

유기농 대두피를 이용한 3D 프린팅용 친환경 필라멘트 개발

최동혁* · 황희윤**†

Development of Eco-Friendly Filament for 3D Printing using Organic Soybean Hulls

Dong-Hyuk Choi*, Hui-Yun Hwang**†

ABSTRACT: This paper explores developing sustainable 3D printing filaments using organic soybean hulls mixed with polylactic acid (PLA). The study experiments with various particle sizes and mixing ratios, examining the physical and mechanical properties of the resulting filaments. Results show that smaller soybean hull particles and specific mixing ratios enhance the filament's quality while maintaining PLA's characteristics. This research signifies a step towards environmentally friendly 3D printing materials, offering a viable alternative to conventional filaments and addressing ecological concerns in the industry.

초 록: 본 논문은 유기농 대두피와 폴릴락틱산(PLA)을 혼합하여 지속 가능한 3D 프린팅 필라멘트 개발을 목표로 한다. 이를 위해, 다양한 입자 크기와 혼합 비율, 혼합 조건에 따른 필라멘트를 제작하였으며, 제작된 필라멘트의 물리적 및 기계적 특성을 측정하였다. 결과는 대두피 분말 입자가 작을수록 그리고 특정 혼합 비율이 필라멘트의 품질을 향상시키면서 PLA의 특성을 유지하는 것으로 나타났다. 이 연구는 유기농 대두피를 이용하여 환경 친화적인 3D 프린팅 필라멘트 개발이 가능함을 보여주는 것으로, 상업적 활용을 위한 기초 데이터를 제공한다는 측면에서 의의를 가진다.

Key Words: 유기농 대두피(Organic soybean hulls), 폴릴락틴산(Polylactic acid), 3D 프린팅(3D printing), 친환경(Eco-friendly)

1. 서 론

최근 3D 프린팅 기술의 발전과 함께, 이 과정에서 발생하는 유독성 기체의 유해성 문제가 사회적으로 주목받고 있다[1]. 이에 따라, 환경에 미치는 영향을 최소화하면서도 효율적인 3D 프린팅을 가능하게 하는 친환경 필라멘트에 대한 연구와 개발이 활발히 진행되고 있다. 특히, 기존의 플라스틱 기반 필라멘트 대신 자연에서 유래한 소재를 사용하는 방향으로 연구가 진행되고 있다[2].

이러한 연구의 일환으로, 에스엠베스트사는 커피 찌꺼기를 활용한 친환경 3D 프린팅 필라멘트 ‘모그’를 개발하여 시장에 선보였다. 이 필라멘트는 재활용 가능한 커피 찌꺼기를 주재료로 하여 환경 오염을 줄이는 동시에, 우수한 인쇄 품질을 제공한다. 이러한 접근 방식은 3D 프린팅 산업에서 환경 보호 및 유해성 문제 해결을 위한 의미있는 시도라 할 수 있다[3].

본 연구에서는 에스엠베스트사의 사례에 발맞추어, 또 다른 친환경 소재인 유기농 대두피를 활용한 3D 프린팅용

Received 28 November 2023, received in revised form 16 December 2023, accepted 19 December 2023

*Department of Mechanical Design Engineering, Andong National University

**Department of Mechanical and Robotics Engineering, Andong National University

†Corresponding author (E-mail: hyhwang@anu.ac.kr)

필라멘트 제조에 주목했다. 2021년 기준 국내 대두 생산량은 11.1만톤, 수입량은 134.3만톤이며, 유기농 대두의 비중은 20% 수준으로 과거 10년간 70% 이상의 성장세를 보이고 있다[4,5]. 대두피는 대두를 두유나 두부로 가공할 때 남는 부산물로 대두 중량의 5~8% 수준으로 비교적 많은 양을 차지하고 있으나, 일반적으로 폐기되거나 축산 사료 등으로 제한적으로만 활용되는 소재이다[6,7]. 이 연구에서는 이 대두피를 재활용하여 친환경적이면서도 효율적인 3D 프린팅 필라멘트를 개발하는 것을 목표로 했다. 연구 과정에서는 대두피의 물리적, 화학적 특성을 분석하고, 이를 바탕으로 3D 프린팅에 적합한 형태로 가공하는 방법을 모색했다. 또한, 필라멘트의 품질, 강도, 내구성 등을 실험을 통해 평가하였으며, 이를 통해 대두피 기반 필라멘트의 잠재적인 활용 가능성을 탐색했다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료

본 연구에서는 (주)꿈꾸는 땅에서 제공한 유기농 대두피를 세정 및 건조하고, 경북바이오랩 메이커스페이스의 중형분쇄기(YF3-1, Capsulcn, China)로 1차 분쇄한 후 미세분쇄기(RT-02A, Rong Tsong Precision Technology Co., Taiwan)를 이용하여 2차 분쇄를 진행하였다. 연구용 체 (DH. Si8039, DH. Si8043, DH. Si8048, Daihan Scientific Group, Korea)를 이용하여 유기농 대두피 분말의 크기가 150~250 μm (coarse powder)와 75~150 μm (fine powder)의 범위를 가지도록 준비하였다.

3D 프린팅용 필라멘트 제작을 위한 기지 재료로는 천연 소재이며 생분해성 소재인 폴리락틱산(Polylactic Acid, PLA)을 펠릿 형태로 가공한 투명 PLA 펠릿(Luminy PLA, Corbion, Netherland)를 사용하였다.

2.2 친환경 필라멘트 제작 방법

대두피 분말과 PLA 펠릿은 혼합 전 진공 오븐을 이용하여 50도에서 3시간 건조하여 준비하였다.

대두피 분말과 PLA 소재 혼합은 소형 압출기 (FILIBOT H450, (주)모던테크)를 이용하였으며, 압출 속도와 압출 온도는 각각 1.5 mm^3/min 과 200°C로 진행하였다. 혼합 조건은 혼합비(1, 3, 10 wt%)와 혼합 반복 회수(1, 2, 3회)에 따라 진행되었다. 혼합 후 압출된 소재는 3 mm 단위로 절단하여 직경 1.5 mm의 대두피 분말-PLA 복합재료 펠릿 형태로 준비하였다.

필라멘트 제작은 대두피 분말-PLA 복합재료 펠릿을 소형 압출기를 이용하여 압출하였으며, 200°C의 압출 온도로 압출 속도(1.0, 1.5, 2.0 mm^3/min)를 달리하였다. Table 1에 유기농 대두피 분말 혼합 PLA 복합재료 필라멘트 제작 변수를 정리하였다.

Table 1. Fabrication parameters of organic soybean hull - PLA composite filaments

Parameter	Value
Mixing ratio (wt%)	1, 3, 10
Number of mixing repetitions	1, 2, 3
Extrusion speed (mm^3/min)	10, 15, 20

2.3 특성 평가 방법

필라멘트의 외관 특성(색, 외형, 표면 정도, 유기농 대두피 분말 분산 등)은 육안 및 현미경으로 관찰하였다.

필라멘트의 밀도는 ASTM D792 (Standard Test Methods for Density and Specific Gravity of Plastics by Displacement)에 따라 제작한 필라멘트의 공기 중의 질량과 물 속에 잠긴 상태의 질량을 측정한 후 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$\rho = \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{water}}} \rho_{\text{water}} \quad (1)$$

여기서 ρ , ρ_{water} , m_{air} , m_{water} 는 각각 필라멘트 밀도(kg/m^3), 물의 밀도(kg/m^3), 공기 중 소재의 겉보기 질량(mg), 소재가 물에 완전히 잠긴 겉보기 질량(mg)을 말한다.

필라멘트의 유리전이 온도는 ASTM D1356 (Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry)에 따라 상온에서 200°C까지 승온 속도 10°C/min로 측정하였다.

필라멘트의 기계적 물성(인장 강성 및 강도)은 ASTM D638 (Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics)에 따라 인장 시험기(KU7000M-1N, KMNT Co., Ltd., Korea)와 디지털 이미지 상관법(Digital Image Correlation, DIC)을 이용하여 헤드 크로스의 속도 5 mm/min 로 수행하였다.

3. 제작 및 특성 평가 결과

3.1 외관 검사

Fig. 1은 75~150 μm 크기의 유기농 대두피 분말 3 wt%를 혼합하여 1.5 mm^3/min 의 속도로 압출하였을 때, 혼합 반복 회수에 따른 필라멘트의 외관을 보여주는 사진이다.

혼합 횟수가 증가함에 따라 필라멘트의 외형이 실린더 형상에 가까워지는데, 이는 혼합 횟수의 증가로 인해 대두피 분말이 PLA 내에 균일하게 분포하게 되며, 결과적으로 외형이 매끄러워지기 때문으로 판단된다. 한편, 대두피 분말이 200°C에 노출되는 횟수가 증가함에 따라 갈변 현상이 발생하며, 이로 인해 혼합 횟수가 증가함에 따라 색상이 밝은 노란색에서 어두운 갈색으로 변하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 혼합 횟수의 증가에 따라 필라멘트의 직경이 가늘어지는 현상이 관찰되는데, 이는 대두피 분말이 PLA 내에 균일하게 분포하게 되면서 외형이 매끄러워지고, 노즐을 통해 빠져나올 때 발생하는 스웰링 현상이 감소하기 때



Fig. 1. Organic soybean hull - PLA composite filament according to the number of mixing repetitions (Top: 1 time, middle: 2 times, bottom: 3 times)



Fig. 2. Organic soybean hull - PLA composite filament according to the mixing ratios (Top: 10 wt%, middle: 3 wt%, bottom: 1 wt%)

문이다.

Fig. 2는 150~250 μm 크기의 유기농 대두피 분말을 2회 혼합하고 2.0 mm^3/min 의 속도로 압출하였을 때, 혼합비에 따른 필라멘트의 외관을 보여주는 사진이다. 혼합비의 증가는 대두피 분말이 PLA 내에서의 분포가 어려워지고 필라멘트 바깥쪽에 분말이 위치할 가능성이 커지기 때문에, 혼합비가 증가함에 따라 필라멘트의 외형이 불규칙적으로 실린더 형상에서 벗어나는 것을 볼 수 있다. 혼합비의 증가는 색상이 밝은 노란색에서 어두운 갈색으로 변하는 원인이 되는데, 이는 대두피 분말이 200°C에 노출되는 정도가 증가하면서 갈변 현상이 일어나기 때문으로 판단된다. 또한, 혼합비가 증가함에 따라 필라멘트의 직경이 굵어지며, 혼합비의 증가로 인해 대두피 분말이 PLA 내에 상대적으로 많아지면서 외형이 불규칙해지고, 용융 소재의 점도가 높아져 노즐을 통해 빠져나올 때 발생하는 스웰링 현상이 증



Fig. 3. Organic soybean hull - PLA composite filament according to the extrusion speed (Top: 10 rpm, middle: 15 rpm, bottom: 20 rpm)



Fig. 4. Organic soybean hull - PLA composite filament according to the powder size (Top: fine powder, bottom: coarse powder)

가하는 것으로 보인다.

Fig. 3은 150~250 μm 크기의 유기농 대두피 분말 3 wt%를 2회 혼합하여 압출하였을 때, 압출 속도에 따른 필라멘트의 외관을 보여주는 사진이다. 압출 속도가 증가함에 따라 필라멘트의 외형이 실린더 형상에 가까워졌으며, 이는 압출 속도가 느릴 때 용융 상태에서 상대적으로 오래 머무르게 되므로 대두피 분말이 200°C에 노출되는 시간이 길어져 대두피 분말의 변형(탄화)이 일어나기 때문으로 판단된다. 한편, 대두피 분말이 200°C에 노출되는 정도가 증가함에 따라 갈변 현상이 발생하며, 이로 인해 압출 속도가 감소함에 따라 색상이 밝은 노란색에서 어두운 갈색으로 변하는 것을 확인할 수 있다. 하지만, 압출 속도와 필라멘트 직경 사이에는 명확한 상관성을 확인할 수 없었다. 빠른 압출 속도로 인해 재료의 토출량이 많아지기 때문에 압출 속도가 빨라질수록 필라멘트 직경이 상대적으로 굵어질 것으로 예상하였으나, 1.0 mm^3/min 정도의 낮은 압출 속도에서는 대두피 분말의 변형으로 인한 외관 형상의 불규칙성이 필라멘트 직경에 영향을 미친 것으로 보인다.

Fig. 4는 유기농 대두피 분말 3 wt%를 2회 혼합하여 10 rpm으로 압출하였을 때, 분말 입자 크기에 따른 필라멘트의 외관을 보여주는 사진이다. 대두피 분말 입자 크기가 감소함에 따라 필라멘트의 외형이 실린더 형상에 가까워졌으며, 이는 대두피 분말 입자 크기의 감소로 대두피 분말이 PLA 내에 균일하게 분포하게 되면서 외형이 매끄러워지기 때

문으로 판단된다. 대두피 분말 입자 크기의 감소는 PLA 내 입자 분포의 균일화를 가져오며, 굵은 입자의 감소로 인해 큰 입자 크기에서 발생하는 갈변 현상이 상대적으로 적어 지므로, 대두피 분말 입자 크기가 감소함에 따라 색상이 투명하지만 불균일한 노란색에서 균일한 노란색으로 불투명도가 높아졌다. 또한, 대두피 분말 입자 크기가 증가함에 따라 필라멘트 직경이 상대적으로 굵어졌으며, 이는 대두피 분말 입자 크기의 증가로 외형이 불규칙해지고 스웰링 현상이 증가하기 때문으로 보인다.

위와 같은 외관 특성 분석을 통하여, 유기농 대두피 분말과 PLA를 혼합한 복합재료 필라멘트의 외관이 불균일하지 않고 대두피 분말의 탄화 현상이 없으며 색상이 균일하게 유지되도록 하는 최적 공정 조건을 도출할 수 있었다. 본 연구 결과에 따르면, 75~150 μm 크기의 유기농 대두피 분말을 3 wt% 비율로 2회 혼합한 후, 1.0 mm^3/min 의 압출 속도로 필라멘트를 제작하는 것이 이러한 조건을 만족시키는 최적의 공정으로 판단된다.

3.2 밀도 및 유리전이 온도

대두피와 PLA의 밀도는 각각 1010 kg/m^3 와 1240 kg/m^3 이므로[8,9], 3 wt% 대두피 분말이 함유된 PLA 필라멘트의 이론적인 계산 밀도는 아래 식으로 계산할 수 있다 [10].

$$\rho = \frac{1}{W_{sh}/\rho_{sh} + (1 - W_{sh})/\rho_{PLA}} = 1230 \text{ kg/m}^3 \quad (1)$$

여기서 ρ , ρ_{sh} , ρ_{PLA} , W_{sh} 는 각각 필라멘트 밀도(kg/m^3), 대두피 분말의 밀도(kg/m^3), PLA의 밀도(kg/m^3), 대두피 분말의 질량 분율(Weight fraction)을 말한다. 최적 공정으로 제작된 유기농 대두피 분말-PLA 복합재료 필라멘트의 밀도 측정 결과 $1235.3 \pm 2.1 \text{ kg}/\text{m}^3$ 으로 이론적인 계산 밀도와 유사하였다.

필라멘트 기지 재료인 PLA와 유기농 대두피 분말-PLA 복합재료 필라멘트의 DSC 측정 결과를 Fig. 5에 나타내었다. PLA와 제작한 필라멘트의 유리전이 온도(T_g)는 각각 57.8°C와 57.7°C로 측정되었으며, 유기농 대두피 분말 혼합에 따른

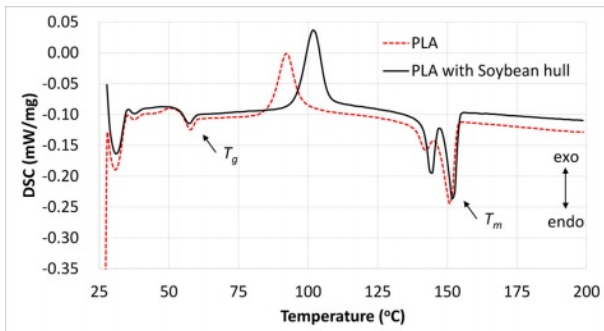


Fig. 5. DSC test results of PLA and organic soybean hull - PLA composite filament

유리전이 온도의 변화는 없는 것으로 관찰되었다. 또한, 문헌상 보고된 PLA의 유리전이 온도인 60°C와 유사한 결과를 보였다. DSC 선도로부터 도출한 용융 온도(T_m)은 PLA가 150.8°C, 제작한 필라멘트가 151.7°C였으며, 용융 온도에도 유기농 대두피 분말의 혼합은 영향이 없다고 보인다. 또한, 문헌상 보고된 PLA의 용융 온도 범위인 160~170°C와 비슷한 결과로 판단된다.

이로서 PLA로만 제작된 필라멘트와 유기농 대두피 분말-PLA 복합재료 필라멘트는 3D 프린팅에 동일한 온도 조건을 적용할 수 있을 것으로 예상된다.

한편, 91.8°C(PLA 필라멘트)와 101.7°C(유기농 대두피 분말-PLA 복합재료 필라멘트)에서 관찰되는 발열 피크는 저온 결정화에 의한 것으로, 문헌상에서는 순수 PLA의 발열 피크를 100°C 전후로 보고되고 있음을 볼 때 유사한 수준으로 보인다[11]. 다만, 유기농 대두피 분말-PLA 복합재료 필라멘트의 발열 피크가 약 10°C 정도 높은데, 이는 대두피 분말 함유로 인해 가소성을 낮추기 때문으로 판단된다[12].

3.3 기계적 물성

Fig. 6은 PLA와 유기농 대두피 분말-PLA 복합재료 필라멘트의 인장 시험으로 측정된 응력-변형률 선도이며, 이로부터 계산한 인장 강성, 인장 강도 및 연신율 데이터는 Table 2에 나타내었다.

PLA의 물성은 제조사와 문헌상의 정보와 유사한 수준으로 보이므로 인장 시험은 신뢰할 수 있다고 판단하였다. 유기농 대두피 분말-PLA 복합재료 필라멘트의 인장 강성은

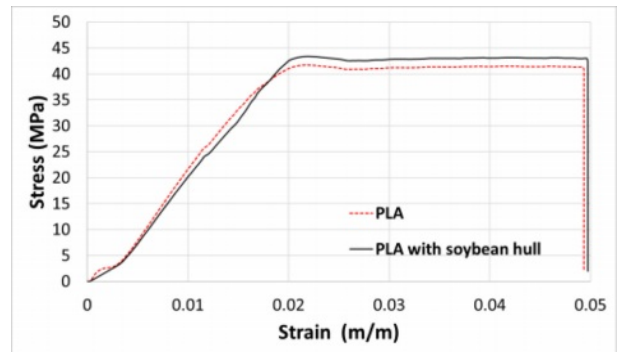


Fig. 6. Tensile test results of PLA and organic soybean hull - PLA composite filament

Table 2. Mechanical properties of PLA and organic soybean hull-PLA composite filaments

Parameter	PLA	Organic soybean hull-PLA composite filament
Tensile modulus (GPa)	3.65±0.21	3.51±0.33
Tensile strength (MPa)	41.5±2.85	43.1±3.12
Elongation (%)	4.93±0.85	4.98±0.71

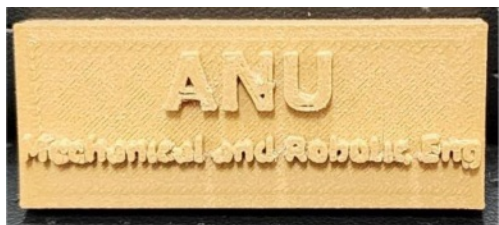


Fig. 7. 3D printed part using organic soybean hull – PLA composite filament

PLA보다 3.8% 감소하였으며, 강도와 연신율은 각각 3.9%, 1.0% 향상되었다.

문헌상에 보고되고 있는 대두피 분말 섬유의 강성은 0.48 GPa로 PLA에 비해 1/10 수준이므로, PLA에 대두피 분말을 혼합하게 되면 인장 강성은 낮아지게 된다. 혼합물 법칙을 이용하여 계산한 3 wt% 대두피 분말-PLA 복합재료의 인장 강성은 3.53 GPa이므로 측정된 값과 유사함을 알 수 있다.

3.4 3D 프린팅 특성

Fig. 7은 제작한 유기농 대두피 분말-PLA 복합재료 필라멘트를 사용하여 3D 프린팅한 결과물이다. 3D 프린팅은 Ender3-Pro (Creality 3D, China)을 이용하여 수행되었으며, 가로 × 세로 × 두께는 50 mm × 20 mm × 5 mm이다. 3D 프린팅을 원활히 수행되었으며, PLA 소재 보다는 표면의 질감이 다소 거친 것을 확인할 수 있다. 이는 유기농 대두피 분말의 영향으로 판단된다.

3.5 결과 고찰

3D 프린팅용 친환경 생분해성 필라멘트로서 유기농 대두피 분말-PLA 복합재료 필라멘트의 가능성은 충분히 확인할 수 있었다.

다만, PLA와 비교하여 경쟁력을 가지기 위해서는 인장 강도와 같은 기계적 특성의 개선이 필요하다고 판단된다.

본 연구에서 활용한 유기농 대두피 분말의 크기를 더 줄이고 분말의 표면 처리를 통해 PLA 내 분산성을 높이고 컴파운딩 공정을 거쳐 혼합 특성을 개선하게 되면 유기농 대두피 분말의 함유량을 높일 수 있어 기계적 강도의 향상이 가능할 것으로 보인다. 또한, 유기농 대두피를 재활용하여 사용하는 것이므로 유기농 대두피 분말의 함유량을 높이면 필라멘트 제작 비용도 낮출 수 있을 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 연구에서는 유기농 대두피를 활용하여 3D 프린팅용 친환경 생분해 필라멘트를 개발하였다. 외관 특성, DSC 검사, 기계적 물성 평가 등을 통해 대두피 분말의 입자가 작고 반복 회수가 2회 및 압출 속도가 10 rpm일 때 제작한 필

라멘트 외관 특성이 우수하고 직경 및 표면이 균일함을 알 수 있었다. 또한, 개발한 필라멘트를 이용하여 3D 프린팅을 하였을 때, PLA와 유사한 수준의 프린팅 품질을 얻을 수 있었다.

대두피를 활용한 필라멘트 개발은 자원 재활용 측면에서 중요한 의미를 가짐과 동시에, 3D 프린팅 분야에서 환경 친화적인 소재 사용의 가능성을 확대하는 데 기여할 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 한국산업기술평가관리원이 지원하는 연구과제 (과제명: 복합재료 정밀가공 소재 및 부품 제조 기술지원 플랫폼 개발)로 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

REFERENCES

1. Park, J., Jeon, H., Oh, Y., Park, K., and Yoon, C., "Understanding Three-dimensional Printing Technology, Evaluation, and Control of Hazardous Exposure Agents," *Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene*, Vol. 28, No. 3, 2018, pp. 241-256.
2. Deb, D., and Jafferson, J.M., "Natural Fibers Reinforced FDM 3D Printing Filaments," *Materials Today: Proceedings*, Vol. 46, Part 2, 2021, pp. 1308-1318, 2021.
3. Kim, H., "The Potential of Product Design Made from Coffee Waste-Biomaterial for Sustainable 3D Printing," *Journal of Integrated Design Research*, Vol. 16, No. 3, 2017, pp. 61-70.
4. Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs, "Key Statistics for Agriculture, Livestock and Food in 2022," 2022.
5. United States Department of Agriculture, "Economic Research Service's Feed Grains Outlook, August 2021," 2020.
6. Bittencourt, G.A., Vandenberghe, L.P.S., Kim, V.D., Herrmann, L.W., de Mello, A.F.M., Vásquez, Z.S., Karp, S.G., and Soccol, C.R., "Soybean Hulls as Carbohydrate Feedstock for Medium to high-value Biomolecule Production in Biorefineries: A Review," *Bioresource Technology*, Vol. 339, 2021, 125594.
7. Liu, S.X., and Chen, D., "Novel Gluten-Free Amaranth and Oat Flour Cookies Fortified with Soybean hulls," *Food and Nutrition Sciences*, Vol. 14, No. 8, 2023, pp. 699-719.
8. Manan, M.A., and Webb, C., "Insights Into Physical Characterization of Solid State Fermentation: From Preliminary Knowledge To Practical Application," *Journal of Biotech Research*, Vol. 10, 2019, pp. 271-282.
9. Farah, S., Anderson, D.G., and Langer, R., "Physical and Mechanical Properties of PLA, and Their Functions in Widespread Applications - A Comprehensive Review," *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol. 107, 2016, pp. 367-392.
10. Lee, D.G., and Suh, N.P., *Axiomatic Design and Fabrication of Composite Structures*, Oxford University Press, Inc., New York, US, 2006.

11. Li, Q., Zhang, R., and Shao, C., "Cold Crystallization Behavior of Glassy Poly(lactic acid) Prepared by Rapid Compression," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 55, No. 2, 2015, pp. 359-366.
12. Hesami, M., and Jalali-Arani, A., "Cold Crystallization Behavior of Poly(lactic acid) in Its Blend with Acrylic Rubber; the Effect of Acrylic Rubber Content," *Polymer International*, Vol. 66, No. 11, 2017, pp. 1564-1571.