



FDM 3D Printing of Environmental Friendly and High Strength Bio-based PC Filaments for Baby Toys

Seong Je Park^{***}, Ji Eun Lee^{***}, Jean Ho Park^{*}, Min-Young Lyu^{**}, Keun Park^{**},
Myung Sool Koo^{***}, Sun Chul Jin^{***}, Ki Yong Kim^{***}, and Yong Son^{*,†}

^{*}Micro/Nano Scale Manufacturing R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology,
143 Hanggaulro, Sangnok-gu, Gyeonggi-do 15588, South Korea

^{**}Department of Mechanical System Design Engineering, Seoul National University of Science and Technology,
232 Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 01811, South Korea

^{***}Chemical Research Center, Samyang Co., Hwoam-dong, Yuseong-gu, Daejeon 34055, South Korea

(Received April 18, 2017, Revised April 27, 2017, Accepted May 8, 2017)

Abstract: Due to the depletion of fossil oil and the increasing oil price, bio-plastic is currently topical. Bio-based plastics are synthesized from plant resources, unlike conventional petroleum-based counterparts. Therefore, the former minimizes global warming and reduces carbon dioxide emission. Fossil polycarbonate (PC) has good mechanical and optical properties, but its synthesis requires bisphenol-A and phosgene gas, which are toxic to humans. To address these problems, the fused deposition 3D printing process (hereafter, FDM) is studied using environmentally-friendly and high-strength bio-based PC. A comparison of the environmental impact and tensile strength of fossil PC versus bio-based PC is presented herein, demonstrating that bio-based PC is more environmentally-friendly with higher tensile strength than fossil PC. The advantages of bio-based PC are applied in the FDM process for the fabrication of environmentally-friendly baby toys.

Keywords: bio-based PC, isosorbide, fused deposition modeling (FDM), 3D printing, baby toys, Environmental friendliness

Introduction

현재 플라스틱의 생산량은 철강의 생산량 보다 많으며 고분자 시대라 불릴 만큼 우리 주변에서 흔히 플라스틱 제품을 볼 수 있다.^{1,2} 그러나 석유 산업 기반의 플라스틱 사용으로 현재 지구상의 심각한 환경 오염 및 석유자원 고갈의 문제가 야기되고 있다. 따라서 최근 이를 해결하기 위한 바이오 플라스틱(bio-plastic) 개발에 관한 연구가 크게 각광받고 있다.^{3,4} 바이오 플라스틱을 대표하는 플라스틱으로는 자연에서 분해될 수 있는 생 분해성 플라스틱과 식물에서 원료를 추출한 식물 기반 플라스틱 등이 있다.⁵

폴리카보네이트(Polycarbonate, PC)는 석유에서 추출한 비스페놀 A(Bisphenol-A, BPA)와 포스젠 가스(Phosgene gas)로 합성되며 fossil PC 혹은 bisphenol-A PC라 불린다. PC는 기계적 물성 및 광학적 물성이 매우 뛰어나 자동차 부품, 렌즈 그리고 방탄 헬멧 등과 같이 산업전반에서 많이 사용되고 있다.^{6,7} 하지만 비스페놀 A와 포스젠 가스는 인체에 매우 유해하기 때문에 영유아 용품 등 친환경성이 요구되는 제품에는

사용이 제한된다.⁸⁻¹⁰ 이와 같은 문제로 최근 일본의 Mitsubishi chemical사는 옥수수 전분에서 isosorbide를 추출하여 인체에 무해한 친환경 bio-based PC를 개발하였다.¹¹

이를 활용하여 본 연구에서는 기존 유해 성분이 검출되던 기존 PC필라멘트를 bio-based PC 필라멘트로 대체하고 그에 맞는 FDM 3D 프린팅 공정을 개발함으로써 친환경 제품 및 부품 제작으로 활용할 수 있도록 하였다.

3D 프린팅 공정은 절삭 가공에 비하여 버려지는 재료의 양이 매우 적고 형상 제작의 한계가 없다는 큰 장점으로 현재 활발히 연구되고 있는 플라스틱 가공 방법이다.¹² 대표적으로 FDM 방식 3D 프린팅은 Figure 1과 같이 필라멘트 상태의 소재를 모터로 히팅 블록에 공급하고 높은 열로 용융시켜 노즐을 통해 압출하여 베드 위에서 한 층씩 적층하는 방식이다.¹³⁻¹⁵ 일반적으로 FDM 방식 3D 프린팅에서 사용되는 재료는 PLA (Poly Lactic Acid), ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene), PA (Poly Amide) 그리고 PC (Poly Carbonate) 등이 있다. PLA의 경우 식물 기반 친환경 바이오 플라스틱이며 변형이 거의 없어 FDM 방식 3D 프린팅 재료로 가장 많이 활용된다. ABS의 경우 Acrylonitrile, Butadiene 그리고 Styrene의 합성 비율에 따라 매우 다양한 물성의 구현이 가능하다.¹⁵ 따라서 사용

[†]Corresponding author E-mail: sonyong@kitech.re.kr

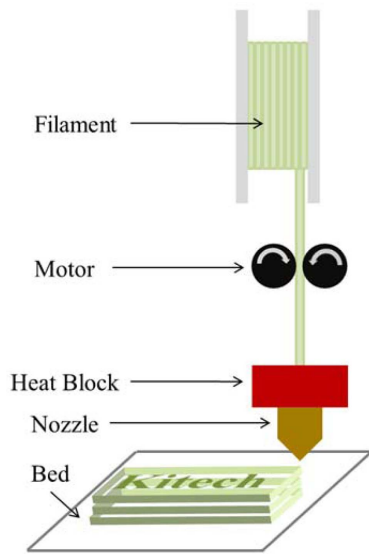


Figure 1. Schematic of FDM type 3D Printer.

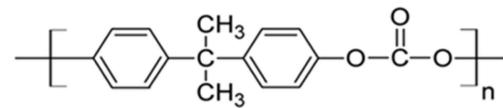
하고자 하는 용도에 맞게 재료를 선택할 수 있는 폭이 넓다. PA와 PC는 엔지니어링 플라스틱으로 높은 기계적 물성을 나타내기 때문에 보편적인 FDM 방식 3D 프린팅에서 가장 높은 기계적 물성을 구현할 수 있는 재료이다. 이와 같이 다양한 재료를 바탕으로 3D 프린팅을 통한 제품 제작은 재료가 갖는 장점과 3D 프린팅 가공 방법의 장점을 모두 표현 할 수 있기 때문에 3D 프린팅을 활용한 재료의 어플리케이션에 대한 연구가 반드시 필요하다.

본 연구에서는 bio-based PC로 필라멘트를 제작하고 FDM 3D 프린팅을 이용하여 친환경성 유아용 장난감을 제작하였다. Fossil PC와 bio-based PC의 친환경성을 정량적으로 비교 분석하여 bio-based PC의 친환경성을 증명하였으며, FDM 방식 3D 프린팅으로 제작한 시편의 인장강도를 측정하여 bio-based PC의 우수한 기계적 물성을 확인하였다. 이러한 bio-based PC의 친환경성 및 우수한 강도 물성의 장점을 바탕으로 FDM 방식 3D 프린팅 공정의 활용성을 확대하고자 한다.

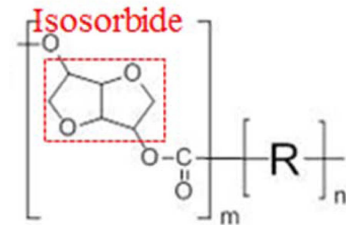
Experimental

1. 실험 재료

본 연구에서 사용한 상용 fossil PC는 PC-10(Stratasys)이며 bio-based PC는 DURABIO D7340IR (Mitsubishi Chemical)을 활용하여 필라멘트로 제작하여 사용하였다. Figure 2(a), (b)에는 fossil PC와 bio-based PC의 분자 구조를 도시하였다. Figure 2(a)와 같이 기존 fossil PC의 경우 비스페놀 A와 포스젠 가스로 합성되어 유해물질이 발생할 수 있다. 하지만 Figure 2(b)의 bio-based PC는 옥수수 전분에서 추출한 isosorbide 구조를 포함하고 있어 유해성분이 없다. 또한 isosorbide는 지방



(a) fossil PC



(b) Bio-based PC

Figure 2. Molecular structure of (a) fossil PC and (b) bio-based PC.

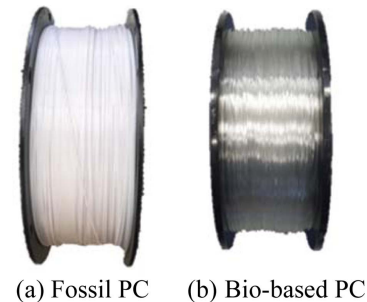


Figure 3. Photos for filament of (a) fossil PC and (b) bio-based PC.

족 고분자로 이루어져 있으며 강성이 매우 뛰어난 특성을 지니고 있다. 따라서 본 연구에서는 위와 같은 bio-based PC 원 재료를 FDM 방식 3D 프린팅에 적용하기 위하여 지름 1.75 mm의 필라멘트로 제작하였다. Figure 3와 같이 상용 fossil PC와 개발된 bio-based PC의 필라멘트를 나타내었다.

2. 실험장비

본 연구에서 사용한 FDM 방식 3D 프린터는 한국생산기술

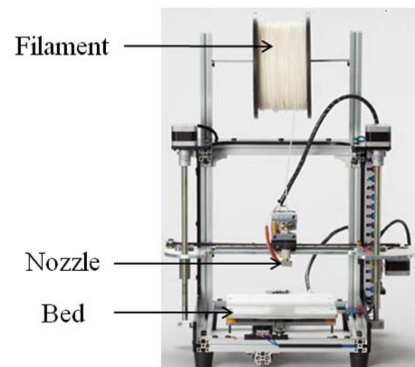


Figure 4. FDM 3D printer developed by KITECH.

연구원에서 자체 제작한 프린터를 사용하였으며 Figure 4에 도시하였다. 최대 사용 가능한 노즐 온도는 270°C이며 베드 온도는 120°C이므로 엔지니어링 플라스틱의 출력이 가능하다.

FDM 방식 3D 프린팅으로 제작한 시편의 인장강도 측정을 위해 EZ20(Instrument)의 인장시험기를 사용하였다.

3. 실험 방법

Fossil PC와 bio-based PC의 친환경성을 파악하기 위하여 가장 많이 사용 되고 있는 상용 fossil PC인 PC-10과 bio-based PC인 DURABIO D7340IR을 ASTM D6866-12 Method B의 규격에 의거하여 친환경성을 비교하였다.

또한, Bio-based PC의 우수한 기계적 물성을 증명하기 위하여 FDM 방식 3D 프린팅으로 인장시편을 제작하였고 규격은 ASTM D638 type 1을 사용하였다. 인장시편 제작 조건은 Table 1에 도시하였으며 Figure 5와 같이 2가지 toolpath로 시편을 제작하였다. Figure 5(a)와 같이 longitudinal은 원소재와 가장 비슷한 강도를 나타내며 FDM 방식 3D 프린팅에서 가장 높은 강도를 보이는 방향이다. FDM 방식 3D 프린팅의 특징은 한 층씩 적층하는 방식이므로 소재 간 접착력에 의해 강도가 좌우 된다. 따라서 Figure 5(b)와 같이 소재 간 접착의 연속 형태로 시편을 제작하였다. Toolpath G-code는 x, y, z축 좌표와 필라멘트 피딩량을 조절 하기 위하여 직접 코딩하였다. 인장 시험 시 사용한 인장 시험 속도는 5 mm/min으로 진행하였다.

Table 1. Experimental Conditions of FDM Type 3D Printing.

Item	Value
Nozzle temperature (°C)	270
Bed temperature (°C)	120
Layer height (mm)	0.2
Nozzle moving speed (mm/s)	80
Volume flow rate (mm ³ /s)	6.3812
Nozzle diameter	0.4

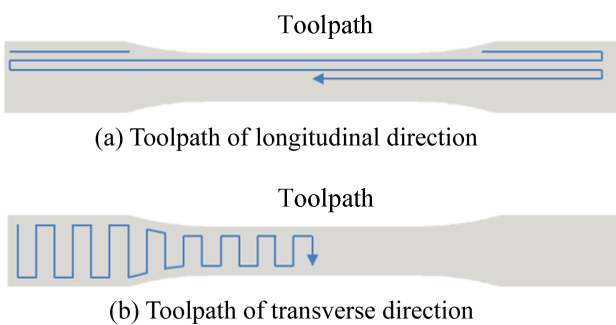


Figure 5. Generated toolpaths of tensile specimens for (a) longitudinal and (b) transverse directions.

Results and Discussion

1. 친환경성 평가

친환경 정도를 파악하기 위하여 BETA 연구소(U.S.A)에 친환경성 분석을 의뢰하여 플라스틱 소재 내의 바이오 물질 함량을 분석 하였다. 바이오 물질 함량을 분석할 수 있는 방법에는 용해 선별법과 탄소 동위원소 질량 분석법 등이 있다.¹⁶ 본 연구에서는 탄소 동위원소 질량 분석법을 이용하여 fossil PC와 bio-based PC의 친환경성을 비교 분석 하였다. 탄소 동위원소 질량 분석법은 플라스틱 소재의 총 탄소 함량 대비 식물 유래 탄소(Biomass carbon)의 함량으로 친환경성을 정량적으로 파악하는 방법이다.¹⁷ 친환경성 평가 결과를 Figure 6에 도시하였다. fossil PC의 경우 100% 석유 유래 탄소(Fossil carbon)가 검출 되었으며 bio-based PC의 경우 44%의 석유 유래 탄소와 56%의 식물 유래 탄소가 검출 되었다. 이를 통하여 bio-based PC의 친환경성이 fossil PC보다 월등히 높다는 것을 파악하였다.

2. 적층 시편의 인장강도

Fossil PC와 bio-based PC를 이용하여 Figure 5와 같이 longitudinal 방향과 transverse 방향으로 시편을 제작하고 인장시험을 진행하였다. Figure 7에는 longitudinal 시편의 응력-변형률 그래프를 도시하였으며 Figure 8에는 파단 시편을 도시하였다. Table 2에 longitudinal 방향의 탄성계수와 인장강도를 비교 하였으며 탄성계수와 인장강도 모두 Bio-based PC가 우수하였다.

Figure 9와 10에는 transverse 시편의 응력-변형률 그래프와 파단 시편을 각각 도시하였다. Table 3에 transverse 방향 시편의 탄성 계수와 인장강도를 도시하였으며 longitudinal 방향과 마찬가지로 탄성계수와 인장강도 모두 bio-based PC가 우

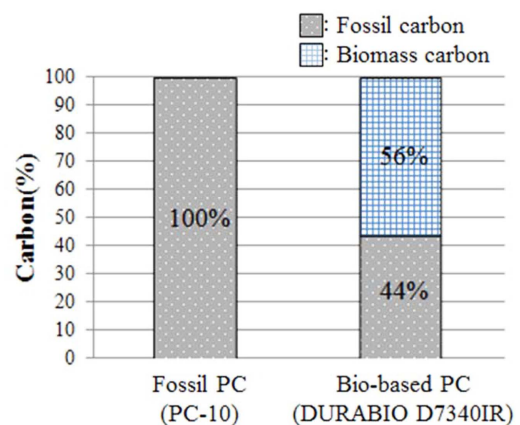


Figure 6. Comparison of biomass carbon about fossil PC and bio-based PC.

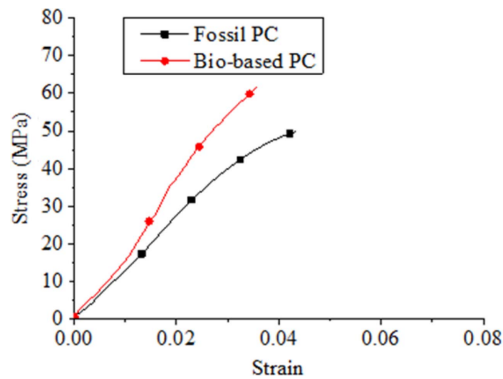


Figure 7. Stress-strain curve for longitudinal direction specimens.

Table 2. Experimental result for tensile strength of longitudinal direction.

Material	Young's Modulus (MPa)	Tensile Strength (MPa)
Fossil PC	1292.62	49.62
Bio-based PC	1733.44	61.15



(a) Fossil PC



(b) Bio-based PC

Figure 8. Fracture specimen for longitudinal direction. (a) Fossil PC and (b) Bio-based PC.

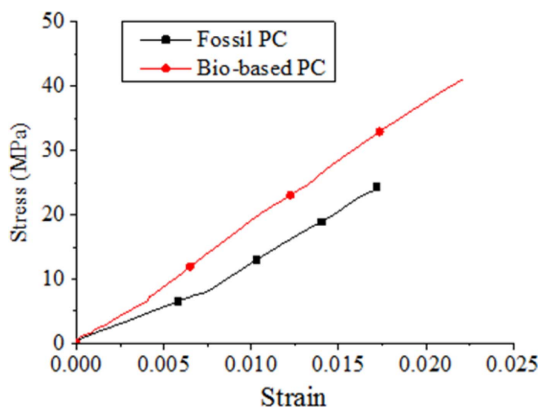


Figure 9. Stress-strain curve for transverse direction specimens.

수하였다.

Figure 11에는 fossil PC와 bio-based PC의 longitudinal과 transverse 시편의 최대 응력을 비교한 그래프를 도시하였다. Longitudinal 방향에서 bio-based PC는 fossil PC 대비 23.24%

Table 3. Experimental result for tensile strength of transverse direction.

Material	Young's Modulus (MPa)	Tensile Strength (MPa)
Fossil PC	1192.36	24.28
Bio-based PC	1646.19	40.78



(a) Fossil PC



(b) Bio-based PC

Figure 10. Fracture specimen for transverse direction. (a) Fossil PC and (b) Bio-based PC.

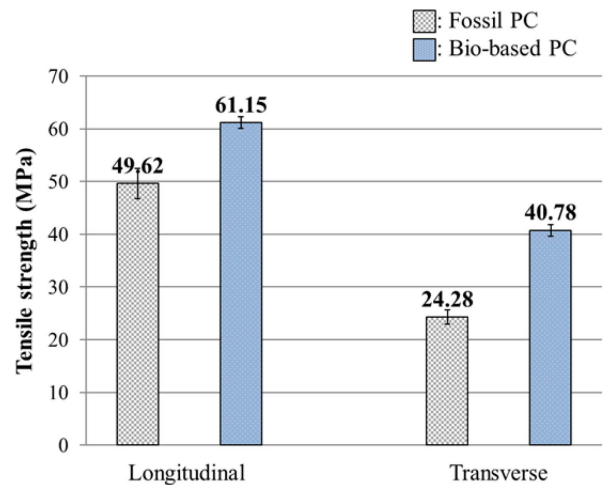


Figure 11. Experimental results of tensile test.

높은 인장강도를 보였다. 이는 Figure 2에서 볼 수 있듯이 bio-based PC는 뛰어난 강성을 나타내는 isosorbide를 포함하고 있기 때문이다.^{18,19} 따라서 longitudinal 방향에서 높은 인장강도를 보인 것으로 사료된다. Transverse 방향의 경우 bio-based PC는 fossil PC 대비 67.96% 높은 인장강도를 보였다. 이를 통하여 bio-based PC는 FDM 방식 3D 프린팅에서 소재 간 접착이 매우 유리하다고 판단되었다. 이 또한 분자 구조에서 찾을 수 있다. Isosorbide를 형성하고 있는 지방족 고분자는 fossil PC를 이루고 있는 방향족 고분자 보다 열적 특성이 낮기 때문이다.²⁰ Fossil PC 보다 열적 특성이 낮은 bio-based PC는 높은 노즐 온도로 인하여 road간 접합되는 neck radius가 증가되어 접촉 면적이 넓어졌다고 사료 된다.^{15,21,22} 이로 인하여 bio-based PC는 친환경 고강도 소재로 FDM 방식 3D 프린팅 공정에 매우 적합한 소재로 파악되었다.

3. 유아용 장난감 어플리케이션

Bio-based PC는 친환경 고강도 소재이며 FDM 방식 3D 프린팅에 매우 적합한 소재이다. 또한 FDM 방식 3D 프린팅은 형상의 제약이 없어 3차원 모델링 데이터를 바탕으로 단 시간에 제품의 제작이 가능하다.

따라서 본 연구에서는 FDM 방식 3D 프린팅을 이용하여 bio-based PC 소재로 형상에 따라 조립이 가능한 유아용 장난감을 제작하였다. Figure 12(a), (b), (c)와 같이 간단한 형상 인 세모, 네모, 동그라미 그리고 Figure 12(d)와 같이 복잡한 격자구조 알 형상을 제작하였다. Figure 13과 같이 블록 형상과 같은 기둥 형상에만 조립이 가능 하도록 설계함으로써 유아의 인지 능력 향상에 도움이 되도록 제작하였다. Figure 14에 전체 조립 형상을 도식하였다. 그림과 같이 장난감의 조립 및

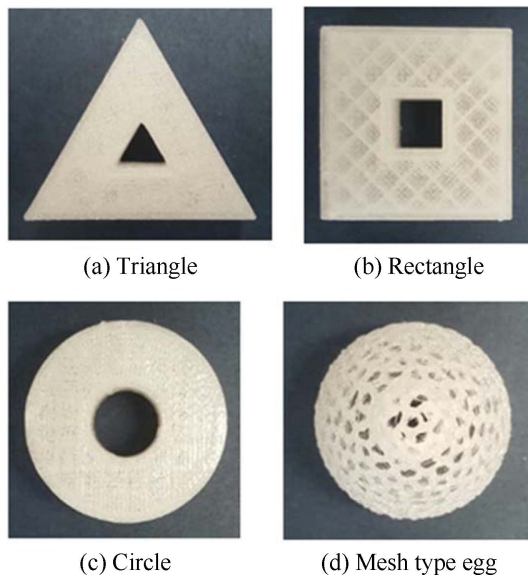


Figure 12. Block of baby toy using bio-based PC and FDM type 3D Printing. (a) Triangle, (b) Rectangle, (c) Circle and (d) Mesh type egg.

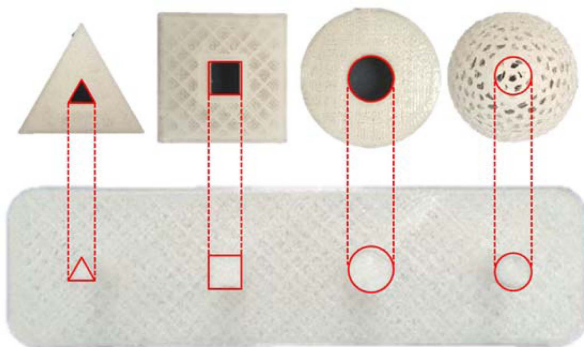


Figure 13. Pillar structure of baby toy using bio-based PC and FDM type 3D Printing.

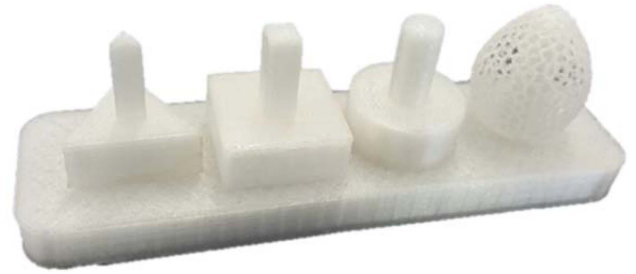


Figure 14. Overall assembly shape for baby toy.

분리가 용이하여 유아들이 사용함에 있어 불편함이 없도록 제작하였다.

Conclusion

본 연구에서는 새로이 개발된 bio-based PC의 활용성을 검토 하기 위하여 기존 상용화 된 fossil PC와 친환경성 및 인장강도를 비교 분석 하였다. Fossil PC는 0%의 친환경성을 보이는 반면 bio-based PC 56%의 친환경성을 보였다. 또한 FDM 방식 3D 프린팅을 이용하여 상용 fossil PC와 bio-based PC를 longitudinal과 transverse 방향으로 인장시편을 제작하고 인장시험을 진행하였다. Longitudinal, transverse 방향 모두 fossil PC보다 bio-based PC에서 우수한 인장 강도를 보였다. 이를 통하여 bio-based PC는 친환경 고강도 소재임을 증명하였다. 이러한 소재의 장점을 바탕으로 다양한 형상의 유아용 장난감을 제작하여 그 FDM 방식 3D 프린팅 공정의 다양한 활용성을 검토 하였다.

Acknowledgments

본 논문은 산업통상자원부 산업핵심기술개발 사업으로 지원된 연구결과입니다(10051680, 3D 프린팅용 친환경 고강도 고분자 소재개발).

References

1. M.-Y. Lyu and H. Y. Kim, "Introduction to polymer shaping processes and their principles", *Polymer Science and Technology*, **20**, 157 (2009).
2. D. H. Cho and H. J. Kim, "Naturally cyclable biocomposites", *Elastomers and Composites*, **44**, 13 (2009).
3. H. Storz and K.-D. Vorlop, "Bio-based plastics: Status, challenges and trends." *Landbauforschung Applied Agricultural and Forestry Research*, **63**, 321 (2013).
4. S. Khoramnejadian, J. J. Zavareh, and S. Khoramnejadian, "Bio-based plastic a way for reduce municipal solid waste",

- Procedia Engineering*, **21**, 489 (2011).
5. Y. K. Jung and S. Y. Lee, "Efficient production of polylactic acid and its copolymers by metabolically engineered *escherichia coli*", *Journal of Biotechnology*, **151**, 94 (2011).
 6. W. G. Kim, Y. W. Suh, D. M. Kim, and S. K. Yang, "Recent development of polycarbonate" *Polymer Science and Technology*, **8**, 391 (1997).
 7. S. L. Ma, Y. S. Kim, J. H. Lee, J. S. Kim, I. S. Kim, and J. C. Won, "Synthesis and property of colorless polyimide and its nanocomposite for plastic display substrate", *Polymer (Korea)*, **29**, 204 (2005).
 8. C. K. Kim, "Polycarbonate blends and their application", *Polymer Science and Technology*, **4**, 439 (1993).
 9. D. Y. Kwon, J. I. Kim, H. J. Kang, D. Y. Kim, J. H. Kim, B. Lee, and M. S. Kim, "Recent development to generate carbon dioxide-based cyclic carbonate and polycarbonate", *Clean Technology*, **17**, 201 (2011).
 10. M. R. Kim and H. C. Kim, "Analysis of adult behavior to decrease exposure to endocrine in dietary life", *Journal of the East Asian Society of Dietary Life*, **21**, 451 (2011).
 11. T. Setoyama, "The Contribution of catalysis for the realization of GSC in the twenty-first century", *Catalysis Surveys from Asia*, **18**, 183 (2014).
 12. S. H. Lee, "Prospect for 3D printing technology in medical, dental, and pediatric dental field", *Journal of The Korean academy of Pediatric Dentistry*, **43**, 93 (2016).
 13. ASTM F2792-12a: Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies
 14. S. Kumar and J.-P. Kruth, "Composites by rapid prototyping technology", *Material and Design*, **31**, 850 (2010).
 15. S. J. Park, J. H. Park, K. H. Lee, and M.-Y. Lyu, "Deposition strength of specimens manufactured using fused deposition modeling type 3D printer", *Polymer (Korea)*, **40**, 846 (2016).
 16. J.-G. Kang, J.-I. Son, J.-S. Min, M.-J. Jang, Y. H. Kwon, H.-N. Yoo, Y.-J. Ko, J.-H. Kwon, T.-W. Jeon, and S.-K. Shin, "Analyzing methods for biomass content in the solid/gas phase", *Journal of Korea Society of Waste Management*, **33**, 810 (2016).
 17. ASTM D6866-16 Method B: Standard Test Methods for Determining the Biobased content of Solid, Liquid and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis.
 18. S. A. Park, J. H. Choi, S. B. Ju, J. G. Jegal, K. M. Lee, S. Y. Hwang, D. Y. X. Oh, and J. Y. Park, "Copolycarbonates of bio-based rigid isosorbide and flexible 1,4-cyclohexanedi-methanol: Merits over bisphenol-A based polycarbonates", *Polymer*, **116**, 153 (2017).
 19. F. Fenouillot, A. Rousseau, G. Colomines, R. S.-Loup, and J.-P. Pascault, "Polymers from renewable 1,4:3,6-dianhydrohexitols (isosorbide, isomannide and isoidide): A review", *Progress in Polymer Science*, **35**, 578 (2010).
 20. B. Jarzabek, E. S. Balcerzak, T. Chamenko, D. Sek, J. Cisowski, and A. Volozhin, "Optical properties of new aliphatic-aromatic co-polyimides", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **299**, 1057 (2002).
 21. Q. Sun, G. M. Rizvi, C. T. Bellehumeur, and P. Gu, "Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments", *Rapid Prototyping Journal*, **14**, 72 (2008).
 22. S. J. Park, J. H. Park, M.-Y. Lyu, M. S. Koo, H. J. Rho, and S. H. Cho, "Comparison of bulk strength, weldline strength, and deposition strength of 3D printing-manufactured article in fossil PCs and bio-based PCs", *Polymer (Korea)*, **41**, 531 (2017).