

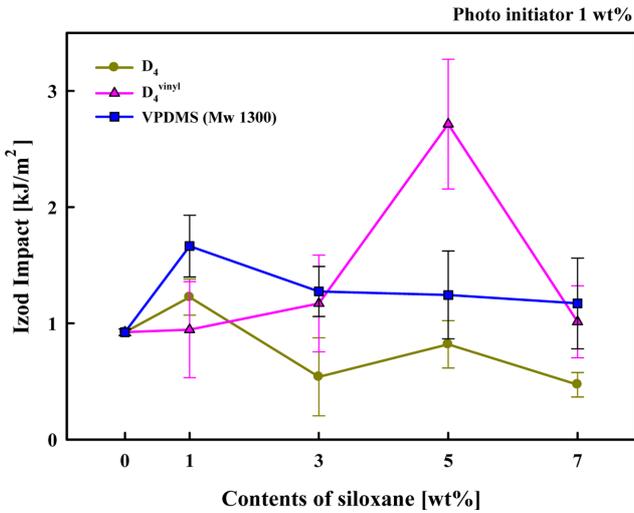


Figure 2. Impact strength of acrylate with siloxane.

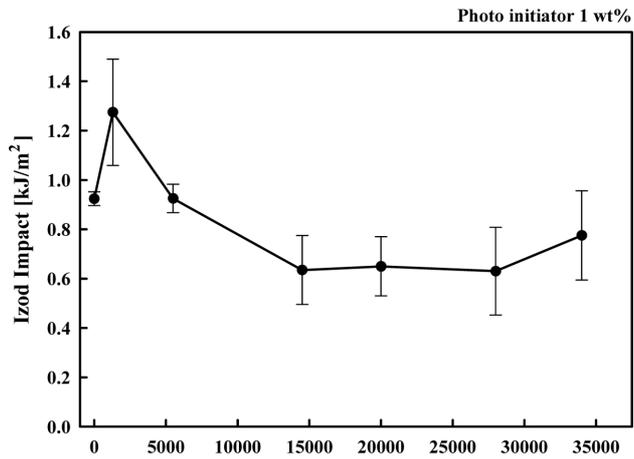


Figure 3. Effect of molecular weight of VPDMS on impact strength.

는 반면, 지나친 siloxane의 첨가는 아크릴과 siloxane 계면을 증가시켜 충격이 가해질 경우 파단이 시작되는 요인으로 작용하여 그림에서 보는 바와 같이 충격강도가 감소됨을 알 수 있다. 상대적으로 도메인 사이즈가 클 것으로 예상되는 VPDMS는 적은 양(1 wt%) 이상에서 이러한 현상이 일어나는 반면 도메인 사이즈가 작은 D<sub>4</sub><sup>vinyl</sup>의 경우 5 wt%까지 첨가하여도 충격강도 감소가 일어나지 않음을 알 수 있다. Figure 3에 VPDMS의 분자량이 충격강도에 미치는 영향을 나타내기 위하여 D<sub>4</sub><sup>vinyl</sup>의 첨가와 유사한 충격강도를 갖는 조건인 VPDMS 3 wt%를 첨가하여 그 영향을 살펴보았다. 그림에서 보는 바와 같이 단량체가 4개로 구성된 분자량 1300 정도까지는 충격강도가 증가되나 더 큰 분자량의 경우 오히려 충격강도가 감소됨을 알 수 있다. 이는 분자량 증가에 따른 광 가교 결합 증가보다는 아크릴레이트 매트릭스에 존재하는 VPDMS의 도메인의 크기 혹은 함량의 증가가 충격에 의하

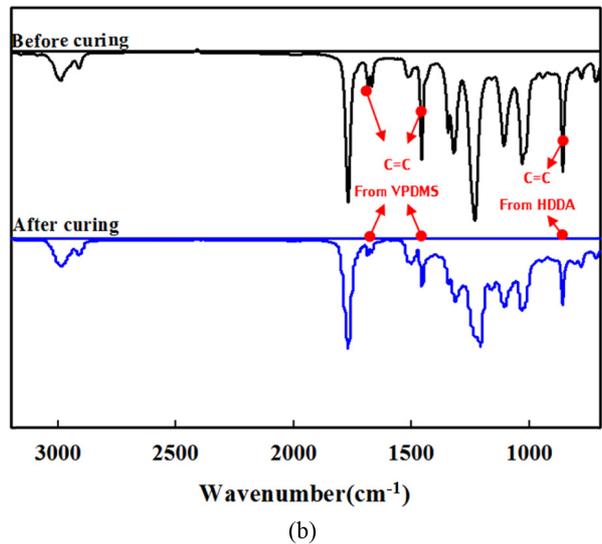
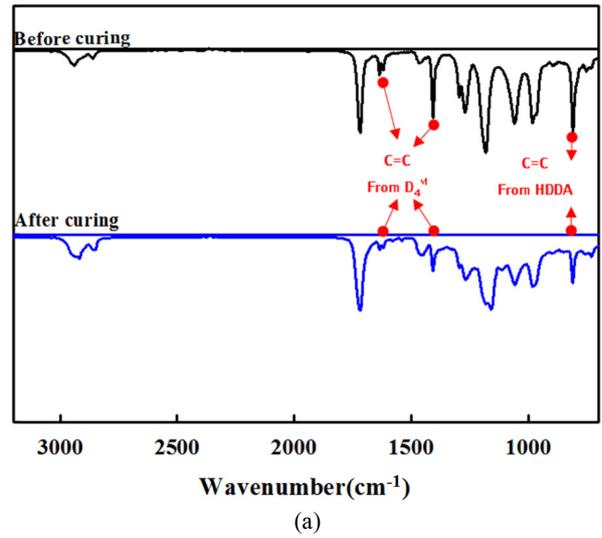


Figure 4. FTIR spectra of (a) acrylate with D<sub>4</sub><sup>vinyl</sup>; (b) acrylate with VPDMS.

여 진행되는 파단을 차단하는 역할보다 이들 계면에서 발생되는 파단 증가에 기인되는 것으로 생각된다.

Figure 4에 HDDA에 D<sub>4</sub><sup>vinyl</sup>와 VPDMS를 첨가한 시료의 UV 조사 전 후의 FTIR spectrum를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 UV 조사 전, 두 경우 모두 1615-1590 cm<sup>-1</sup>에서 D<sub>4</sub><sup>vinyl</sup>와 VPDMS 비닐기의 C=C 이중결합 피크와 600 cm<sup>-1</sup>에서 아크릴레이트 C=C 이중결합에 기인하는 피크를 확인할 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 UV 조사 후 두 피크 모두 감소됨을 알 수 있어 아크릴레이트와 siloxane 상호간의 광경화 결합이 일어남을 알 수 있다. UV 조사에 의하여 siloxane과 아크릴레이트가 앞에서 언급한 rubber toughened 구조를 이루며 계면이 광경화에 의하여 결합된 상태의 형태적 구조를 가짐을 확인할 수 있어 이러한 결과가 충격강도

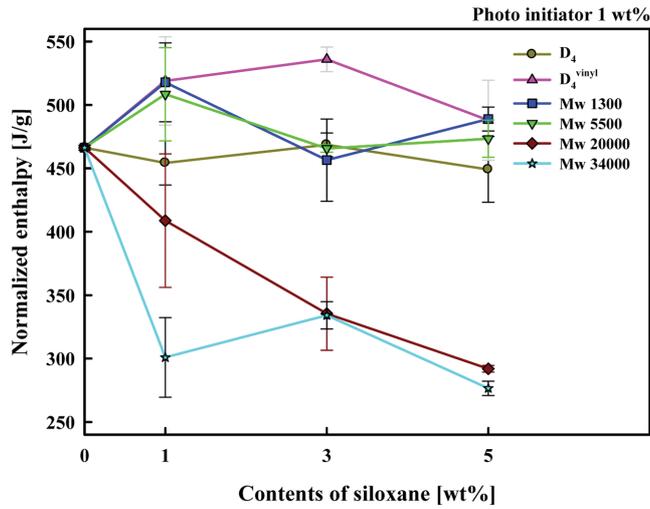


Figure 5. Photo crosslinking enthalpy of acrylate with siloxane.

증가로 나타남을 확인할 수 있다.

Figure 5에 HDDA에 D<sub>4</sub>, D<sub>4</sub><sup>vinyl</sup>와 분자량이 다른 VPDMS를 첨가에 따른 광 경화 엔탈피의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 D<sub>4</sub><sup>vinyl</sup>과 분자량이 1300과 5500인 VPDMS siloxane을 첨가했을 경우만 HDDA와 비교하여 광 경화 엔탈피가 줄어들지 않음을 확인할 수 있다. 이론적으로 아크릴레이트 대신 반응기가 아크릴레이트에 비하여 상대적으로 적은 siloxane을 첨가하면 광경화 엔탈피가 줄어들어야 한다. 하지만, 분자량 1300과 5500의 경우 엔탈피 감소가 일어나지 않는 것으로 보아 siloxane의 비닐기와 아크릴레이트의 광경화 반응이 일어나고 있음을 의미한다. 그 결과, 충격강도는 증가하게 된다. 하지만, siloxane의 분자량 및 함량이 증가하는 경우 앞에서 언급된 바와 같이 도메인 사이즈 증가에 따라 siloxane과 매트릭스인 아크릴레이트의 반응기간의 접촉이 최소화된다. 이에 따라 광경화 반응이 감소되어 계면간의 접착력의 감소에 의하여 충격 시 파단 요인으로 작용할 수 있어 충격강도가 오히려 감소함을 알 수 있다. 이러한 결과를 바탕으로 아크릴레이트의 충격강도 증가를 위하여 siloxane을 첨가하는 경우, 이들의 분자량과 함량을 적절히 조절해야 함을 알 수 있다.

Figure 6에 상업용 SLA 3-D 프린팅 소재에 D<sub>4</sub>, D<sub>4</sub><sup>vinyl</sup>과 분자량이 1300인 VPDMS를 1 wt%를 첨가에 따른 충격강도의 변화를 나타내었다. HDDA와 유사하게 광경화 반응기가 없는 D<sub>4</sub>의 경우 충격강도가 감소하나 D<sub>4</sub><sup>vinyl</sup>와 분자량이 1300인 PDMS를 첨가하면 20-50%의 충격강도가 증가함을 확인할 수 있으며 이러한 결과는 앞에서 언급된 바와 같이 아크릴레이트와 siloxane의 상호 광경화에 의한 rubber toughened 형태에 기인됨으로 해석할 수 있다. Figure 7에 이들의 광경화 엔탈피의 변화를 확인한 결과, D<sub>4</sub>의 경우 상호 광경화 반응이 일어나지 않는 반면 D<sub>4</sub><sup>vinyl</sup>와 VPDMS는 광경화 반응이

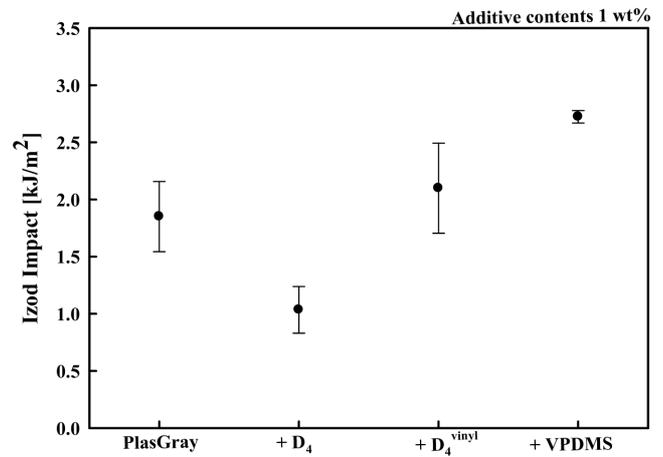


Figure 6. Impact strength of commercial SLA 3-D printing material with siloxane.

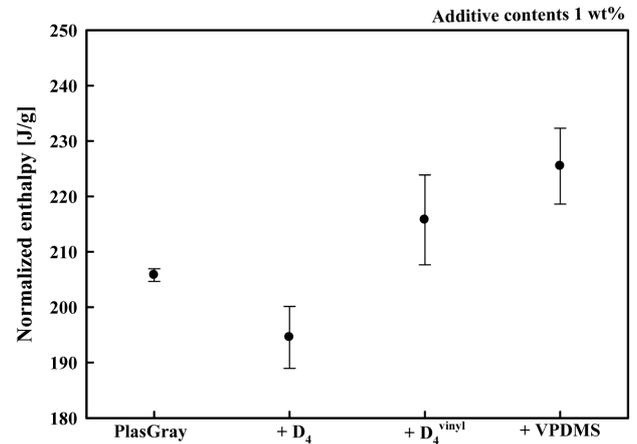


Figure 7. Photo crosslinking enthalpy of commercial SLA 3-D printing material with siloxane.

일어나고 있음을 다시 한번 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 본 연구에서 사용한 siloxane을 SLA 3-D 프린팅 아크릴레이트 소재에 충격강도 증가를 위한 첨가제로 사용할 수 있음을 확인하였다.

## 결론

본 연구는 SLA 3-D 프린팅 소재로 사용되는 아크릴레이트에 비닐기를 갖는 siloxane을 첨가하여 이들의 충격강도의 변화를 확인하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 아크릴레이트에 비닐기를 갖는 siloxane 첨가하면 충격강도가 증가함을 확인할 수 있었다. 이때 환형을 갖는 D<sub>4</sub><sup>vinyl</sup>이 선형인 VPDMS 비하여 충격강도 증가에 효과적이며 이때 VPDMS의 분자량은 최소화해야 함을 알 수 있었다.
2. FTIR spectrum과 photo DSC에 의한 광경화 엔탈피 변

화를 측정된 결과, UV 조사에 의하여 아크릴레이트와 siloxane 비닐기 상호간의 광경화 반응에 의한 결합이 있는 rubber toughened 구조가 형성됨을 알 수 있었다.

3. Siloxane의 지나친 첨가는 매트릭스인 아크릴레이트에서의 도메인 사이즈 증가를 초래하여 충격 시 파단이 일어날 수 있는 계면이 증가하며 아울러 광 경화 감소를 초래하여 충격강도가 감소됨을 확인할 수 있었다.

4. 비닐이 함유된 siloxane을 상업용 SLA 3-D 프린팅 소재에 적용해 본 결과, 유사한 충격강도 증가를 확인하여 비닐을 함유한 siloxane이 SLA 3-D 프린팅 소재의 충격강도 증가를 위한 첨가제로 사용가능함을 확인하였다.

**감사의 글:** 본 연구는 경기도가 지원한 경기도 지역협력연구센터(GRRC) 사업(과제명: 유연소재 정밀성형용 기능성 미세복합소재 개발(GRRC 단국 2016-B02)복합기능 고분자 필름 개발(GRRC 단국 2017-B01)의 지원으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

1. H. W. Park, , **10**, 36 (2014).
2. Y. S. Jeong, S. H. Lee, and S. M. Choi, *Korean Soc. Precis. Eng.*, **5**, 995 (2015).
3. H. J. Kwang, H. S. Jang, Y. M. Ha, and S. H. Lee, *J. Korean Soc. Precis. Eng.*, **32**, 10 (2015).
4. V. K. Varadan, X. Jiang, and V. V. Varadan, *Microstereolithography and other fabrication techniques for 3D MEMS*, John Wiley and Sons, New York, 2001.
5. C. Nason, T. Roper, C. Hoyle, and J. A. Pojman, *Macromolecules*, **38**, 5506 (2005).
6. D. W. Hutmacher, M. Sittinger, and M. V. Risbud, *Trends Biotechnol.*, **22**, 7 (2004).
7. 3-D Printers - PICO 2 & PlasGray brochure, *ASIGA* (2016).
8. I. B. Kim, B. J. Song, and M. C. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **17**, 1 (2006).
9. C. G. Roffey, *Photogeneration of Reactive Species for UV curing*, John Wiley and Sons, New York, 1997.
10. A. F. Jacobine, *Radiation curing in polymer science and technology*, J. P. Fouassier and J. F. Rabek, Editors, Elsevier, New York, vol **3**, pp. 219 (1993).
11. H. Lee and I. J. Chin, *Macromol. Res.*, **24**, 515 (2016).
12. C. Choochottiros, *Macromol. Res.*, **24**, 838 (2016).
13. P. Eskandari, M. M. Mazidi, and M. K. R. Aghjeh, *Macromol. Res.*, **24**, 14 (2016).
14. B. Yang, L. Hu, R. Xia, F. Chen, S. C. Zhao, Y. L. Deng, M. Cao, J. S. Qian, and P. Chen, *Macromol. Res.*, **24**, 74 (2016).
15. D. Feldman, D. Banu, and A. Blaga, *Polymer*, **25**, 1603 (1984).
16. R. N. Santra, R. Sanjoy, A. K. Bhowmick, and G. B. Nando, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 1352 (1993).
17. H. S. Park, I. M. Yang, J. P. Wu, M. S. Kim, H. S. Hahm, and S. K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 1614 (2001).
18. B. C. Lee and D. W. Kang, *Polym. Korea*, **28**, 143 (2004).