(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0018259
(43) 공개일자 2024년02월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29C 64/314 (2017.01) *B29C 64/118* (2017.01)
B33Y 10/00 (2015.01) *B33Y 70/00* (2020.01)
C08G 18/66 (2006.01) *C08G 18/75* (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B29C 64/314 (2017.08)
B29C 64/118 (2021.08)
(21) 출원번호 10-2022-0096291
(22) 출원일자 2022년08월02일
심사청구일자 2022년08월02일

(71) 출원인
동아대학교 산학협력단
부산광역시 사하구 낙동대로550번길 37, 동아대학교 내 (하단동)
(72) 발명자
신은주
부산광역시 남구 전포대로20번길 15, 107동 1302호(문현동, 문현동삼성아파트)
이선희
부산광역시 해운대구 마린시티2로 38, 3동 3401호(우동, 해운대아이파크)
(74) 대리인
오위환, 나성곤, 정기택

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **천연물을 포함한 열가소성 폴리우레탄 3D 프린터용 필라멘트 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 3D 프린터용 TPU 필라멘트에 관한 것이다. 본 발명에 따른 TPU 필라멘트는 PO3G(Polytrimethylene ether glycol) 100 중량부, 이소시아네이트 200 내지 400 중량부, 사슬확장제 80 내지 120 중량부를 포함하고, PO3G와 사슬확장제 PDO는 옥수수로부터 발효된 천연물 유래 폴리올인 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따르면 천연물 함량이 높으면서도 Shore A 경도가 59 A 내지 86 A로서 고온의 3D 프린터로부터 압출되어도 자체적으로 형상 유지가 가능하여 플렉서블 3D 프린터용 필라멘트로 제공될 수 있다.

대 표 도 - 도2

Comp-79A의 모폴로지 분석

샘플 코드	직경 (μm)	굵기 (μm)	직물화상분석기 Cross section ×6.5	직물화상분석기 Cross section ×29.3	직물화상분석기 Lateral section ×6.5	직물화상분석기 Lateral section ×29.3	집속 이온 빔 전자주사현미경 Cross section ×50	집속 이온 빔 전자주사현미경 Cross section ×250	집속 이온 빔 전자주사현미경 Lateral section ×50	집속 이온 빔 전자주사현미경 Lateral section ×250
Comp-79-Raw	2.00 mm	2.00 mm								
Comp-79-190	368.0	360.4								
Comp-79-200	260.1	345.3								
Comp-79-210	393.9	359.4								
Comp-79-220	263.3	303.2								
Comp-79-230	212.6	273.0								

(52) CPC특허분류
B33Y 10/00 (2013.01)
B33Y 70/00 (2023.05)
C08G 18/4825 (2013.01)
C08G 18/6674 (2013.01)
C08G 18/751 (2013.01)
C08G 18/7671 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711159608
과제번호 2021R1A4A1022059
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원
연구과제명 4D 프린팅 메타구조체 기반 헬스케어 스마트 의류용 소프트 엑추에이터 연구실
기 여 율 1/1
과제수행기관명 동아대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

3D 프린터에 사용되는 TPU (열가소성 폴리우레탄; Thermoplastic polyurethane) 필라멘트로서,

PO3G(Polytrimethylene ether glycol) 100 중량부, 이소시아네이트 200 내지 400 중량부, 사슬확장제 80 내지 120 중량부를 포함하고,

천연물의 함량이 50 내지 75 wt%인 것을 특징으로 하는 3D 프린터용 TPU 필라멘트.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 PO3G는 옥수수로부터 발효된 천연물 유래 폴리디올인 것을 특징으로 하는 3D 프린터용 TPU 필라멘트.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

Shore A 경도가 59 A 내지 86 A인 것을 특징으로 하는 3D 프린터용 TPU 필라멘트.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 PO3G는 옥수수로부터 발효된 천연물 유래 폴리디올인 것을 특징으로 하는 3D 프린터용 TPU 필라멘트.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 이소시아네이트는 H_{12}MDI(Dicyclohexylmethane diisocyanate) 또는 MDI(4,4'-Diphenylmethane diisocyanate)인 것을 특징으로 하는 3D 프린터용 TPU 필라멘트.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 사슬확장제는 BDO(1,4-butanediol) 또는 PDO(1, 3-propanediol) 인 것을 특징으로 하는 3D 프린터용 TPU 필라멘트.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 PDO는 옥수수로부터 발효된 천연물 유래 사슬확장제인 것을 특징으로 하는 3D 프린터용 TPU 필라멘트.

청구항 8

PO3G(Polytrimethylene ether glycol) 100 중량부, 이소시아네이트 200 내지 400 중량부, 사슬확장제 80 내지 120 중량부를 온도 70 내지 100 ℃ 에서 5 내지 20분 동안 교반하고, 상기 PO3G는 옥수수로부터 발효된 천연물 유래 폴리디올이고, 천연물의 함량이 50 내지 75 wt%인 3D 프린터용 TPU 필라멘트의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

촉매 DBTDL(Dibutylindilaurate) 0.1 내지 0.2 중량부를 첨가하여 교반하는 것을 특징으로 하는 3D 프린터용 TPU 필라멘트의 제조방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 이소시아네이트는 HDI(Dicyclohexylmethane diisocyanate) 또는 MDI(4,4'-Diphenylmethane diisocyanate)이고, 상기 사슬확장제는 BDO(1,4-butanediol) 또는 PDO(1,3-propanediol) 인 것을 특징으로 하는 3D 프린터용 TPU 필라멘트의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 3D 프린터용 필라멘트에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 현재 3차원 형상 데이터를 기반으로 2차원 단면 데이터를 생성하여 소재를 적층하는 방식으로 물체를 제작하는 3D 프린팅 기술은 급속도로 발전하고 있으며, 다양한 산업에서 수요가 증가하고 있다. 주로 기업용 프로토 타입 제작 등에 제한적으로 사용되었던 3D프린터 시장이 최근에는 우주항공, 의료, 자동차, 기계, 건축, 완구, 패션 등 다양한 산업에서도 사용이 되고 있다.

[0003] 3D 프린팅 기술과 산업이 커짐에 따라 필라멘트 소재에 대한 시장 형성 또한 기대되고 있다. 특히 3D 프린팅 소재 중 최근 각광을 받고 있는 TPU (열가소성 폴리우레탄; Thermoplastic polyurethane) 소재의 필라멘트는 우수한 탄성 및 유연성, 충격 흡습성, 신체적합성 등 다양한 구조기능성을 가지고 있으며, 웨어러블 의료 기기, 인체 인공 삽입물 등 고부가가치 산업에서 다양한 활용이 기대되고 있다.

[0004] 이러한 탄성, 유연성을 가지고 있음에도 불구하고 깁스나 스마트 장갑처럼 인체 착용 가능한 웨어러블 소재나 또는 일정 환경 하에서 형상이 변형되는 4D 메타 구조체의 소재로서는 너무 소프트하여 그 적용에 한계가 있었다. 또한 3D 프린팅 출력물의 표면이 거칠고 잔사가 많아 후처리 작업 공정이 추가되어 제조 시간이 증가되고, 노즐 막힘이 자주 발생하고 이로 인한 3D 프린터 고장을 일으켜 수명을 단축시키는 문제점이 있다.

[0006] 한편 최근 환경에 대한 관심이 증가하면서 3D 필라멘트에도 자연에서 유래한 천연물을 사용하기 위한 많은 연구가 이루어지고 있다. 그러나 천연물은 불순물이 많아 가공 공정이 더욱 까다롭고 황변이나 기포가 발생하여 불량률이 높으며 강도나 신도, 경도와 같은 물성은 합성 재료에 비해 상대적으로 낮아 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 유연성 및 신축성이 우수할 뿐 아니라 출력 시 잔사가 많이 형성되지 않고 출력물의 표면이 유연한 플렉서블 3D 프린터 소재를 제공하는 데에 있다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 플렉서블 3D 프린터 소재로서 친환경 열가소성 폴리우레탄 을 제공하는 데에 있다.

[0010] 본 발명의 목적은 천연물 함량이 높으면서도 황변이나 기포 형성이 억제된 열가소성 폴리우레탄 필라멘트 및 이의 제조방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 PO3G(Polytrimethylene ether glycol) 100 중량부, 이소시아네이트 200 내지 400 중량부, 사슬확장제 80 내지 120 중량부를 포함하고, 상기 PO3G은 천연물 유래 폴리디올이고, 천연물의 함량이 50 내지 75 wt%인 것을 특징으로 하는 천연물을 포함한 열가소성 폴리우레탄 필라멘트를 제공한다.

[0012] 상기 PO3G은 옥수수로부터 발효된 천연물 유래 폴리디올이고, 상기 이소시아네이트는 H_{12}MDI(Dicyclohexylmethane diisocyanate) 또는 MDI(4,4'-Diphenylmethane diisocyanate)이고, 상기 사슬확장제는 BDO(1,4-butanediol) 또는 PDO(1, 3-propanediol)일 수 있다.

[0013] 또한 본 발명의 열가소성 폴리우레탄 필라멘트는 PO3G(Polytrimethylene ether glycol) 100 중량부, 이소시아네이트 200 내지 400 중량부, 사슬 확장제 80 내지 120 중량부를 온도 70 내지 100 ℃에서 5 내지 20분 동안 교반하여 단일 단계로 제조한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 TPU(열가소성 폴리우레탄) 필라멘트는 높은 천연물 함량에도 불구하고 기포나 황변이 일어나지 않고 Shore A 경도가 59 A 내지 86 A로서 고온의 3D 프린터로부터 압출되어도 자체적으로 형상 유지가 가능하여 3D 프린터용 필라멘트로 제공될 수 있다.

[0015] 본 발명에 따른 TPU 필라멘트의 제조방법은 폴리올에 해당하는 PO3G과 이소시아네이트 및 사슬 확장제를 동시에 투입하여 단일 단계로서 열가소성 폴리우레탄 합성이 가능하여 시간을 절감하고 절차의 번거로움을 간소화할 수 있다.

[0016] 본 발명에 따른 TPU 필라멘트로 출력한 3D 프린팅 구조체는 잔사가 많이 형성되지 않고 표면이 비교적 매끄러운 장점이 있으며, 이로 인해 잔사 제거 및 표면 가공 등 후처리 공정 시간을 단축 시킬 수 있는 효과가 있다.

[0017] 또한 본 발명에 따른 TPU 필라멘트로부터 다양한 경도의 TPU 필라멘트를 제조하여, TPU 필라멘트 경도에 따라 용융 온도를 조절함으로써 TPU 용융물이 3D 프린터에 대하여 최적의 점성을 갖게 되어 익스트루더 및 노즐의 막힘이 없고 3D 프린터 잔고장이 일어나지 않는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명에 따른 TPU 필라멘트의 합성 메커니즘을 나타난 모식도이다.

도 2 및 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 필라멘트의 용융 온도별 모폴로지를 분석한 표이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 필라멘트를 이용하여 출력한 3D 프린팅 구조체의 사진 및 출력 환경을 나타낸 표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 보다 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0020] 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양

한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0022] 본 발명은 천연물을 포함한 열가소성 폴리우레탄에 관한 것으로 3D 프린터에 사용되는 플렉서블 필라멘트 소재에 적용될 수 있다. 본 발명의 열가소성 폴리우레탄 필라멘트는 PO3G(Polytrimethylene ether glycol) 100 중량부, 이소시아네이트 200 내지 400 중량부, 사슬 확장제 80 내지 120 중량부를 포함하고, PO3G와 사슬확장제 PDO은 옥수수로부터 발효된 천연물 유래 폴리올인 것이 특징이다.

[0024] 본 발명의 TPU 필라멘트는 천연물의 함량이 50 내지 75 wt%로서 천연물의 비중이 높음에도 불구하고 Shore A 경도가 59 A 내지 86 A인 것이 특징이다. 일반적으로 열가소성 폴리우레탄(TPU) 내 천연물의 함량 높을수록 기포나 황변이 발생하고 낮은 경도로 인해 플렉서블 3D 필라멘트 소재에 적합하지 않다. 본 발명은 천연물의 함량이 50 내지 75 wt%로 일반 TPU 고분자에 비하여 높은 편임에도 불구하고 하드 세그먼트 함량이 32 내지 55 wt%로서 천연물을 사용하지 않은 일반 TPU 고분자와 유사한 범위에서 합성이 가능하다. 따라서 본 발명의 TPU 필라멘트는 천연물 함량이 높으면서도 경도가 높아 고온의 3D 프린터로부터 압출되어도 자체적으로 형상 유지가 가능하여 플렉서블 3D 프린터용 필라멘트로 제공될 수 있다.

[0026] 본 발명에서 이소시아네이트는 H_{12}MDI(Dicyclohexylmethane diisocyanate) 또는 MDI(4,4'-Diphenylmethane diisocyanate)일 수 있고, 사슬확장제는 BDO(1,4-butanediol) 또는 PDO(1, 3-propanediol)일 수 있다.

[0028] 본 발명에서 PO3G(Polytrimethylene ether glycol) 및 PDO(1, 3-propanediol)은 천연물 유래 폴리올로서 옥수수로부터 발효하여 제조된 것일 수 있다. 본 발명의 열가소성 폴리우레탄 필라멘트는 천연물의 함량이 50 내지 75 wt%인데 이는 폴리올인 PO3G로부터 유래하거나 사슬확장제 중 PDO로부터 유래한 것일 수 있다.

[0030] 본 발명의 필라멘트를 이루는 열가소성 폴리우레탄의 분자량은 25,000 내지 120,000 Mn (g/mol)일 수 있다. 이소시아네이트의 함량이 높을수록 분자량이 증가하는 경향이 있고, 사슬확장제로서 BDO를 사용하면 분자량을 최대로 높일 수 있다. 또한 이소시아네이트의 -NCO 함량이 증가할수록 하드 세그먼트 함량, 강도 및 초기 탄성율은 증가하는 반면 신도는 감소한다. 반대로 이소시아네이트의 -NCO 함량이 감소할수록 경도가 약하다. H_{12}MDI를 사용하여 필라멘트를 제조하는 경우 MDI 보다 강도 및 초기 탄성율은 감소하나 신도가 증가하여 인성(toughness)이 더 높은 필라멘트를 얻을 수 있다.

[0032] 본 발명의 필라멘트를 이루는 열가소성 폴리우레탄은 단일 단계로 제조될 수 있다. PO3G(Polytrimethylene ether glycol) 100 중량부, 이소시아네이트 200 내지 400 중량부, 사슬확장제 80 내지 120 중량부를 교반기에 동시에 투입하고 온도 70 내지 100 ℃에서 5 내지 20분 동안 교반함으로써 얻을 수 있다. 일반적으로 열가소성 폴리우레탄은 폴리올과 이소시아네이트를 2 시간 정도 교반하여 프리폴리머를 먼저 얻은 후, 중합도를 높이기 위하여 사슬확장제를 첨가하여 다시 2 내지 3 시간 동안 교반하여 제조하는 2단계 중합반응을 수행한다. 그러나 본 발명은 폴리올과 이소시아네이트를 먼저 반응시키는 것이 아닌 폴리올에 해당하는 PO3G, 이소시아네이트, 사슬확장제를 동시에 반응 시킨다. 프리폴리머 생성 단계가 없기 때문에 제조 시간을 단축 시킬 수 있다. 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 TPU 필라멘트를 이루는 열가소성 폴리우레탄에 대한 합성 메커니즘을 나타난 모식도이다. 도 1을 참조하여 살펴보면 도 1에 나타난 바와 같이, 이소시아네이트 내 2개의 -NCO 기가 PO3G 폴리디올과 사슬확장제와 반응하여 결합하기 때문인 것으로 파악된다.

[0034] 본 발명에서 PO3G, 이소시아네이트, 사슬확장제의 합성을 더욱 빠르게 하기 위하여 촉매로서 DBTDL(Dibutylindilaurate)를 사용할 수 있다. 촉매 DBTDL는 전체 열가소성 폴리우레탄 대비 0.05 내지 0.1 중량부일 수 있다.

[0037] **실시예. 열가소성 폴리우레탄(TPU) 필라멘트의 제조**

[0038] 본 발명에 따른 열가소성 폴리우레탄 필라멘트를 제조하였다. 표 1은 천연물 유래 PO3G(Polytrimethylene ether glycol), 이소시아네이트, 사슬확장제의 기능기에 따른 당량비와 각 함량을 나타내었고, 표 2는 각 실시예에 대한 천연물 함량, 하드세그먼트 함량, 분자량, 경도를 함께 나타내었다. (표 1에서 함량비는 PO3G : 이소시아네이트 : 사슬확장제 에 대한 것이다. 표 2에서 경도는 오차범위 ±3이다) PO3G 폴리올과 사슬 연장제를 폴리프로필렌 비커에 교반기를 사용하여 완전히 혼합한 다음 80° 로 준비하였다. 폴리올과 사슬연장제가 준비되면, 반응 혼합물에 디이소시아네이트 및 촉매를 첨가하고 실온에서 1~2분 동안 기계적으로 교반하였다. 합성이 진행함에 따라 합성물 내부 온도가 120 ℃ 로 증가하고 투명한 혼합액이 불투명해지면서 합성을 완료시켰다. 합성이 끝나면, 테플론 코팅된 팬에 붓고 상온에서 48시간 보관 후, 100 ° 의 진공오븐에서 24 시간 동안 후경화시킨 다음 분쇄기로 펠렛을 제조하였다. 이후 제조된 펠렛을 용융 압출시켜 필라멘트를 제조하였다.

표 1

[0039]

PO3G -이소시아네이트 -사슬확장제	실시예	당량비 [OH]/ [NCO]/[OH]	PO3G (g / ml)	이소시아네이트 (g / ml)	사슬확장제 (g / ml)	촉매 DBTDL (g / ml)
PO3G -H_{12}MDI -PDO	1	1:2:1	40.0 / 39.4	21.00 / 19.68	3.04 / 2.87	0.064 / 0.060
	2	1:2.5:1	40.0 / 39.4	26.24 / 24.61	3.04 / 2.87	0.069 / 0.065
	3	1:3:1	40.0 / 39.4	31.48 / 29.53	3.04 / 2.87	0.074 / 0.069
	4	1:3:2	40.0 / 39.4	31.48 / 29.53	6.08 / 5.74	0.077 / 0.072
	5	1:4:3	40.0 / 39.4	41.98 / 39.37	9.13 / 8.61	0.091 / 0.085
PO3G -MDI -PDO	6	1:2:1	40.0 / 39.4	20.02 / 16.27	3.04 / 2.87	0.063 / 0.059
	7	1:2.5:1	40.0 / 39.4	25.03 / 20.34	3.04 / 2.87	0.068 / 0.063
	8	1:3:1	40.0 / 39.4	30.03 / 24.40	3.04 / 2.87	0.073 / 0.068
PO3G -H_{12}MDI -BDO	9	1:2:1	40.0 / 39.4	20.99 / 19.69	3.60 / 3.53	0.064 / 0.060
	10	1:2.5:1	40.0 / 39.4	26.24 / 24.61	3.60 / 3.53	0.070 / 0.066
	11	1:3:1	40.0 / 39.4	31.48 / 29.53	3.60 / 3.53	0.075 / 0.070
PO3G -MDI -BDO	12	1:2:1	40.0 / 39.4	20.02 / 16.28	3.60 / 3.53	0.064 / 0.060
	13	1:2.5:1	40.0 / 39.4	25.03 / 20.35	3.60 / 3.53	0.069 / 0.064
	14	1:3:1	40.0 / 39.4	30.03 / 24.41	3.06 / 3.53	0.074 / 0.069

표 2

[0040]

실시예	천연물 함량 (wt%)	하드 세그먼트 HS (%)	분자량 M_n(g/mol)	경도 (Shore A)
1	68	36.4	26,796	59
2	63	41.0	28,664	78
3	59	45.1	31,802	84
4	60	47.3	31,555	68
5	54	54.9	26,796	78
6	72	32.6	27,115	71
7	68	37.0	33,655	73
8	63	40.8	32,996	79
9	63	36.9	37,723	70
10	59	41.5	40,375	79
11	55	45.5	112,117	85
12	67	33.3	57,476	76
13	62	37.6	60,829	77
14	59	41.4	-	86

[0041] 표 2에서 확인할 수 있듯이, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 TPU 필라멘트는 천연물 함량이 적게는 54 wt%, 많게는 72 wt%를 함유함에도 불구하고 하드 세그먼트의 비중이 적게는 32.6 wt%, 많게는 54.9 wt%인 것으로 나타났다. 또한 Shore A 경도가 59 A 내지 86 A로서 플렉서블 3D 필라멘트의 경도 조건에 충족하는 것을 확인할 수 있다. 이것으로부터 본 발명은 옥수수로부터 발효된 천연물 유래 폴리올을 고함량 사용함에도 불구하고 하드 세그먼트 비중이 높아 경도가 다양한 플렉서블 3D 프린터 필라멘트 소재로서 사용 가능하다는 것을 알 수 있다.

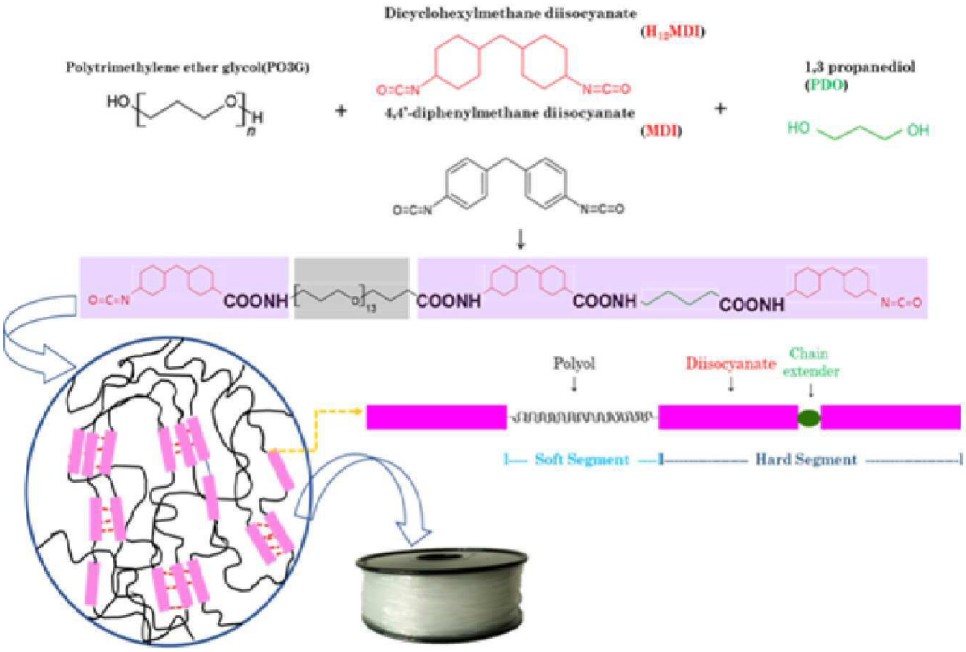
[0043] 도 2 및 3은 본 발명의 일 실시예(실시예 10, 11)에 따라 제조된 TPU 필라멘트의 용융 온도별 모폴로지를 분석한 표이다. 도 2에는 본 발명의 실시예 10에 따라 제조된 TPU 필라멘트의 용융 온도별 직경과 굵기, 사진을 나타내었고, 도 3은 본 발명의 실시예 11에 따라 제조된 TPU 필라멘트에 대하여 나타내었다. 도 2 및 3에 나타난 바와 같이, 200 ℃ 내외의 용융 온도에서도 끊김 없이 필라멘트의 형태가 유지되는 것을 확인할 수 있다. 이로부터 본 발명에 따른 TPU 필라멘트는 3D 프린터용 필라멘트로서 적합한 것을 알 수 있다.

[0045] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 필라멘트(실시예 2, 3, 10, 11)를 이용하여 출력한 3D 프린팅 구조체의 사진 및 출력 환경을 나타낸 표이다. 도 4를 참조하여 살펴보면, TPU 필라멘트의 경도가 73~80 Shore A이면 노즐의 출력온도가 200 ℃이고, TPU 필라멘트의 경도가 81~86 Shore A이면 노즐의 출력온도가 210 ℃로서 출력 시 잔사가 많이 형성되지 않고 구조체의 표면이 매끄러운 것을 확인할 수 있다. 이것으로부터 본 발명의 TPU 필라멘트는 옥수수로부터 발효된 천연물 유래 폴리올을 고함량 사용함에도 3D 프린터 필라멘트 소재로서 적합한 것을 알 수 있다. 또한 90 A 미만의 경도를 가짐에도 불구하고 200 ℃ 이상의 온도에서 용융 압출되어도 형상이 유지되는 것을 확인할 수 있다. 이것으로부터 세밀한 출력이 요구되는 4D 메타 구조체 출력에도 적합한 것을 알 수 있다.

[0047] 이상의 설명은 본 발명을 예시적으로 설명한 것이고, 명세서에 게시된 실시예는 본 발명의 기술사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이므로 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 기술사상을 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 그러므로 본 발명의 보호범위는 청구범위에 기재된 사항에 의해 해석되고, 그와 균등한 범위 내에 있는 기술적 사항도 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

도면1



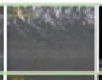
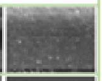
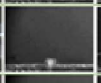
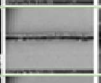
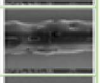
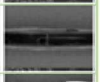
도면2

Comp-79A의 모폴로지 분석

샘플 코드	직경 (μm)	굵기 (μm)	적물화상분석기 Cross section × 6.5	적물화상분석기 Cross section × 29.3	적물화상분석기 Lateral section × 6.5	적물화상분석기 Lateral section × 29.3	집속 이온 빔 전자주사현미경 Cross section × 50	집속 이온 빔 전자주사현미경 Cross section × 250	집속 이온 빔 전자주사현미경 Lateral section × 50	집속 이온 빔 전자주사현미경 Lateral section × 250
Comp-79-Raw	2.00 mm	2.00 mm								
Comp-79-190	368.0	360.4								
Comp-79-200	260.1	345.3								
Comp-79-210	393.9	359.4								
Comp-79-220	263.3	303.2								
Comp-79-230	212.6	273.0								

도면3

Comp-85A의 모폴로지 분석

샘플 코드	직경 (μm)	굵기 (μm)	직물화상분석기				집속 이온 빔 전자주사현미경			
			Cross section		Lateral section		Cross section		Lateral section	
			×6.5	×29.3	×6.5	×29.3	×50	×250	×50	×250
Comp-85-Raw	1.87 mm	1.89 mm								
Comp-85-190	291.4	304.3								
Comp-85-200	259.0	274.0								
Comp-85-210	292.5	317.3								
Comp-85-220	246.1	189.9								
Comp-85-230	199.6	330.2								

도면4

프린팅 시간 : 10.45 min

실시예	2	3	10	11
	HP 2.5	HP 3.0	HB 2.5	HB 3.0
사진				
노즐온도(℃)	200	210	200	210
무게 (g)	0.710	0.572	0.760	0.556
경도 (Shore A)	74±1	82±1	79±1	85±1