

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2021-0146476
(43) 공개일자 2021년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

A61F 2/30 (2006.01) A61F 2/28 (2006.01)
A61L 27/08 (2006.01) A61L 27/10 (2006.01)
A61L 27/12 (2006.01) A61L 27/56 (2006.01)

(52) CPC특허분류

A61F 2/30942 (2013.01)
A61F 2/28 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0063055

(22) 출원일자 2020년05월26일

심사청구일자 2020년05월26일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

고영학

경기도 용인시 수지구 포은대로313번길 7-10, 101동 1004호(풍덕천동, e편한세상 수지)

전종원

서울특별시 동대문구 무학로45길 7, 302호(용두동, 학교동락빌)

맹우열

라운채 401호

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 12 항

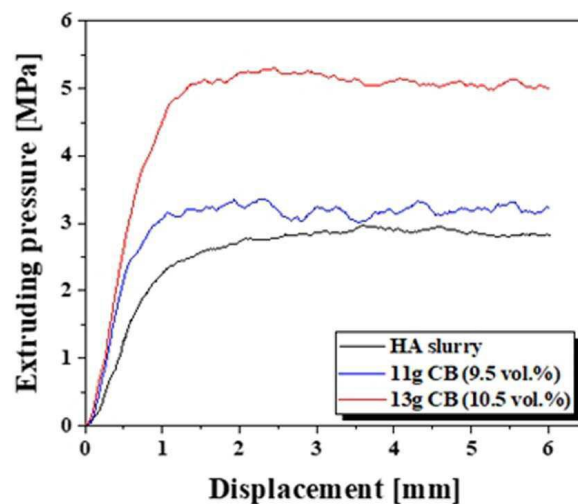
(54) 발명의 명칭 광경화성 3D 플라팅 기술을 이용한 관형 세라믹 스캐폴드 제조 기술

(57) 요약

본 발명은 광경화성 3D 플라팅 기술을 이용한 중공 관형 다공성 세라믹 구조체의 제조 기술에 관한 것이다.

본 발명에 따른 광경화성 3D 플라팅을 사용하여 제조된 중공 관형 다공성 구조체는 기존의 기술로는 달성하지 못했던 높은 기공률을 가지 수 있으며, 뼈 스캐폴드로 쓰일 때 뼈의 내부 성장 및 재생 속도를 더욱 향상시켜 줄 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

A61L 27/08 (2013.01)
A61L 27/10 (2013.01)
A61L 27/12 (2013.01)
A61L 27/56 (2013.01)
A61F 2002/30962 (2013.01)
A61F 2002/30971 (2013.01)
A61F 2002/30985 (2013.01)
A61L 2400/08 (2013.01)
A61L 2430/02 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019027800
과제번호	2019027800
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(이공)중견연구자지원사업
연구과제명	임의 조성/구조 제어가 가능한 광경화성 세라믹 3D 플라팅 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

셀 서포터가 장착된 몰드에 다공성 세라믹 슬러리 조성물을 주입하여 셀 피드로드(feed rod)를 제조하는 단계;

상기 몰드에서 셀 서포터를 제거하는 단계; 및

상기 셀 서포터가 제거된 공간에 카본블랙 슬러리 조성물을 주입하여 코어 피드로드를 제조하는 단계를 포함하고,

상기 다공성 세라믹 슬러리 조성물은 세라믹 분말, 광경화성 단량체, 동결매체, 분산제 및 광개시제를 포함하며,

상기 카본블랙 슬러리 조성물은 카본블랙, 점도 조절제 및 분산제를 포함하는 코어-셀 피드로드의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

다공성 세라믹 슬러리 조성물에서 세라믹 분말은 수산화인회석(Hydroxy Apatite; HA), 불소 함유 수산화인회석(Fluoridated Hydroxy Apatite, FHA), 삼인산칼슘(tricalciumphosphate, TCP), BCP(biphasic calcium phosphate), 알루미나(alumina), 지르코니아(zirconina), 실리카(silica) 및 바이오글래스로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것인 코어-셀 피드로드의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

다공성 세라믹 슬러리 조성물에서 광경화성 단량체는 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-hexanediol diacrylate, HDDA), 우레탄 디메타크릴레이트(Diurethane dimethacrylate, UDMA), 아크릴로일 모르폴린(Acryloyl morpholine) 및 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(Triethylene glycol dimethacrylate, TEGDMA)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것인 코어-셀 피드로드의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

다공성 세라믹 슬러리 조성물에서 동결매체는 캄핀, 캄퍼 또는 이들의 혼합물인 것인 코어-셀 피드로드의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

다공성 세라믹 슬러리 조성물 및 카본블랙 슬러리 조성물에서 분산제는 각각 독립적으로 알킬암모늄염 공중합체 화합물, 폴리에스터/폴리에테르(Polyester/polyether)계 화합물, 인산(Phosphoric acid)기를 함유한 공중합체 및 아민기를 가지는 공중합체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것인 코어-셀 피드로드의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

다공성 세라믹 슬러리 조성물에서 광개시제는 페닐비스(2,4,6-트리메틸 벤조일포스핀 옥사이드) (PPO), 1-하이드록시-사이클로헥실-펜닐-케톤, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온, 2-히드록시-1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-메틸-1-프로판온, 메틸벤조일포르메이트, 옥시-페닐-아세트산-2-[2-옥소-2-페닐-아세톡시-에톡시]-에틸 에스테르, 옥시-페닐-아세트산-2-[2-하이드록시-에톡시]-에틸 에스테르, 알파-디메톡시-알파-페닐아세토페논, 2-벤질-2-(디메틸아미노)1-[4-(4-모르폴리닐) 페닐]-1-부타논, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-(4-모르폴리닐)-1-프로판온 및 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥사이드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것인 코어-셸 피드로드의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

카본블랙 슬러리 조성물에서 점도 조절제는 캄핀 및 우레탄 디메타크릴레이트(Diurethane dimethacrylate, UDMA)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 것인 코어-셸 피드로드의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

코어 피드로드의 부피 및 코어 및 셸 피드로드 합계 부피의 비는 1:1.5 내지 1:5인 것인 코어-셸 피드로드의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 따른 제조 방법에 의해 제조된 코어-셸 피드로드를 3D 플라팅을 이용하여 압출 및 적층하여 스캐폴드를 제조하는 단계;

상기 스캐폴드를 동결건조하는 단계; 및

상기 동결건조된 스캐폴드를 열처리하는 단계를 포함하며,

상기 코어-셸 피드로드는 압출 후 자외선 조사에 의해 광경화되는 중공 관형 다공성 구조체의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

코어-셸 피드로드의 압출시 코어 피드로드의 압출압력은 2 내지 3 MPa이고, 셸 피드로드의 압출압력은 2.5 내지 3.5 MPa인 중공 관형 다공성 구조체의 제조방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

동결건조는 -50 내지 -60℃에서 수행하는 중공 관형 다공성 구조체의 제조방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

열처리 80 내지 700℃에서 2 내지 15 시간 동안 1차 열처리를 수행한 후,

1000 내지 1500℃에서 1 분 내지 5 시간 동안 2차 열처리를 수행하는 것인 중공 관형 다공성 구조체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광경화성 3D 플라팅 기술을 이용한 관형 세라믹 스캐폴드 제조 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 뼈에 치명적인 결함이 발생 하였을 때 뼈 대체재 소재를 사용한 스캐폴드를 사용하여 이를 치료한다. 이러한 뼈 대체재 소재 중 세라믹은 수산화 인회석(hydroxyapatite), 생체활성유리(bioglass), 지르코니아(ZIRCONIA), 알루미나(Alumina) 등과 같은 소재가 사용되고 있다. 그 중 수산화 인회석은 칼슘(Ca)과 인(P)의 비율이 1.47로서, 뼈와 가장 유사한 조성을 가진다. 이로 인해 다른 세라믹에 비해 기계적 강도가 강하면서 높은 골 유도성(osteoconductivity)을 가지고, 이는 뼈에 직접적으로 결합하는 능력을 시사한다. 따라서 수산화 인회석(hydroxyapatite)은 스캐폴드로 사용하기에 가장 유망한 재료이다. 뼈의 스캐폴드에서 상호연결된 기공구조는 이것의 여러 가지 장점 때문에 널리 적용되고 있다. 기공이 존재하면 스캐폴드에 높은 표면적을 제공하고 몸 내부에서 상당한 유체의 침투를 야기하며, 결과적으로 뼈와 스캐폴드의 고정력을 증가시킨다. 이러한 기공을 넣는 방법은 세라믹의 3차원 플라팅 방법을 통한 기공을 가지는 스캐폴드의 제작, 세라믹 내부에 기공을 만들어주는 보조제를 넣어 제조하거나 내부에 코어재료를 넣어 관형 구조를 통해 기공도를 올리는 방법 등, 여러 가지 제조 방법을 통해 세라믹의 기공도를 높이는 방법이 시행되고 있다.

[0004] 최근에는 광 경화기술 기반 3차원 플라팅 기술이 나왔으며, 이 기술은 기존에 달성하지 못했던 세라믹 플라팅의 복잡형상 제조 및 형상 유지력을 높여주는 효과를 보여주었다. 하지만 아직까지 이 기술은 치밀구조의 세라믹 플라팅 뿐이며, 높은 기공률을 가지는 세라믹 스캐폴드를 만들지는 못하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 광 경화성 3차원 플라팅(plotting) 기술을 사용하여 중공 관형(hollow tubular) 다공성 구조를 가지는 세라믹 구조체를 제조하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 웰 서포터가 장착된 몰드에 다공성 세라믹 슬러리 조성물을 주입하여 웰 피드로드(feed rod)를 제조하는 단계;

[0009] 상기 몰드에서 웰 서포터를 제거하는 단계; 및

[0010] 상기 웰 서포터가 제거된 공간에 카본블랙 슬러리 조성물을 주입하여 코어 피드로드를 제조하는 단계를 포함하고,

[0011] 상기 다공성 세라믹 슬러리 조성물은 세라믹 분말, 광경화성 단량체, 동결매체, 분산제 및 광개시제를 포함하며,

[0012] 상기 카본블랙 슬러리 조성물은 카본블랙, 점도 조절제 및 분산제를 포함하는 코어-웰 피드로드의 제조 방법을

제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은 전술한 코어-셸 피드로드의 제조 방법에 의해 제조된 코어-셸 피드로드를 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 전술한 제조 방법에 의해 제조된 코어-셸 피드로드를 3D 플라팅을 이용하여 압출 및 적층하여 스캐폴드를 제조하는 단계;

[0017] 상기 스캐폴드를 동결건조하는 단계; 및

[0018] 상기 동결건조된 스캐폴드를 열처리하는 단계를 포함하며,

[0019] 상기 코어-셸 피드로드는 압출 후 자외선 조사에 의해 광경화되는 중공 관형 다공성 구조체의 제조 방법을 제공한다.

[0021] 또한, 본 발명은 전술한 중공 관형 다공성 구조체의 제조 방법에 의해 제조된 중공 관형 다공성 구조체를 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에서는 광경화성 3차원 플라팅 기술을 사용하여, 기존의 플라팅 기술에서 얻을 수 없었던 높은 형상유지력을 가지는 세라믹 플라팅을 가능하게 함으로써 더욱 복잡한 형상의 구조체의 제조를 가능하게 할 수 있다. 본 발명에서는 상기 기술을 사용하여 나선형이나 자유형상 구조 등을 제조할 수 있으며, 주어진 코드를 조합함으로써 더욱 다양한 형상의 플라팅을 가능하게 할 수 있다.

[0024] 특히, 본 발명에 따른 광경화성 3D 플라팅을 사용하여 제조된 중공 관형 다공성 구조체는 기존의 기술로는 달성하지 못했던 높은 기공률을 가지 수 있으며, 뼈 스캐폴드로 쓰일 때 뼈의 내부 성장 및 재생 속도를 더욱 향상시켜 줄 수 있을 것으로 예측된다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 조성이 고정된 다공성 세라믹 슬러리 조성물과 다른 함량을 가진 카본블랙 슬러리 조성물의 압출거동 결과를 나타낸다.

도 2는 중공 관형 구조를 만들기 위한 코어-셸 피드로드의 제조 절차를 나타낸다.

도 3은 셸 서포터 및 주사기의 사진이다.

도 4는 광경화성 3차원 플라팅 기술을 사용한 중공 관형 다공성 구조를 가진 샘플(스캐폴드)의 제조 과정을 나타낸다.

도 5는 광경화 및 동결건조 과정에 대한 모식도를 나타낸다.

도 6 및 도 7은 광경화성 3차원 플라팅 기술에 의해 제조된 필라멘트의 구조를 광학현미경 및 FE-SEM을 통해 확인한 결과를 나타낸다.

도 8은 컴퓨터 디자인된 스캐폴드의 모식도(A) 및 다른 필라멘트 간격을 가지는 스캐폴드의 실제 형상(B)을 나타낸다.

도 9 및 10은 광학현미경(도 8의 A), FE-SEM(도 8의 B) 및 마이크로-CT(도 9)를 통해 확인한 스캐폴드의 내부 구조를 나타낸다.

도 11은 서로 다른 필라멘트 간격을 가지는 소결된 스캐폴드의 기공률 측정 결과를 나타낸다.

도 12는 서로 다른 필라멘트 간격을 가지는 소결된 스캐폴드의 압축강도 시험 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 본 발명의 구성 요소를 설명하는데 있어서, (A), (B), (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다.
- [0029] 본 발명에서는 광경화성 3차원 플라팅 기술을 이용한 중공 관형 다공성 구조체의 제조 방법을 제공한다.
- [0030] 본 발명에서 "광경화성 3차원 플라팅 기술"은 광경화를 할 수 있는 단량체를 이용하여 UV 광을 조사함으로써 구조체(세라믹 스캐폴드)를 얻을 수 있는 기술이다. 이 기술은 기존의 플라팅 기술에서 얻을 수 없었던 높은 형상 유지력을 가지는 세라믹 플라팅을 가능하게 함으로써 더욱 복잡한 형상의 3차원 플라팅을 가능하게 한다.
- [0031] 기존의 3차원 플라팅을 이용한 다공성 세라믹 구조체의 제조는 단순 플라팅을 이용하여 필라멘트(filament)를 적층하거나, 또는 캄핀(camphene) 등을 사용하여 다공성 세라믹 구조체를 제조하는 방법이 사용되었다. 그러나 상기 방법들로 제조되는 구조체는 형상유지력이 높지 않다는 한계점이 있다. 최근에는 세라믹 플라팅 기술에서 형상유지력을 높여주는 광경화성 3차원 플라팅 장비를 사용하여, 높은 형상유지력을 가진 구조체의 제조를 가능하게 하였다. 하지만 이 기술을 사용하여 제조된 구조체의 내부는 아직까지 치밀(dense)한 구조를 가지고 있어, 제조된 구조체의 기공률을 증가시키는데 한계가 있다.
- [0032] 따라서, 본 발명에서는 미세 다공성 구조를 구현하기 위한 동결매체가 첨가된 다공성 세라믹 슬러리(slurry) 조성물과 중공 관형 구조를 만들기 위한 카본블랙 슬러리 조성물을 함께 사용함으로써, 기존의 광경화 플라팅에서 달성하지 못했던 높은 기공률을 가지고 또한 미세 다공성 구조를 가지는 중공 관형 다공성 구조체의 제조를 가능하게 할 수 있다.
- [0034] 본 발명은 광경화성 3차원 플라팅 기술에 적용하기 위한 코어-셸 피드로드의 제조 방법을 제공한다.
- [0035] 본 발명에 따른 코어-셸 피드로드의 제조 방법은 (A) 셸 서포터가 장착된 몰드에 다공성 세라믹 슬러리 조성물을 주입하여 셸 피드로드를 제조하는 단계;
- [0036] (B) 상기 몰드에서 셸 서포터를 제거하는 단계; 및
- [0037] (C) 상기 셸 서포터가 제거된 공간에 카본블랙 슬러리 조성물을 주입하여 코어 피드로드를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0038] 본 발명에서 슬러리(slurry)는 일반적으로 고농도의 현탁 물질을 함유한 유동성이 적은 액체 상태를 의미하며, 본 발명에서 슬러리는 페이스트(paste) 또는 반죽(dough) 상태를 포함하는 의미로 사용될 수 있다.
- [0039] 본 발명에서 다공성 세라믹 슬러리 조성물은 코어-셸 피드로드에서 셸 피드로드로 사용된다.
- [0040] 상기 다공성 세라믹 슬러리 조성물은 세라믹 분말, 광경화성 단량체, 동결매체, 분산제 및 광개시제를 포함한다.
- [0041] 본 발명의 슬러리 조성물은 세라믹 분말을 포함하여 세라믹 성형체 및 구조체의 물성을 향상시킬 수 있다. 이러한 세라믹 분말은 슬러리 조성물에 10 내지 50 vol%, 15 내지 30 vol%의 부피로 포함될 수 있다. 30 vol% 미만의 슬러리 조성물의 경우, 제조는 용이하나 품질 저하가 발생할 우려가 있다. 한편, 후술할 다공성 세라믹의 제조 시 동결매체가 제거되므로, 중공 관형 다공성 구조체 내에서 세라믹 분말의 부피는 30 내지 70 vol%, 40 내지 60 vol%일 수 있다.
- [0042] 상기 세라믹 분말의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 수산화인회석(Hydroxy Apatite; HA), 불소 함유 수산화인회석(Fluoridated Hydroxy Apatite, FHA), 삼인산칼슘(tricalciumphosphate, TCP), BCP(biphasic calcium phosphate), 알루미나(alumina), 지르코니아(zirconia), 실리카(silica) 및 바이오글래스로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0043] 또한, 세라믹 분말의 함량은 슬러리 조성물 100 중량부에 대하여 30 내지 70 중량부, 35 내지 60 중량부, 또는 40 내지 50 중량부일 수 있다. 상기 함량 범위에서 물성이 우수한 세라믹 성형체 및 구조체를 제조할 수 있다. 또한, 중공 관형 다공성 구조체 내에서 세라믹 분말의 함량은 60 내지 90 중량부, 65 내지 80 중량부일 수

있다.

- [0044] 본 발명에서 광경화성 단량체(모노머)는 세라믹 분말의 균일한 복합화, 및 슬러리 조성물의 점도 및 성형체의 강도의 제어하는 역할을 수행할 수 있다. 종래 3D 프린터에 사용되는 슬러리 조성물은 낮은 점도를 요구한다. 하지만 세라믹 분말의 함량이 증가할수록 그 점도는 높아지고, 이에 따라 3D 프린팅시 문제점이 발생하게 된다. 본 발명에서는 높은 점도를 가지는 슬러리 조성물을 제조하고, 이를 압출하는 방식으로 성형체를 제조할 수 있다.
- [0045] 본 발명에서 광경화성 단량체는 사전적 의미인 '고분자를 형성하는 단위분자'뿐만 아니라, 상기 단위분자가 낮은 정도로 중합하여 생성되는 소중합체인 올리고머를 포함하는 의미로 사용될 수 있다.
- [0046] 이러한 광경화성 단량체의 종류는 특별히 제한되지 않고, 아크릴레이트계 단량체를 사용할 수 있으며, 구체적으로 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-hexanediol diacrylate, HDDA), 우레탄 디메타크릴레이트(Diurethane dimethacrylate, UDMA), 아크릴로일 모르폴린(Acryloyl morpholine) 및 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(Triethylene glycol dimethacrylate, TEGDMA)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0047] 상기 광경화성 단량체의 함량은 슬러리 조성물 100 중량부에 대하여 5 내지 30 중량부, 또는 10 내지 20 중량부일 수 있다.
- [0048] 본 발명에서 동결매체는 동결성형을 위한 동결매체 역할을 수행하며, 동결건조시 제거되어 미세 기공을 형성할 수 있다. 이러한, 동결매체의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 캄핀(camphene), 캄퍼(camphor) 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0049] 상기 동결매체의 함량은 슬러리 조성물 100 중량부에 대하여 20 내지 50 중량부, 또는 30 내지 40 중량부일 수 있다. 또한, 상기 동결매체는 슬러리 조성물 내에서 50 내지 70 vol% 또는 55 내지 65 vol%의 부피로 포함될 수 있다.
- [0050] 본 발명에서 분산제는 세라믹 분말 및 동결매체 등의 분산을 용이하게 하기 위해 사용할 수 있다.
- [0051] 상기 분산제의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 알킬암모늄염 공중합체 화합물, 폴리에스터/폴리에테르(Polyester/polyether)계 화합물, 인산(Phosphoric acid)기를 함유한 공중합체 및 아민기를 가지는 공중합체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0052] 상기 분산제의 함량은 슬러리 조성물 100 중량부에 대하여 1 내지 5 중량부, 또는 1 내지 4 중량부일 수 있다. 상기 범위에서 균일한 슬러리 조성물을 제조할 수 있다.
- [0053] 또한, 본 발명에서 광개시제는 선택적으로 조절되는 특정 파장대의 UV에 의해 자유라디칼을 형성하여 광경화성 단량체를 중합시킨다.
- [0054] 이러한 광개시제의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 페닐비스(2,4,6-트리메틸 벤조일포스핀 옥사이드)(Phenylbis(2, 4, 6-trimethyl benzoylphosphine oxide), PPO), 페닐비스(2,4,6-트리메틸 벤조일포스핀 옥사이드)(Phenylbis(2, 4, 6-trimethyl benzoylphosphine oxide), PPO), 1-하이드록시-사이클로헥실-케톤(1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone), 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온(2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone), 2-히드록시-1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-메틸-1-프로판온(2-Hydroxy-1-[4-(2-hydroxyethoxy) phenyl]-2-methyl-1-propanone), 메틸벤조일포르메이트(Methylbenzoylformate), 옥시-페닐-아세트산-2-[2-옥소-2-페닐-아세톡시-에톡시]-에틸 에스테르(oxy-phenyl-acetic acid -2-[2 oxo-2phenyl-acetoxy-ethoxy]-ethyl ester), 옥시-페닐-아세트산-2-[2-하이드록시-에톡시]-에틸 에스테르(oxy-phenyl-acetic acid-2-[2-hydroxy-ethoxy]-ethyl ester), 알파-디메톡시-알파-페닐아세토펜논(alpha-dimethoxy-alpha-phenylacetophenone), 2-벤질-2-(디메틸아미노)1-[4-(4-모르폴리닐) 페닐]-1-부타논(2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-[4-(4-morpholinyl) phenyl]-1-butanone), 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-(4-모르폴리닐)-1-프로판온(2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-(4-morpholinyl)-1-propanone) 및 디페닐 (2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥사이드(Diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphine oxide)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0055] 상기 광개시제의 함량은 슬러리 조성물 100 중량부에 대하여 0.1 내지 1 중량부, 또는 0.2 내지 0.5 중량부일 수 있다. 또한, 광개시제의 함량은 광경화성 단량체 100 중량부 대비 1 내지 5 중량부 또는 1 내지 3 중량부일 수 있다. 상기 범위에서 광경화성 단량체의 광경화가 용이하게 수행될 수 있다.

- [0056] 본 발명에서 다공성 세라믹 슬러리 조성물은 전술한 성분, 즉, 세라믹 분말, 광경화성 단량체, 희석제, 분산제 및 광개시제를 혼합하여 제조할 수 있다. 상기 혼합 방법은 당업계의 일반적인 방법에 따라 수행될 수 있다.
- [0057] 일 구체예에서, 다공성 세라믹 슬러리 조성물의 제조는 50 내지 80℃ 또는 60 내지 75℃에서 수행될 수 있다. 동결매체는 상온에서 점토와 같이 굳는 현상이 발생할 수 있으므로, 상기 온도에서 제조하는 것이 슬러리 조성물로 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에서는 볼 밀링 기계를 사용하여 균일한 혼합을 수행할 수 있다.
- [0058] 또한, 본 발명에서 카본블랙 슬러리 조성물은 카본블랙, 점도 조절제 및 분산제를 포함한다.
- [0059] 본 발명에서 카본블랙은 소결시 제거되어 중공의 관형 필라멘트, 즉, 중공의 관형 구조체의 제조를 가능하게 한다. 이러한 카본블랙은 슬러리 조성물에 5 내지 20 vol%, 7 내지 15 vol%의 부피로 포함될 수 있다.
- [0060] 또한, 카본블랙의 함량은 카본블랙 슬러리 조성물 100 중량부에 대하여 5 내지 40 중량부, 또는 10 내지 25 중량부일 수 있다. 상기 함량 범위에서 중공 관형의 구조체를 제조할 수 있다.
- [0061] 본 발명에서 점도 조절제는 슬러리 조성물의 점도를 조절할 수 있다. 상기 점도 조절제로 캄핀(camphene) 및 우레탄 디메타크릴레이트(Diurethane dimethacrylate, UDMA)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0062] 상기 점도 조절제의 함량은 카본블랙 슬러리 조성물 100 중량부에 대하여 60 내지 95 중량부, 또는 70 내지 85 중량부일 수 있다.
- [0063] 구체적으로, 점도 조절제에서 캄핀의 함량은 카본블랙 슬러리 조성물 100 중량부에 대하여 50 내지 70 중량부, 또는 55 내지 65 중량부일 수 있으며, 단량체, 즉, 우레탄 디메타크릴레이트의 함량은 10 내지 30 중량부, 또는 15 내지 25 중량부일 수 있다.
- [0064] 본 발명에서 분산제는 카본블랙의 분산을 용이하게 하기 위해 사용할 수 있다.
- [0065] 상기 분산제의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 알킬암모늄염 공중합체 화합물, 폴리에스터/폴리에테르(Polyester/polyether)계 화합물, 인산(Phosphoric acid)기를 함유한 공중합체 및 아민기를 가지는 공중합체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0066] 상기 분산제의 함량은 카본블랙 슬러리 조성물 100 중량부에 대하여 1 내지 5 중량부, 또는 1 내지 4 중량부일 수 있다. 상기 범위에서 균일한 카본블랙 슬러리 조성물을 제조할 수 있다.
- [0067] 본 발명에서 카본블랙 슬러리 조성물은 전술한 성분, 즉, 카본블랙 점도 조절제 및 분산제를 혼합하여 제조할 수 있다. 상기 혼합 방법은 당업계의 일반적인 방법에 따라 수행될 수 있다.
- [0068] 일 구체예에서, 카본블랙 슬러리 조성물의 제조는 50 내지 80℃ 또는 60 내지 75℃에서 수행될 수 있다. 본 발명에서는 구체적으로 점도 조절제로 캄핀 등을 사용하므로 상온에서 캄핀은 굳는 현상이 발생할 수 있다. 따라서, 전술한 온도에서 제조하는 것이 액체 상태로 슬러리 조성물을 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에서 볼 밀링 기계를 사용하여 균일한 혼합을 수행할 수 있다.
- [0069] 본 발명에서는 셀 피드로드로 다공성 세라믹 슬러리 조성물을 사용하고, 코어 피드로드로 카본블랙 슬러리 조성물을 사용하여 코어-셀 피드로드를 제조할 수 있다.
- [0070] 본 발명에 따른 코어-셀 피드로드는 (A) 셀 서포터가 장착된 몰드에 다공성 세라믹 슬러리 조성물을 주입하여 셀 피드로드를 제조하는 단계;
- [0071] (B) 상기 몰드에서 셀 서포터를 제거하는 단계; 및
- [0072] (C) 상기 셀 서포터가 제거된 공간에 카본블랙 슬러리 조성물을 주입하여 코어 피드로드를 제조하는 단계를 통해 제조될 수 있다.
- [0073] 종래 코어-셀 구조의 피드로드를 제조하는 방법은, 코어를 먼저 굳힌 후 그 주위에 셀 슬러리를 주입하여 코어-셀 피드로드를 제조하는 방법을 사용한다. 그러나, 본 발명에서 사용되는 슬러리 조성물은 동결매체 및/또는 점도 조절제를 포함하므로, 상온에서는 점도 정도의 점도를 가지는 상태로 존재하고, 70℃의 온도에서 액체로 존재한다. 따라서 종래의 방법을 사용하면 셀 슬러리의 주입시 코어 피드로드가 녹아버리는 현상이 발생하게 된다. 따라서, 본 발명에 따른 방법으로 피드로드를 제조함으로써, 안정적인 코어-셀 피드로드를 제조할 수 있다.

- [0074] 본 발명에서 단계 (A)는 셀 서포터가 장착된 몰드에 다공성 세라믹 슬러리 조성물을 주입하여 셀 피드로드를 제조하는 단계이다.
- [0075] 일 구체예에서, 몰드의 형상은 특별히 제한되지 않으며, 본 발명에서는 3D 프린팅의 편의성을 위하여 원통형의 몰드를 사용할 수 있다. 일 구체예에서, 몰드로 토출구가 장착된 주사기를 사용할 수 있다.
- [0076] 일 구체예에서, 셀 서포터는 몰드 내부, 구체적으로 중앙부에 장착되어 중앙이 뚫려있는 셀 피드로드의 제조를 가능하게 한다.
- [0077] 상기 셀 서포터의 재질은 특별히 제한되지 않으며, 금속 재질일 수 있으며, 구체적으로 알루미늄일 수 있다.
- [0078] 상기 셀 서포터의 수평 단면의 형상은 압출되는 필라멘트에서의 코어의 형태에 따라 달라질 수 있다. 구체적으로, 셀 서포터의 수평 단면의 형상은 원형일 수 있다.
- [0079] 일 구체예에서, 다공성 세라믹 슬러리 조성물은 셀 슬러리 조성물로서 전술한 다공성 세라믹 슬러리 조성물을 사용할 수 있다.
- [0080] 일 구체예에서, 단계 (A)는 50 내지 80℃ 또는 60 내지 75℃에서 수행될 수 있다. 상기 온도 범위에서 셀 슬러리 조성물은 유동성을 가지며, 몰드에 주입되어 셀 피드로드를 형성할 수 있다.
- [0081] 본 발명에서는 단계 (B)를 수행하기 전에 셀 피드로드를 굳히는 단계를 추가로 수행할 수 있다. 전술한 온도, 즉, 50 내지 80℃에서 주입되는 슬러리 조성물은 유동성을 가진다. 따라서, 20 내지 25℃에서 굳히는 단계를 수행하여, 셀 서포터의 제거시 셀 피드로드의 형상이 무너지지 않도록 할 수 있다.
- [0082] 일 구체예에서 굳히는 단계는 드라이아이스를 사용하여 급속 냉각시키는 방법을 이용할 수 있다.
- [0083] 본 발명에서 단계 (B)는 단계 (A)에 의해 셀 피드로드가 제조된 몰드에서 셀 서포터를 제거하는 단계이다.
- [0084] 일 구체예에서, 상기 셀 서포터는 몰드에서 수직 방향으로 상기 셀 서포터를 빼는 방법으로 제거할 수 있다.
- [0085] 셀 서포터가 제거되면, 셀 서포터가 위치하던 공간이 비어있게 된다. 즉, 코어 피드로드의 공간을 확보할 수 있다.
- [0086] 본 발명에서 단계 (C)는 셀 서포터가 제거된 공간에 카본블랙 슬러리 조성물을 주입하여 코어 피드로드를 제조하는 단계이다.
- [0087] 일 구체예에서, 카본블랙 슬러리 조성물은 코어 슬러리 조성물로서 전술한 카본블랙 슬러리 조성물을 사용할 수 있다.
- [0088] 일 구체예에서, 카본블랙 슬러리 조성물은 20 내지 25℃에서 굳혀진 상태로 상기 셀 서포터가 제거된 공간에 주입될 수 있다. 상기 20 내지 25℃에서 굳혀진 카본블랙 슬러리 조성물은 점토와 같은 높은 점도를 유지한다.
- [0089] 일 구체예에서, 상기 단계 (C)는 20 내지 25℃에서 수행될 수 있다.
- [0090] 상기 온도 범위에서 코어 피드로드 및 셀 피드로드는 모두 점토와 같은 높은 점도를 유지한다. 따라서, 상기 코어-셀 피드로드는 서로 섞이지 않고 각각 코어 및 셀로 기능할 수 있다.
- [0092] 또한, 본 발명은 전술한 코어-셀 피드로드의 제조 방법에 의해 제조된 코어-셀 피드로드에 관한 것이다.
- [0093] 전술한 방법에 따라 제조된 코어-셀 피드로드는 코어 피드로드를 셀 피드로드가 감싸는 구조를 가진다.
- [0094] 본 발명에서는 상기 코어 피드로드에 의한 중공 구조 및 셀에서의 미세 다공성 구조를 제어하기 위하여 상기 코어 피드로드 및 셀 피드로드의 부피를 제어할 수 있다.
- [0095] 일 구체예에서, 코어 피드로드의 부피 및 코어 및 셀 피드로드 합계 부피의 비(코어 피드로드 부피 : (코어 + 셀) 피드로드 부피)는 1:1.5 내지 1:5 또는 1:1.5 내지 1:3일 수 있다. 상기 코어 피드로드의 부피비가 증가하면, 압출되는 필라멘트에서 중공의 크기가 커질 수 있다.
- [0096] 또한, 피드로드가 원통형의 구조를 가질 경우, 코어 피드로드 직경 및 코어-셀 피드로드의 직경의 비는 1:1.5 내지 1:5 또는 1:1.5 내지 1:3일 수 있다.

- [0098] 또한, 본 발명은 전술한 코어-셸 피드로드를 사용한 광경화성 3차원 플라팅 방법을 이용한 중공 관형 다공성 구조체의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0099] 본 발명에 따른 중공 관형 다공성 구조체는 (a) 코어-셸 피드로드를 3D 플라팅을 이용하여 압출 및 적층하여 스캐폴드를 제조하는 단계;
- [0100] (b) 상기 스캐폴드를 동결건조하는 단계; 및
- [0101] (c) 상기 동결건조된 스캐폴드를 열처리하는 단계를 통해 제조될 수 있다.
- [0102] 이때, 단계 (a)에서 코어-셸 피드로드는 압출 후 자외선 조사에 의해 광경화될 수 있다.
- [0103] 본 발명에서는 상기 단계들의 제조물을 용이하게 구별하기 위하여, 단계 (a)의 제조물을 스캐폴드, 단계 (b)의 제조물을 그린바디 또는 동결건조물, 및 단계 (c)의 제조물을 소결체로 표현할 수 있다.
- [0104] 본 발명에서 단계 (a)는 코어-셸 피드로드를 3D 플라팅을 이용하여 압출 및 적층하여 스캐폴드를 제조하는 단계이다. 상기 단계는 코어-셸 피드로드를 포함하는 몰드에서 압출되는 필라멘트를 적층하여 스캐폴드를 제조할 수 있다.
- [0105] 본 발명에서 중공 관형 다공성 구조체는 코어-셸 피드로드를 3D 플라팅을 이용하여 압출하여 제조할 수 있다. 구체적으로, 3D 컴퓨터로 미리 디자인된 프로그램을 따라 3차원 도면 데이터를 플라팅하여 구조체를 제조할 수 있다. 본 발명에서는 코어-셸 피드로가 압출된 후 광경화되어 충분한 강도를 가지며 그 형상을 유지할 수 있으므로, 별도의 지지대를 필요로 하지 않는다(free-standing).
- [0106] 본 발명에서는 3D 플라팅의 노즐에서 압출되는 코어-셸 피드로드를 필라멘트라 표현할 수 있다. 상기 중공 관형 다공성 구조체는 필라멘트의 적층체이다.
- [0107] 일 구체예에서, 제조되는 구조체는 필라멘트의 층이 다층을 가지는 구조일 수 있고, 하나의 층은 일방향을 가지는 필라멘트들로 구성될 수 있으며, 상기 필라멘트 간에는 일정한 간격이 형성될 수 있다. 이때, 일방향은 하나의 층을 기준으로 필라멘트가 한 쪽 방향을 향함을 의미한다. 또한, 하나의 층은 다른 층(하나의 층과 이웃되는 층)과 수직되게 형성되어, 위에서 보았을 때, 미세격자(또는 모눈눈금)의 형태를 가질 수 있다. 본 발명에서는 상기 미세격자 사이의 공간을 기공이라 표현할 수 있으며, 상기 기공은 매크로 기공일 수 있다.
- [0108] 본 발명에서는 압출 압력, 노즐 이동 속도 및 UV 빔의 세기 등을 조절하여 다양한 구조를 가지는 구조체를 제조할 수 있다.
- [0109] 일 구체예에서, 코어-셸 피드로드에서 코어 피드로드의 압출압력은 2 내지 3 MPa일 수 있으며, 셸 피드로드의 압출압력은 2.5 내지 3.5 MPa일 수 있다. 상기 압출압력 범위에서 코어 및 셸이 동일한 압출 거동을 가질 수 있다. 이때, 압출압력은 분당 1 mm의 속도로 하중을 가했을 때의 압력을 의미한다. 또한, 3D 플라팅 시 노즐의 이동 속도는 4 내지 30 mm/s 또는 8 내지 20 mm/s 일 수 있다.
- [0110] 또한, 일 구체예에서, 본 발명의 코어-셸 피드로드는 압출 후 자외선 조사에 의해 광경화될 수 있다. 구체적으로, 상기 코어-셸 피드로드는 노즐에서 압출되어 바닥 또는 이미 압출된 필라멘트의 표면 등에 닿는 사이에 광경화가 수행될 수 있다. 자외선 조사는 UV 빔 등에 의해 수행될 수 있다.
- [0111] 즉, 노즐에서 압출되는 필라멘트는 UV 빔에 의해 광경화되어 고형화되며, 이때, UV 빔에서 조사되는 자외선의 세기는 1 내지 5 W, 또는 2 내지 4 W일 수 있다.
- [0112] 본 발명에서는 플레이트가 미리 디자인된 움직임에 따라 이동하는 동시에, 압출되는 필라멘트는 원위치에서 경화가 되면서 고형화(solidification)가 이루어져 구조체를 형성하게 된다.
- [0113] 구체적으로, 본 발명에서는 연속적으로 플라팅되는 필라멘트는 그 위치에서 즉시 스캐폴드(구조체)를 형성하기 때문에 상당한 작업시간의 단축이 가능하다는 장점을 가진다. 또한, 미반응 원료의 제거 과정을 필요로 하지 않으므로, 원료의 손실을 최소화하며, 구조체를 미세격자 구조로 제조시 필라멘트 사이의 간격을 보다 미세하게 제어할 수 있다.
- [0114] 일 구체예에서, 노즐의 크기는 원하는 다공성 구조체의 구조 및 치밀도 등에 따라 적절히 조절될 수 있다. 그리고, 노즐 구멍의 단면은 원형 또는 다각형의 형상일 수 있다.
- [0115] 일 구체예에서, 본 발명에서 필라멘트로 압출되는 피드로드는 코어-셸 구조를 가진다. 따라서, 압출되는 필라멘

트의 단면 또한 다공성 세라믹 슬러리 조성물이 카본블랙 슬러리 조성물을 감싸는 코어-셸 구조를 가지게 된다.

- [0116] 본 발명에서는 다양한 형상의 스캐폴드를 둘 이상 조립하여 다양한 형상을 가지며, 기공 구조를 다양하게 조절할 수 있는 복합 스캐폴드를 구현할 수 있다.
- [0117] 본 발명에서 단계 (b)는 단계 (a)에서 제조된 스캐폴드를 동결건조(freeze drying)하는 단계이다.
- [0118] 상기 동결건조를 통해 다공성 세라믹 슬러리 조성물 중의 동결매체 및 카본블랙 슬러리 조성물 중의 점도 조절제를 제거할 수 있다.
- [0119] 상기 제거된 동결매체는 미세 기공을 형성하게 되는데, 이때의 미세 기공은 마이크로 크기의 기공을 의미할 수 있다.
- [0120] 일 구체예에서, 동결건조는 당업계에서 사용되는 기기 및 조건으로 수행할 수 있다. 구체적으로, 동결건조는 -50 내지 -60℃의 컨테이너 온도, 0.005 mTorr의 압력 조건에서 24 시간 이상 수행될 수 있다.
- [0121] 본 발명에서 단계 (c)는 동결건조된 스캐폴드를 열처리하는 단계이다.
- [0122] 일 구체예에서, 열처리는 1차 열처리 및 2차 열처리로 구분하여 수행할 수 있다.
- [0123] 1차 열처리는 탈지 과정으로서, 상기 열처리에서는 동결건조물 내부의 단량체, 분산제, 미반응 광개시제 및 카본블랙 등을 제거할 수 있다. 상기 1차 열처리는 80 내지 700℃, 또는 100 내지 650℃에서 2 내지 15 시간, 또는 4 내지 8 시간 동안 수행할 수 있다. 또한, 온도를 단계별로 높여가면서 열처리를 수행함으로써 불순물의 제거를 더욱 용이하게 수행할 수 있다.
- [0124] 일 구체예에서, 1차 열처리는 20℃에서 분당 5℃의 속도로 260℃까지 가열(46분)하고, 260℃에서 1 시간 동안 유지한 후, 분당 1℃의 속도로 415℃까지 가열(2시간 35분)하고, 415℃에서 2시간 동안 유지한 후, 분당 5℃의 속도로 600℃까지 가열(37분)하고, 600℃에서 1시간 동안 유지하는 방법으로 수행할 수 있다.
- [0125] 2차 열처리는 소결과정으로서, 열처리를 통해 셸 부분을 치밀화하여 소결체를 제조할 수 있다. 상기 2차 열처리는 1000 내지 1500℃에서 1 분 내지 5 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 2차 열처리 온도가 너무 높거나 시간이 길면, 소결체, 즉, 중공 관형 다공성 구조체의 화학적 조성이 달라질 우려가 있다.
- [0126] 일 구체예에서, 2차 열처리는 분당 5℃의 속도로 1250℃까지 가열 (2시간 10분)한 후, 1250℃에서 3 시간 동안 유지하는 방법으로 수행할 수 있다.
- [0128] 또한, 본 발명은 전술한 중공 관형 다공성 구조체의 제조방법에 의해 제조된 중공 관형 다공성 구조체에 관한 것이다.
- [0129] 본 발명에 따른 중공 관형 다공성 구조체는 둘 이상의 필라멘트가 일방향으로 정렬된 구조를 가지고, 필라멘트는 중공의 관형 구조를 가진다. 또한, 필라멘트의 셸 부분에는 미세 기공이 형성된다.
- [0130] 즉, 본 발명에서는 3D 프린팅 기술을 이용하여 본 발명에 따른 방법으로 중공 관형 다공성 구조체를 제조하여, 다양한 모양의 다공성 구조체를 제공할 수 있다.
- [0131] 상기 중공 관형 다공성 구조체의 기공율은 코어 피드로드의 함량, 압출 조건 및 필라멘트 사이의 간격 등에 따라 달라질 수 있다. 일 구체예에서 구조체의 전체 기공율은 60% 이상일 수 있다.
- [0133] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0135] **실시예**
- [0136] **실험예 1. 피드로드 내의 코어 및 셸의 압출거동 조절**

- [0137] 중공 관형 구조를 제조하기 위한 코어-셸 구조를 가지는 피드로드의 제조 전에, 코어와 셸이 동일한 압출 거동을 가질 필요가 있다.
- [0138] 따라서, 본 실험예에서는 미리 조성이 고정된 셸 역할을 하는 다공성 세라믹 슬러리 조성물의 피드로드와, 코어 역할을 하는 서로 다른 카본블랙 함량을 가진 카본블랙 슬러리 조성물의 피드로드를 제조하고, 이를 동일한 압출속도에서 실험하여 각각의 압출압력을 비교하였다. 이를 통해, 최적의 카본블랙 함량을 조사하였다.
- [0139] 구체적으로, 다공성 세라믹 슬러리 조성물의 조성 및 함량(g)은 하기 표 1과 같다.

표 1

	동결매체		세라믹 분말	단량체	분산제	광개시제
	캡핀	캡퍼	HA	UDMA	KD-4	PPO
HA 슬러리	33.18	16.59	59.2	15.2	4.14	0.3

- [0143] 또한, 카본블랙 슬러리 조성물의 조성 및 함량(g)은 하기 표 2와 같다.

표 2

	분말	점도 조절제		분산제
	카본 블랙	캡핀	UDMA	KD-4
11g CB	11.1	40	15	1.47
13g CB	13	40	15	1.56

- [0147] 조성이 고정된 HA 슬러리의 피드로드와 서로 다른 함량을 가진 카본블랙 슬러리의 피드로드를 사용하고, 내부직경이 약 0.97 mm인 17G 노즐이 장착된 주사기를 사용하여 압출하여 압출거동을 측정하였다.
- [0149] 상기 압출거동 측정 결과를 도 1에 나타내었다.
- [0150] 도 1은 광경화성 3차원 플라팅에서 코어와 셸 슬러리의 유사한 압출을 위해 몇 가지 함량의 슬러리를 압출하여 압출거동을 비교한 결과를 나타낸다.
- [0151] 상기 도 1에 나타난 바와 같이, 압출거동 시험결과 압출 압력이 급격히 증가하고 난 뒤, 일정한 값에 머무르는 것을 확인할 수 있다. 그리고, 11g CB(9.5 vol%)가 HA 슬러리의 피드로드와 압출거동이 유사하다는 것을 확인할 수 있다.
- [0152] 본 실험예를 바탕으로, 이하 카본블랙 슬러리 조성물의 카본블랙의 양을 9.5 vol%로 고정하기로 결정하였다.

[0154] 실시예 1. 중공 관형 다공성 구조체의 구현을 위한 피드로드의 제조

[0155] (1) 다공성 세라믹 슬러리 조성물 및 카본블랙 슬러리 조성물의 조성 확정 및 제조

- [0156] 셸을 형성하는 다공성 세라믹 슬러리 조성물의 동결매체의 양은 제조된 세라믹 샘플의 기공률이 60%가 되도록 설정하였으며, 최종 소결했을 때 샘플의 함량이 약 50 vol%가 되도록 함량을 설정하였다.
- [0157] 125 mL의 폴리프로필렌 세구병에 동결매체인 캡핀과 캡퍼, 세라믹 분말, 광경화성 단량체, 분산제 및 광개시제를 넣고, 70℃로 설정된 볼 밀링 기계를 통해 1시간 동안 혼합하였다.
- [0158] 코어를 형성하는 카본블랙 슬러리 조성물도 앞의 방법과 같은 방법으로 제조하였다.

[0159] 슬러리 조성물의 조성을 하기 표 3 및 4에 나타내었다. 표 3은 다공성 세라믹 슬러리 조성물의 조성을, 표 4는 카본블랙 슬러리 조성물의 조성을 나타낸다.

표 3

Role	Freezing vehicle		Ceramic powder	Monomer	Dispersant	Photoinitiator
Material	Camphene	Camphor	HA	UDMA	KD-4 (7 wt.%)	PPO (2 wt.%)
Amount (g)	33.18	16.59	59.2	15.2	4.14	0.30
Density (g/cc)	0.85	0.99	3.18	1.11	0.9	1.17
Volume (cc)	38.24	16.41	18.05	13.69	4.43	0.26
Vol. %	60.00		20.03	14.74	4.95	0.28

[0161]

표 4

Role	Powder	Viscosity control		Dispersant
Material	Carbon black	Camphene	UDMA	KD-4 (12 wt.%)
Amount (g)	11.1	40	15	1.47
Density (g/cc)	1.7	0.85	1.11	0.9
Volume (cc)	6.53	47.06	13.51	1.63
Vol. %	9.50	68.46	19.66	2.38

[0162]

[0164] Camphene: Camphene 95% (sigma aldrich, Germany)

[0165] Camphor: Camphor 96% (sigma aldrich, Germany)

[0166] HA: Hydroxyapatite (sunmedical. korea)

[0167] UDMA: Diurethane dimethacrylate 97% (sigma aldrich, Germany)

[0168] KD-4: Hypermer KD-4 dispersant (croda)

[0169] PPO: Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide 97% (sigma aldrich, Germany)

[0170] Carbon black: (Cabot Black Pearls BP-120; Cabot Corp., Boston, MA, USA)

[0172] (2) 카본블랙 코어- 다공성 세라믹 셸 피드로드의 제조

[0173] 두 종류의 슬러리 조성물이 공-압출(co-extrusion)되면서 중공 관형 구조를 만들기 위해서는 코어-셸 구조의 피드로드를 제공할 필요가 있다.

[0174] (1)에서 진술한 슬러리 조성물을 이용하여, 코어-셸 피드로드의 제조방법을 확보하였다.

[0175] 본 실시예에서는 중앙이 뚫려있는 셸 피드로드를 제조한 후, 빈 공간에 코어 슬러리를 주입해주는 방식으로 피드로드를 제조하였다.

[0176] 본 발명에서 도 2는 두 종류의 슬러리, 즉 다공성 세라믹 슬러리 조성물 및 카본블랙 슬러리 조성물을 사용하여 코어-셸 피드로드를 제조하는 공정을 나타낸다.

[0177] 구체적으로, 주문 제조한 셸 서포터(shell supporter)와 주사기를 도면과 같이 장착하였다. 이때, 도 3은 본 발명에서 사용된 셸 서포터(왼쪽) 및 주사기(오른쪽)의 사진을 나타낸다. 상기 주사기에 다공성 세라믹 슬러리를

주입한 후, 셸 서포터를 제거하였다. 셸 서포터를 제거하고 생긴 빈 공간에 미리 굳힌 카본블랙 슬러리 조성물을 주입하여 코어를 형성하여, 관형 코어-셸 피드로드를 제조하였다. 이때, 코어 피드로드의 직경은 7 mm 였으며, 코어-셸 피드로드의 직경은 15 mm였다.

[0178] 이때, 코어는 별도의 주사기에 카본블랙 슬러리 조성물을 넣고 20 내지 25℃에서 굳힌 후, 상기 주사기의 입구를 통해 셸 서포터가 제거된 빈 공간에 주입하는 방식으로 제조하였다.

[0180] 실시예 2. 중공 관형 다공성 구조를 가진 구조체 샘플 제조

[0181] (1) 광경화성 3차원 플라팅 기술을 사용한 필라멘트 및 스캐폴드의 제조

[0182] 본 발명에서 도 4는 코어-셸 피드로드를 광경화성 3차원 플라팅 기술을 이용하여 스캐폴드로 제조하는 과정을 나타낸다.

[0183] 상기 도 4에 나타난 바와 같이, 실시예 1에서 제조된 코어-셸 피드로드를 일정한 속도로 압출 시키면서 광경화성 3차원 플라팅 기술을 통해 광을 조사하는 방법으로 프린팅하여 스캐폴드를 제조하였다.

[0184] 기존의 광경화성 3차원 플라팅은 치밀한 세라믹 필라멘트와 스캐폴드의 제조뿐이지만, 본 발명에서는 기존보다 높은 기공률을 가지는 필라멘트 및 스캐폴드를 제조할 수 있다.

[0186] (2) 제조된 샘플의 동결건조, 및 탈지 및 소결

[0187] 광경화성 3차원 플라팅을 통해 만들어진 스캐폴드 샘플들은 내부에 있는 동결매체인 캠퍼와 캠퍼를 제거함으로써 그 자리에 미세 기공이 형성될 수 있다. 따라서, 동결건조 기계를 통해 -60℃의 콘덴서 온도, 0.005 mTorr의 조건에서 24 시간 이상 건조하여, 동결 매체를 완전히 제거하였다.

[0188] 동결건조 처리된 샘플들은 탈지 및 소결 과정을 통해 단량체, 분산제 및 남아있는 광개시제를 제거하고, 세라믹의 치밀화 과정을 거쳤다.

[0189] 도 5는 광경화 및 동결건조 과정에 대한 모식도를 나타낸 것이다.

[0190] 도 5에 나타난 바와 같이, 셸을 구성하는 다공성 세라믹 슬러리 조성물은 UV 조사를 통해 광경화되고, 이후 동결건조(freeze dry) 과정을 통해 동결매체(freezing vehicle)를 제거할 수 있다. 상기 과정으로 그린바디(green body)를 제조할 수 있다.

[0192] 또한, 하기 표 5는 동결매체인 캠퍼와 캠퍼가 제거된 그린바디에서 소결체를 제조하기 위한 탈지 및 소결 단계를 나타낸다.

표 5

Step	Heating rate (°C/min)	Temperature (°C)	Dwelling Time (min)
1	5	260	60
Debinding	2	415	120
	3	600	120
Sintering	4	1250	180

[0196] 실험예 2. 소결체의 거시(매크로) 및 미세구조 분석

[0197] (1) 필라멘트의 광학현미경 및 FE-SEM을 통한 내부구조 관찰

- [0198] 코어-셸 피드로드를 내부직경이 약 0.97 mm인 17 G 노즐이 장착된 주사기를 사용하여 필라멘트 형태로 압출(압출속도: 156 mm/분)하고, 광경화시켰다(스캐폴드 제조). 상기 스캐폴드를 동결건조하여 그린바디로 제조하고, 탈지 및 소결처리하여 제조된 소결체를 광학 현미경 및 FE-SEM을 통해 내부구조를 확인하였다.
- [0200] 상기 결과를 도 6 및 7에 나타내었다.
- [0201] 도 6은 필라멘트 형태의 그린바디(A)와 소결체(B)를 광학 현미경, FE-SEM를 통해 내부 구조를 관찰한 결과를 나타낸다.
- [0202] 상기 도 6에 나타난 바와 같이, 광학 현미경으로 확인한 결과, 필라멘트의 그린바디 중앙에 카본블랙, 외부에 세라믹이 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0203] 이후 최종 소결된 필라멘트에서 카본블랙이 완전히 타버려 없어졌으며, 필라멘트의 직경이 줄어든 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 세라믹은 소결 과정을 통해 수축했다는 것을 확인할 수 있다.
- [0204] 또한, FE-SEM을 통해 관찰한 결과(도 7), 소결 후에 카본블랙이 사라진 것을 확인할 수 있다. 필라멘트의 그린바디에서 세라믹 부분을 점차 확대해서 본 결과, 10 μ m 이내의 미세 기공들이 있는 것을 확인할 수 있으며, 소결 후 세라믹은 치밀화가 되고 미세기공의 크기 또한 감소하였지만 큰 균열이 보이지 않고 구조를 유지하고 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0206] **(2) 스캐폴드의 디자인 및 실제 형상 확인**
- [0207] 코어-셸 피드로드를 내부직경이 약 0.97 mm인 17 G 노즐이 장착된 주사기를 사용하여 필라멘트 형태로 압출하고, 광경화시켰다(스캐폴드 제조).
- [0208] 이때, 각각의 샘플(스캐폴드)들은 16 x 16 x 15 mm 크기가 되도록 프린팅 코드를 설정하였다. 또한 스캐폴드 내부의 필라멘트 간격(filament gap)을 조절하는 것으로 매크로 기공률을 원하는 대로 조절할 수 있음을 보여주기 위해, 서로 다른 필라멘트 간격을 가지는 스캐폴드를 제조하였다.
- [0210] 도 8은 컴퓨터 프로그램을 이용한 스캐폴드의 3차원 디자인 모식도(A)와 실제로 프린팅(printing) 후 만들어진 스캐폴드의 그린바디 및 소결체(B)를 나타낸다.
- [0211] 상기 도 8에 나타난 바와 같이, 컴퓨터로 디자인된 3차원 디자인과 비교했을 때, 각각의 스캐폴드의 형상은 거의 유사하게 나왔으며, 그린바디 및 소결체에서도 큰 균열 및 층 분리가 일어나지 않고 형상을 유지하는 것을 확인할 수 있다.
- [0213] **(3) 광학현미경, FE-SEM 및 마이크로-CT를 통해 확인한 소결체의 내부구조 이미지**
- [0214] 소결체의 내부에 중공 관형 구조가 균일하게 있는지 확인하기 위해 광학 현미경 및 FE-SEM을 통해 내부를 확인하였다.
- [0215] 구체적으로, 소결체의 절단 중 급격한 파괴(catastrophic fracture)를 방지하기 위해 소결체 내부를 에폭시 레진으로 채워 넣어 굳힌 뒤, 절단하여 내부의 중공 관형 구조가 균일하게 보이도록 하였다.
- [0217] 도 9 및 10은 제조된 소결체를 에폭시 레진(epoxy resin)을 사용하여 굳힌 후, 광학 현미경 및 FE-SEM을 통해 내부 구조를 관찰한 결과와 마이크로-CT를 통해 소결체의 내부 구조를 관찰한 결과를 나타낸다.
- [0218] 이때, 0.5 mm 및 1 mm의 필라멘트 간격을 가지는 소결된 스캐폴드를 에폭시 레진으로 채워 촬영하였다.
- [0219] 도 9에서 (A)는 광학현미경 (B)는 FE-SEM을 통해 촬영한 이미지를 보여준다. 또한, 도 10은 마이크로-CT를 통해 내부를 촬영한 이미지를 보여준다.
- [0220] 상기 광학 현미경 및 FE-SEM 이미지에서 볼 수 있듯이, 각각의 필라멘트 내부에 중공 관형 구조가 있는 것을 확

인할 수 있다. 또한, 이 구조가 소결체 전체에 균일하게 있는지 확인하기 위해 마이크로-CT를 통해 소결된 스캐폴드의 내부 구조를 확인한 결과, 소결된 스캐폴드의 모든 필라멘트에서 중공 관형 구조가 존재한다는 것을 확인할 수 있다.

[0221] 따라서, 본 발명에 따른 코어-셸 피드로드를 통해 제조된 중공 관형 다공성 구조체는 모든 필라멘트 내부에 중공 관형 구조가 만들어 질 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

[0223] 실험예 3. 기공도 측정

[0224] (1) 전체 기공도 및 매크로, 미세 기공률의 측정

[0225] 서로 다른 필라멘트 간격을 가지는 소결체의 기공률을 각각 다른 방법을 사용하여 측정하였다.

[0227] 도 11은 제시된 계산식, 마이크로 CT 및 이미지 J 프로그램을 사용하여 각각 전체(overall), 거시적(macro), 미세(micro) 기공률(porosity)을 측정한 결과를 나타낸다. 상기 도면에서, 매크로 기공률은 마이크로-CT를 통해 측정된 값이며, 미세 기공률은 에폭시 레진으로 채운 스캐폴드에서 미세 다공성 세라믹 부분의 SEM 이미지를 이미지 J 프로그램을 통해 측정된 값이다. 전체 기공률은 하기 식을 사용하여 계산하였다.

[0229] <식>

$$P(\%) = 100 \times (1 - \frac{\rho_a}{\rho_s})$$

[0230]

[0232] 상기 식에서 P는 전체기공율을 의미하고, ρ_a 는 겉보기 밀도(apparent density), ρ_s 는 이론적 밀도(theoretical density)를 의미한다.

[0234] 상기 도 11에 나타난 바와 같이, 0.5 mm의 필라멘트 간격을 가지는 소결체의 전체 기공률은 $74.3 \pm 0.4\%$, 매크로 기공률은 50.7%으로 측정되었고, 1 mm의 필라멘트 간격을 가진 스캐폴드의 전체 기공률은 $79.3 \pm 0.5\%$, 매크로 기공률은 64.6%으로 측정되었다. 또한, 미세 기공률은 0.5 mm 와 1 mm 둘 다 약 60% 유사하게 나왔다.

[0235] 전체, 매크로 기공률의 차이는 서로 다른 필라멘트 간격을 가짐으로서 생기는 매크로 기공의 크기 차이로 인해 생기는 것이다. 미세 기공률은 두 개의 소결체에서 유사하게 측정되었는데, 이는 두 소결체가 동일한 60 vol%의 동결매체 함량을 가지기 때문이다.

[0236] 이러한 결과는 필라멘트 간격을 임의로 조절하는 것으로 매크로 기공의 크기를 조절하고, 이로인해 매크로 및 전체 기공률에 변화를 줄 수 있음을 보여준다. 따라서 스캐폴드 제조 시 원하는 기공률을 가지는 중공 관형 다공성 구조의 세라믹 구조체를 제조할 수 있음을 보여준다.

[0238] (2) 소결된 스캐폴드의 기계적 강도 측정

[0239] 서로 다른 필라멘트 간격을 가지는 소결된 스캐폴드, 즉, 소결체의 기계적 특성을 확인하기 위해 UTM을 통한 압축강도 시험을 진행하였다. 모든 시험은 필라멘트의 방향과 하중을 가하는 방향이 수평이 되도록 수행하였으며, 1 mm/min의 일정한 속도로 하중을 가하였다.

[0241] 도 12는 서로 다른 필라멘트 간격을 가지는 소결체를 universal testing machine(UTM)을 통해 압축강도를 측정한 결과를 나타낸다.

[0242] 도 12에서, 오른쪽 그래프는 소결체의 대표적인 압축시험 거동을 나타내며, 왼쪽 막대그래프는 최대압축강도 및 압축 모듈러스의 평균 및 표준편차를 보여준다. 또한, 아래의 표는 막대그래프의 데이터를 수치화 하여 나타낸

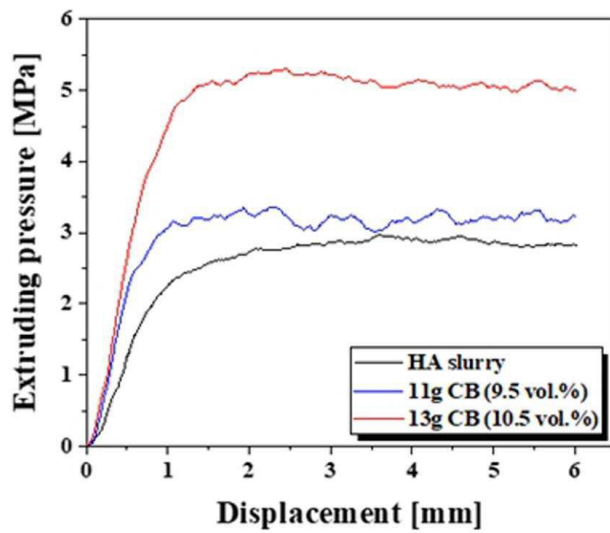
것이다.

[0243] 상기 도 12에 나타난 바와 같이, 최대압축강도(Ultimate compressive strength)와 압축 모듈러스(compressive modulus) 둘 다 0.5 mm의 필라멘트 간격을 가지는 소결체에서 더 크게 나온 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 0.5 mm와 1 mm 간격의 소결체의 기공률 차이로 인해 발생한 것으로 보인다.

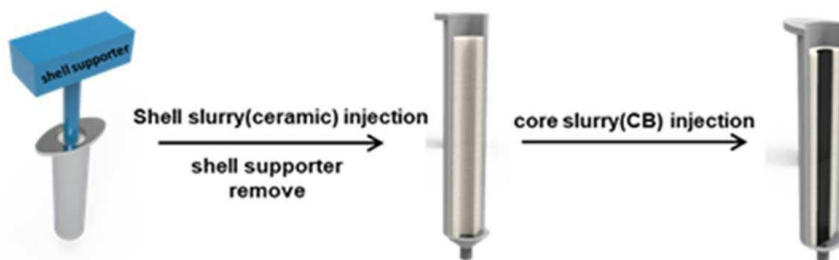
[0244] 이 결과는 필라멘트 간격을 조절함으로써 원하는 기공률 및 압축강도를 가지는 중공 관형 다공성 구조체를 만들 수 있다는 것을 보여준다.

도면

도면1



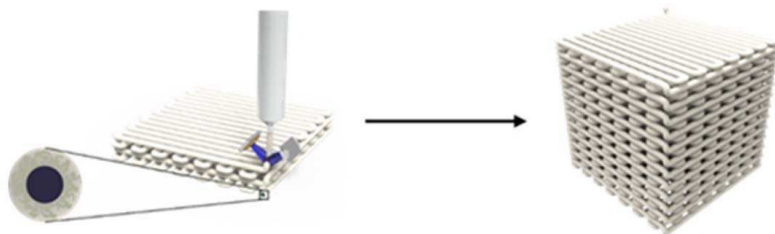
도면2



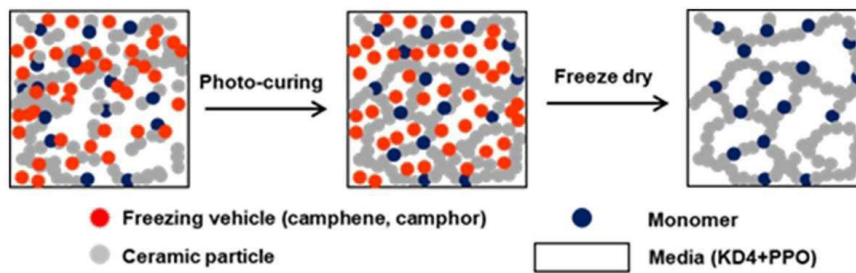
도면3



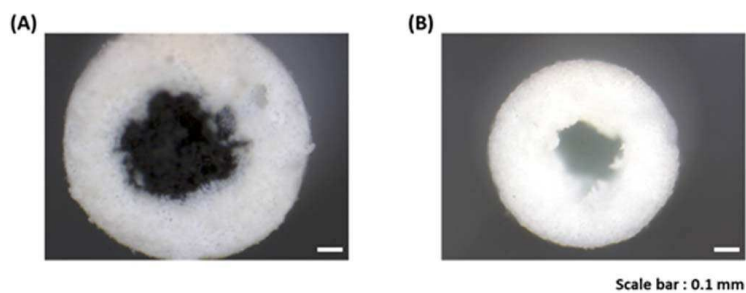
도면4



도면5

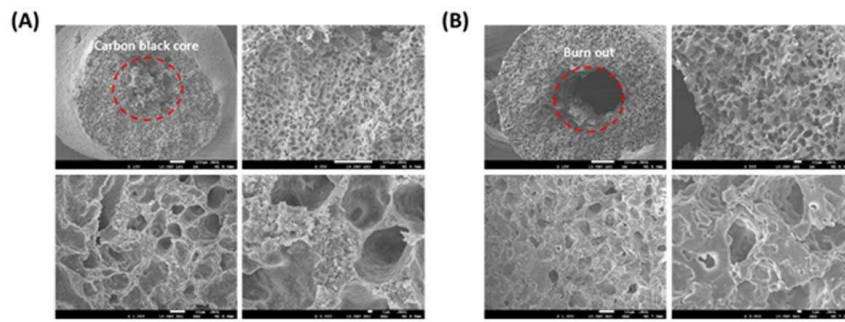


도면6

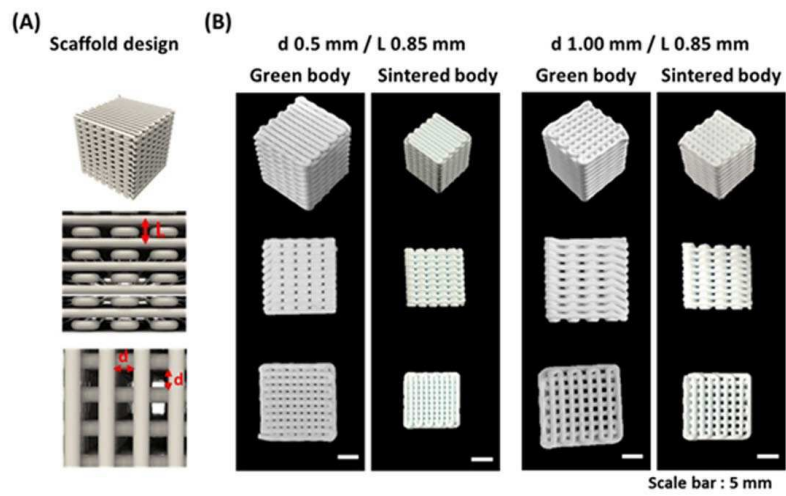


Group	Diameter [mm]	
	Shell	Core
Green body	0.97 ± 0.03	0.43 ± 0.02
Sintered body	0.76 ± 0.02	0.26 ± 0.01

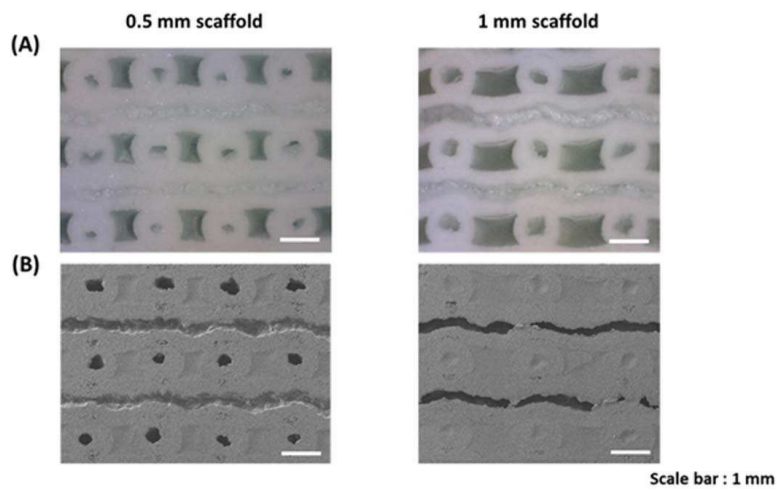
도면7



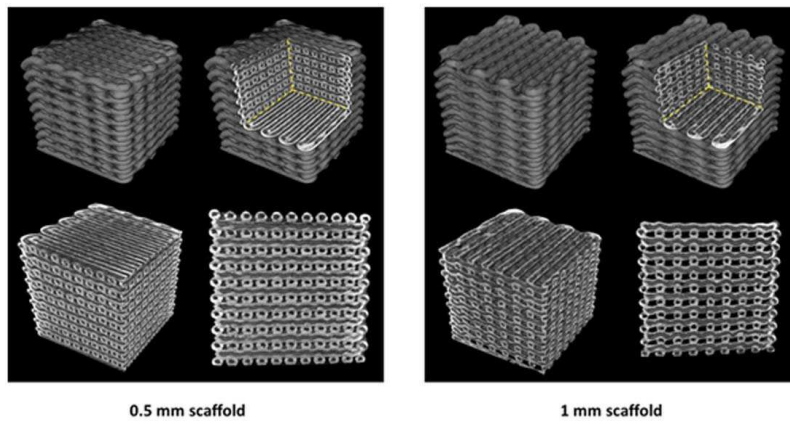
도면8



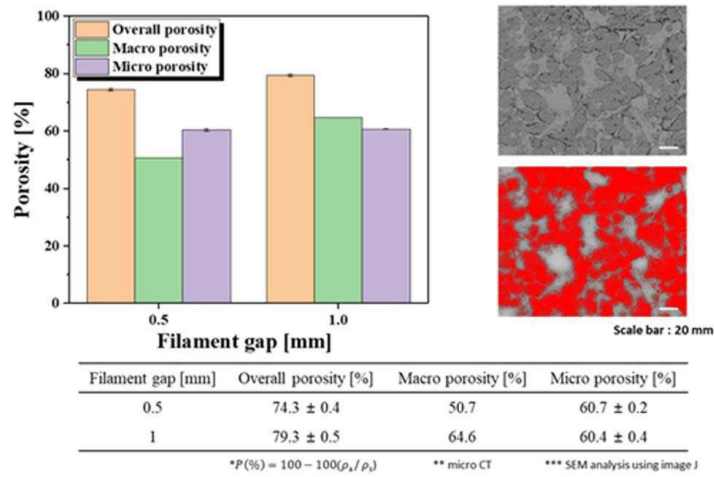
도면9



도면10



도면11



도면12

