

액조광경화 3D프린팅 액체 레진 및 세척제의 벌크시료 분석 연구

김성호^{1*} · 김영태¹ · 박해동¹ · 천태영²

¹한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원, ²고신대학교 복음병원

Bulk Sample Analysis of Liquid Resins and Cleaning Agents Used in Vat Photo-polymerization 3-D Printing Operations

Sungho Kim^{1*} · Youngtae Kim¹ · Hae Dong Park¹ · Taeyoung Cheon²

¹Occupational Safety and Health Research Institute, Korea Occupational Safety and Health Agency

²Kosin University Gospel Hospital

ABSTRACT

Objectives: This study aimed to identify chemical substances potentially released from liquid resins and cleaning agents used in vat photo-polymerization 3D printing.

Methods: Six liquid resin samples and two cleaning agent samples were collected from four workplaces using stereolithography and digital light processing 3D printing. Bulk samples were analyzed using headspacegas chromatography-mass spectrometry under equilibrium temperatures of 60°C and 200°C. Detected substances were reviewed according to regulatory classifications under the Occupational Safety and Health Act.

Results: Several volatile and semi-volatile compounds were detected from the liquid resin and cleaning agent samples. In liquid resin samples, benzene, chlorobenzene, 1,1-dichloro-1-fluoroethane, ethanol, and methyl ethyl ketone were detected at 60°C. Additional compounds, including organic acids, aldehydes, and higher-boiling substances, were detected at 200°C. In cleaning agent samples, halogenated organic compounds such as 1,1-dichloro-1-fluoroethane, 1,2-dichloropropane, and trichloromethane were identified. Some detected substances were classified as hazardous factors subject to work environment monitoring or special health examinations.

Conclusions: Liquid resins and cleaning agents used in vat photo-polymerization 3D printing may contain or release hazardous chemical substances not fully identified through product information alone. Because this study was based on bulk sample screening, further workplace air monitoring and personal exposure assessment are needed to evaluate actual worker exposure.

Key words: Vat photo-polymerization, 3D printing, liquid resin, cleaning agent, sample analysis

I. 서론

액조광경화 3D프린팅 방식은 빛을 조사하여 플라스틱

등 소재의 중합반응을 일으켜 선택적으로 적층하는 방식이다. 이 기술은 광원에 따라 크게 세 가지로 분류되며, 대표적으로 SLA(stereolithography apparatus), DLP

*Corresponding author: Sungho Kim, Tel: 052-703-0864, E-mail: sungho.kim@kosha.or.kr
Occupational Health Research Bureau, Occupational Safety and Health Research Institute, Korea Occupational Safety and Health Agency, 400 Jongga-ro, Jung-gu, Ulsan 44429
Received: May 27, 2026 Revised: July 22, 2026, Accepted: August 4, 2026

 Sungho Kim <http://orcid.org/0000-0002-0158-1244>

 Youngtae Kim <https://orcid.org/0009-0002-1759-3845>

 Hae Dong Park <http://orcid.org/0000-0002-3497-0369>

 Taeyoung Cheon <https://orcid.org/0009-0005-0684-9501>

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

(digital light processing), LCD(liquid crystal display) 방식이 있다(Wohlers Associates, 2020). SLA 방식은 자외선(ultraviolet, UV)을 점(point) 단위로 수지를 선택적으로 경화시키는 기술로 표면 조도와 정밀도가 매우 우수하다는 장점이 있으나, 출력 시간이 길어진다는 단점이 있다(Park et al., 2018). DLP 방식은 UV를 한 층의 단면 전체를 면 단위로 동시 경화시키기 때문에 출력 속도가 SLA 대비 빠르다는 장점은 있으나 정밀도가 낮다는 단점이 있다. DLP 방식과 유사한 LCD 방식은 스마트폰이나 모니터에 쓰이는 LCD 패널을 활용하는 기술로 패널을 정기적으로 교체해야 하므로 유지보수 비용이 DLP 방식보다 높다는 단점이 있다(Huang et al., 2020).

국내 액조광경화 3D프린팅 매출 비중은 19.7%로 재료압출 방식(37.6%), 분말베드 용해(28.5%) 방식 다음으로 높으며, 3D프린팅 활용기업 중 액조광경화 3D프린터 도입 비중은 25.2%로 재료압출 방식(69.7%) 다음으로 높았다(NIPA, 2024a). 활용되는 분야로는 치과 분야, 환자 맞춤형 수술 가이드, 주얼리 산업까지 높은 정밀도와 맞춤형이 중요한 다양한 산업 분야로 확대되고 있는 추세이다(Caussin et al., 2024).

액조광경화(DLP 방식) 3D프린팅 작업 중 발생하는 나노입자는 재료압출 방식에 비해서 상대적으로 적다고 보고되었다(NIPA, 2024b). Stefaniak et al.(2020)의 챔버 연구에서는 DLP 방식과 SLA 방식에 따른 입자 수농도와 입경 분포를 비교하였다. 나노입자 방출량(pt/g)은 DLP 방식이 $3.3\text{--}9.2 \times 10^8 \text{ pt/g}$ 수준이었으며, SLA 방식은 $1.3\text{--}2.8 \times 10^8 \text{ pt/g}$ 수준으로 나타나, DLP 방식이 SLA 방식보다 약 2-5배 높은 방출량을 보였다. 또한 DLP 광중합 3D프린터의 평균 입경은 15-29 nm로, SLA 방식의 41-45 nm에 비해 상대적으로 작아 폐포에 침착될 가능성이 더 높은 특성을 나타냈다. Väisänen et al.(2019) 연구에서는 다양한 방식의 3D프린팅 작업 중 발생하는 나노입자를 평가하였으며, 이 중 SLA 광중합 방식의 입자 수농도는 $1,200 \text{ pt/cm}^3$ ($780\text{--}2,150 \text{ pt/cm}^3$), $8,020 \text{ pt/cm}^3$ ($4,510\text{--}13,510 \text{ pt/cm}^3$) 수준으로 조사되었다. 이는 다른 3D프린팅 방식에 비해 매우 낮거나 중간 수준으로 평가되었다. 반면, Zhang et al.(2022)의 챔버 연구에서는 SLA 광중합 3D프린팅의 공정 단계별 입자 수농도를 분석하였다. 그 결과, 프린팅 작업 시 입자 수농도는 $1\text{--}10 \text{ pt/cm}^3$, 세척 작업 시 $56\text{--}68 \text{ pt/cm}^3$, 경화 작업 시 $55\text{--}83 \text{ pt/cm}^3$ 으로 나타나 전반적으로 매우 낮은 수준

을 보였다.

Väisänen et al.(2019) 연구에서는 SLA 광중합 3D프린팅 액체레진 투입 작업 시 총휘발성유기화합물(TVOC, total volatile organic compounds) 평균 농도가 $277 \mu\text{g/m}^3$ ($182\text{--}427 \mu\text{g/m}^3$), $138 \mu\text{g/m}^3$ ($176 \mu\text{g/m}^3$)이었으며, 이소프로필 알코올을 사용하는 후처리 작업에서는 TVOC 평균 농도가 $11,084 \mu\text{g/m}^3$ 로 나타나, 후처리 작업 중 TVOC 농도가 20-40배 이상 증가하는 것으로 보고하였다. 또한 다양한 3D프린팅 방식의 공정을 평가한 결과, 액조광경화 3D프린팅 후처리 작업에서 TVOC 농도가 가장 높게 나타났다고 보고하였다. Zhang et al.(2022) 연구에서는 프린팅 작업 중 TVOC 농도가 $241 \mu\text{g/m}^3$ 수준으로 보고되었으며, 후처리 과정에서 사용하는 이소프로필 알코올 농도가 가장 높게 나타났다고 하였다. 또한 포름알데히드, 아세톤 등 다양한 물질이 검출되었다고 보고하였다.

Zisook et al.(2020) 연구에서는 VP(SLA)를 포함하여 네 가지 3D프린팅 기술에서 발생하는 입자상 및 가스상 물질을 측정하였으며, VP(SLA)에서 검출된 VOCs는 아세톤(245 ppb), 이소프로판올(560 ppb), 플루오린(6.6 ppb)이었고, 프로필렌, 톨루엔, 안티몬은 불검출로 나타났다. Yang & Li(2018) 연구에서는 VP(SLA) 3D프린팅 작업 중 TVOC 피크 농도가 작업 시작 후 약 4.62분 경과 시 $2,629 \mu\text{g/m}^3$ 및 $5,235 \mu\text{g/m}^3$ 수준으로 나타났으며, 프린팅 완료 후 2분이 지난 시점에서도 $6,177 \mu\text{g/m}^3$ 의 TVOC 피크 농도가 유지되었다고 보고하였다. 또한 후공정인 에탄올 세척 작업에서도 TVOC 피크 농도가 나타났다고 보고하였다.

이처럼 3D프린팅 작업환경의 공기 중 화학물질 농도가 상대적으로 낮게 보고되는 경우에도, 작업자들은 다양한 경로를 통해 예기치 못한 건강 영향을 겪을 수 있다. 연구에 따르면 아크릴레이트 기반 레진을 반복적으로 취급한 작업자에서 알레르기 접촉피부염이 발생한 사례가 보고되었고(Creytens et al., 2017; Fenech et al., 2024), 휘발성유기화합물 및 초미세입자 노출과 관련하여 기침, 발열, 호흡곤란 등 과민성 폐렴과 유사한 증상이 보고된 바 있다(Johannes, 2016). 또한 후처리 공정에서 이소프로판올을 이용한 세척 작업 중 증증 알레르기 접촉피부염이 발생한 사례도 보고되었다(Creytens et al., 2017). 액조광경화 방식 3D 프린팅 공정과 관련하여 기존 연구들은 주로 작업환경 중 입자상 물질 및 휘발성유기화합물의 농도 평가에 초점을 두어 왔다.

그러나 해당 공정에서 사용되는 액체 레진과 세척제의 원재료 성분, 물질안전보건자료(material safety data sheet, MSDS)에서 확인할 수 없는 성분, 그리고 공정 중 생성 또는 방출될 수 있는 잠재적 부산물에 대한 정보는 상대적으로 부족한 실정이다.

따라서 본 연구의 목적은 액조광경화 3D 프린팅 공정에서 사용되는 액체 레진 및 세척제의 별크시료를 분석하여, MSDS상에 기재되지 않은 화학성분과 공정 중 발생 가능한 잠재적 유해물질을 확인하는 것이다. 나아가 본 연구 결과를 통해 향후 작업자 개인 노출평가, 환기 및 보호구 관리, 화학물질 정보 제공 등 실질적인 관리방안 마련을 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

II. 연구 방법

1. 연구 대상 및 시료 구성

시료 수집은 2024년 5월 13일부터 28일까지 진행하였다. 액조광경화 3D프린팅 사업장 4개소를 방문하여 사업주의 협조를 얻어 각 사업장에서 사용하고 있는 액체 레진과 세척제를 수집하였다. 대상 사업장들은 주로 수도권(3개소), 영남권(1개소)에 위치하고 있었으며, 주요 산업 분야는 자동차 부품 시제품 제작, 디자인 모형 제작, 인공관절 제작 등이었다. 해당 사업장들은 근로자 수는 10인 미만 규모의 소규모 사업장으로, 공정 내에 2-10대의 3D 프린터를 가동하고 있었다.

수집된 각 시료의 화학적 기반과 잠재적 유해 부산물

발생 간의 연관성을 분석하기 위해 MSDS를 바탕으로 각 제품의 주성분을 확인하였다. A 사업장의 레진은 세라믹 충전제(Zr, Al 등)와 헥사메틸렌 디아크릴레이트(HDDA), 우레탄 아크릴레이트 등으로 구성된 세라믹 함유 아크릴레이트계 수지였다. 사업장 C(SLA 방식)는 비스페놀 A 에폭시와 에폭시 아크릴레이트(DPGDA 등)가 결합된 하이브리드 에폭시-아크릴레이트계 레진 3종을 사용하였으며, 세척제 2종은 1,1-디클로로-1-플루오로에탄과 디메틸 카보네이트를 주성분으로 하는 할로젠화 복합 유기용제였다. 사업장 D(DLP 방식)의 레진은 에톡실화 비스페놀 A 디메타크릴레이트 및 UDMA 성분을 포함한 메타크릴레이트계 레진이었다(Table 1).

액체 레진은 광경화성 수지로 빛과 반응하여 고체화되는 경향이 있기 때문에 50 mL Falcon 튜브에 약 15 mL 정도 담은 후에 은박지로 포장하여 빛의 투과를 차단하였고, 세척제도 액체 레진과 동일한 방법으로 수집하였고, 은박지를 사용하지는 않았다. 각 사업장마다 수집한 시료는 아이스박스에 넣어서 운반하였고, 분석하기 전까지 냉장실(5℃)에서 보관하였다.

2. 헤드스페이스 GC-MS 분석

수집된 액체레진 및 세척제 시료는 헤드스페이스 가스크로마토그래피-질량분석기(headspace gas chromatography-mass spectrometry, HS-GC-MS)를 이용하여 분석하였다. 헤드스페이스 시료 도입 장치는 TriPlus™ 500 headspace autosampler(Thermo Fisher Scientific,

Table 1. Classification of liquid resins and cleaning agents for main components based on MSDS, region and industrial sector

Category	Printing technology	N	Main components (based on MSDS)	Workplace region		Industrial sector
Liquid resin	DLP	1	Zirconium oxide, hexamethylene diacrylate, TPO / ceramic-filled acrylate resin	A	SMR	Automotive parts manufacturing, etc.
Liquid resin	DLP	1	Aluminum oxide, urethane acrylate, HDDA, TPO / ceramic-filled urethane acrylate resin	A	YR	Automotive parts manufacturing, etc.
Liquid resin	DLP	1	Ethoxylated bisphenol A dimethacrylate, UDMA / methacrylate-based resin	D	SMR	Artificial joint manufacturing, etc.
Liquid resin	SLA	3	Bisphenol A epoxy, epoxy acrylate, DPGDA / hybrid epoxy-acrylate resin	C	SMR	Design product prototype
Cleaning agent	SLA	2	1,1-Dichloro-1-fluoroethane, dimethyl carbonate / halogenated & mixed organic solvent	C	SMR	Design product prototype
8						

* Abbreviation, SMR: Seoul Metropolitan Region, YR: Yeongnam Region, DLP: digital light processing, SLA: stereolithography apparatus, MSDS: material safety data sheet, TPO: diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide, HDDA: hexamethylene diacrylate, DPGDA: dipropylene glycol diacrylate, UDMA: urethane dimethacrylate.

USA)를 사용하였으며, 시료는 20 mL 바이알에 밀봉하여 분석하였다. 바이알 평형 온도는 시료의 휘발 특성에 따라 60, 200℃로 각각 설정하였고, 평형 시간은 5분으로 하였다.

바이알 평형 온도는 실제 공정의 특성을 반영한 온도(60℃)와 강제적인 열적 스트레스를 가하여 잠재적 열분해산물을 탐색하기 위한 가혹조건의 온도(200℃)로 설정하였다. 60℃ 조건은 최근 액체 레진의 점도를 낮추기 위해 사용되는 수조 가열(vat heating) 온도 및 출력물의 기계적 강도를 높이기 위한 UV 후경화(post-curing) 챔버의 일반적인 가동 온도를 반영한 것이다. 이는 일상적인 작업환경에서 지속적으로 방출될 수 있는 휘발성유기화합물(VOCs)을 평가하기 위함이다. 200℃ 조건은 아크릴레이트 및 에폭시계 수지의 광중합(photopolymerization) 특성을 반영한 가혹 조건(worst-case scenario)이다. 3D프린팅은 일차적으로 자외선(UV)에 의한 반응이지만, 라디칼에 의한 가교 반응은 강력한 발열 반응을 동반한다. 광원이 조사되는 미세한 국소 부위에서는 순간적으로 높은 반응열이 발생하며, 이로 인해 광분해(photodegradation)와 열분해(thermal degradation)가 복합적으로 발생할 수 있다. 따라서 200℃라는 고온 조건은 이러한 광중합 발열 현상 및 기기 과열 상황을 모사하여, 실제 공정에서 방출될 가능성이 있는 잠재적 고비점 부산물 및 열분해 산물을 최대한 스크리닝하기 위해 설정되었다.

평형 과정 중 시료는 중간 강도의 교반 조건에서 유지하였고, 바이알 가압은 100 kPa 압력모드에서, 평형 시간은 0.2분으로 하였다. 루프 및 시료 이동 경로의 온도는 시료의 응축을 방지하기 위해 150 ℃로 유지하였으며, 루프 압력은 70 kPa, 루프 평형 시간은 1분으로 설정하였다. 주입 방식은 표준 주입(standard injection) 방식으로 0.5분 동안 1.0 mL로 주입하였다.

가스크로마토그래피-질량분석은 ISQ 7210 GC-MS 시스템(Thermo Fisher Scientific, USA)을 사용하였다. 분리 컬럼은 TG-35MS 모세관 컬럼(30 m × 0.25 mm I.D., 0.50 μm film thickness)을 사용하였다. 주입구는 split 모드로 운전하였으며, split 분할비는 200:1, 온도는 220℃로 설정하였다. 운반기체는 헬륨을 사용하였으며, 컬럼 유속은 1.2 mL/min으로 일정하게 유지하였다. GC 오븐 온도 프로그램은 초기 80℃에서 시작하여 80℃에서 150℃까지 분당 약 10℃의 속도로 7분간 승온한 후, 150℃에서 220℃까지 0.7분 동안 추

Table 2. Headspace GC-MS analytical conditions for liquid resin and cleaning agent samples

Category	Parameter	Operating condition
Headspace sampler	Instrument	TriPlus™ 500 Headspace autosampler
	Vial volume	20 mL
	Vial incubation temperature	60, 200℃
	Vial incubation time	5 min
	Agitation	Medium
	Vial pressurization mode	Pressure mode
	Vial pressure	100 kPa
	Loop and sample path temperature	150℃
	Injection mode	Standard injection
	Injection time	0.5 min
	Injection volume	1.0 mL
Gas chromatograph	GC-MS system	ISQ 7210 GC-MS
	Column	TG-35MS (30 m × 0.25 mm I.D., 0.50 μm)
	Inlet mode	Split
	Split ratio	200:1
	Inlet temperature	220℃
	Carrier gas	Helium
	Column flow rate	1.2 mL/min
	Initial temperature	80℃
	Temperature ramp	1st: 80 → 150℃ (10℃/min, 7 min) 2nd: 150 → 220℃ (0.7 min)
	Final temperature	220℃ (holding time 2 min)
Mass spectrometer	Ionization Mode	Electron impact (EI)

가 승온하고 최종 온도 220℃에서 2분정도 유지하였다. 질량분석기는 전자충격 이온화(electron impact, EI) 방식으로 수행하였으며, 기기 안정화를 확인한 후 최종 분석을 실시하였다(Table 2).

3. 자료 정리

HS-GC-MS 분석을 통해서 검출된 화학물질의 동정

은 질량스펙트럼 라이브러리(National Institute of Standards and Technology, NIST)를 활용하였다. 각 피크에 대한 라이브러리 매칭 결과로 제시되는 일치 확률(probability, %)을 기준으로 물질을 선별하였으며, 일치 확률이 70% 이상인 물질을 신뢰 가능한 동정 결과로 판단하였다. 검출된 주요 물질은 해당 표준물질의 머무름 시간(retention time, RT)과 크로마토그램상의 RT를 확인하였다.

검출된 개별 화학물질의 상대적인 존재비는 전체 크로마토그램 피크 면적 대비 해당 물질이 차지하는 상대 피크 면적 비율(Area, %)로 산출하였으며, 시료군 내 검출 빈도(N)와 함께 면적 비율 및 일치 확률의 평균과 표준편차(Mean $\pm$ SD)를 산출하여 정성적 평가의 신뢰도를 확보하였다. 아울러 기기 분석적 특성인 RT를 명시하여 물질 동정의 객관적 근거 자료로 활용하였으며, 최종적으로 선별된 화학물질에 대해서는 화학물질의 노출기준, 독성 정보를 조사하였고, 해당 화학물질이 작업환경측정 대상 유해인자, 특수건강진단 대상 유해인자에 해당하는지 조사하였다.

III. 결 과

본 연구의 HS-GC-MS 분석 조건 중 60°C 평형 조건에서 액체레진 시료 6종으로부터 검출된 모든 화학물질 중 라이브러리 매칭 결과 일치 확률이 70% 이상이고, 각 물질별 크로마토그램상 피크의 머무름 시간(RT)과 일치하는 화학물질은 모두 11종이었으며, 이 중 고용노동부 노출기준이 있는 물질은 5종이었다(Table 3). 검출된 물질 중 가장 높은 검출 빈도를 보인 물질은 클로로벤젠과 1,1-디클로로-1-플루오로에탄이었다. 이 두

물질은 총 6개의 시료 중 절반인 3개의 시료(N=3)에서 각각 공통으로 검출되었다. 검출된 물질들의 피크 면적(area, %)을 살펴보면, 에탄올이 평균 46 $\pm$ 58%로 가장 높은 비중을 차지했다. 에탄올을 제외한 나머지 4개 물질(벤젠, 클로로벤젠, 1,1-디클로로-1-플루오로에탄, 메틸에틸케톤)은 피크 면적이 모두 0.6%에서 1% 내외 수준에 머물러 극미량(trace level)으로 존재하는 것으로 확인되었다. 질량스펙트럼 라이브러리 일치 확률(prob, %)은 최저 74%에서 최고 97 $\pm$ 1%의 범위를 보였다. 이 중 일치 확률이 90%를 초과하여 동정 신뢰도가 매우 높게 나타난 물질은 1,1-디클로로-1-플루오로에탄(97 $\pm$ 1%)과 클로로벤젠(96 $\pm$ 2%) 2종이었다. 법적 노출기준(TLV) 및 독성(toxicity) 측면에서 가장 특이성이 높은 고위험 물질은 벤젠으로 확인되었다. 벤젠은 시간가중평균 노출기준(TWA) 0.5 ppm, 단시간 노출기준(STEL) 2.5 ppm이며, 발암성 1A, 생식세포 변이 원성 1B, 그리고 피부 흡수(skin) 독성을 모두 지닌 것으로 나타났다. 검출된 물질을 산업안전보건법상 관리체제로 분류한 결과, 작업환경측정 대상이면서 동시에 특수건강진단 대상인 물질은 벤젠, 클로로벤젠, 메틸에틸케톤 등 총 3종이었다. 반면 1,1-디클로로-1-플루오로에탄은 작업환경측정 대상에는 해당하나 특수건강진단 대상에서는 제외되었으며, 에탄올은 두 가지 법적 관리 대상에 모두 해당하지 않는 것으로 나타났다(Table 3).

HS-GC-MS 분석 조건 중 200°C 평형 조건에서는 모두 28종이 검출되어 60°C 조건(11종)에 비해 검출 물질의 수가 약 2.5배 크게 증가하였고, 이 중 고용노동부 노출기준이 있는 물질은 11종이었다(Table 4). 가장 높은 검출 빈도를 보인 물질은 클로로벤젠(N=3)이

Table 3. Chemical compounds detected in liquid resin samples at 60 °C using HS-GC-MS (N=6)

No.	Chemical	N	Area(%)M $\pm$ SD	Prob(%)M $\pm$ SD	RT(min)	TLV(ppm)(T,S,C)	Toxicity(C,M,R)	WEM	SHE
1	Benzene	1	0.6	74	2.46	0.5(T), 2.5(S)	1A(C), 1B(M), Skin	O	O
2	Chlorobenzene	3	1 $\pm$ 0.6	96 $\pm$ 2	4.92	10(T)	2(C)	O	O
3	1,1-Dichloro-1-fluoroethane	3	1 $\pm$ 0.6	97 $\pm$ 1	1.56	500(T)	-	O	X
4	Ethanol	2	46 $\pm$ 58	87 $\pm$ 9	1.51	1,000(T)	1A(C)	X	X
5	Methyl ethyl ketone	2	1 $\pm$ 0.01	78 $\pm$ 4	2.07	200(T)	-	O	O

* Abbreviation, RT: retention time, N: number of samples, Prob: probability, M: mean, SD: standard deviation, TLV(T,S,C): T(TWA), S(STEL), C(Ceiling), Toxicity(C,M,R): C(carcinogenic), M(mutagenic), R(reprotoxic), WEM: work environment monitor, SHE: special health examination

Table 4. Chemical compounds detected in liquid resin samples at 200 °C using HS-GC-MS (N=6)

No.	Chemical	N	Area(%) M±SD	Prob(%) M±SD	RT(min)	TLV(ppm) (T,S,C)	Toxicity (C,M,R)	WEM	SHE
1	Acetic acid	1	0.1	71	1.59	10(T), 15(S)	–	O	X
2	Acrolein	2	1±0.2	92±0.1	1.51	0.1(T), 0.3(S)	Skin	X	X
3	Benzene	2	0.1±0.01	79±3	2.03	0.5(T), 2.5(S)	1A(C), 1B(M), Skin	O	O
4	Chloroacetaldehyde	1	0.2	95	1.75	1(C)	2(C)	X	X
5	Chlorobenzene	3	0.1±0.1	97±1	3.98	10(T)	2(C)	O	O
6	1,1-Dichloro-1-fluoroethane	1	51	97	1.46	500(T)	–	O	X
7	Dimethyl phthalate	1	0.1	71	11.72	5 mg/m ³ (T)	–	X	X
8	2,6-Di-tert-butyl-p-cresol	1	0.4	85	11.35	2 mg/m ³ (T)	–	X	X
9	Ethanol	1	83	80	1.43	1,000(T)	1A(C)	X	X
10	Formic acid	2	0.2±0.2	77±5	1.45	5(T)	–	O	X
11	2-N-Dibutylaminoethanol	1	2.0	85	9.66	2(T)	Skin	X	X

* Abbreviation, RT: retention time, N: number of samples, Prob: probability, M: mean, SD: standard deviation, TLV(T,S,C): T(TWA), S(STEL), C(Ceiling), Toxicity(C,M,R): C(carcinogenic), M(mutagenic), R(reprotoxic), WEM: work environment monitor, SHE: special health examination

며, 60°C 조건과 동일한 양상을 보였다. 그 외 아크롤레인, 벤젠, 개미산이 각각 2개의 시료(N=2)에서 검출되었다. 검출된 물질들의 피크 면적(area, %)을 살펴보면, 에탄올이 83%로 가장 높은 비중을 차지했으며, 1,1-디클로로-1-플루오로에탄이 51%로 나타났다. 나머지 물질은 모두 1% 내외 혹은 그 이하 수준으로 나타났다. 질량스펙트럼 라이브러리 일치 확률(prob, %) 중 일치 확률이 90%를 초과하여 동정 신뢰도가 매우 높게 나타난 물질은 클로로벤젠(97±1%), 1,1-디클로로-1-플루오로에탄(97%), 클로로아세트알데히드(95%), 아크롤레인(92±0.1%) 등 총 4종이었다. Table 4에 제시된 11종의 검출 물질 중 작업환경측정 대상이면서 동시에 특수건강진단 대상인 물질은 벤젠과 클로로벤젠 등 2종이었다. 아세트산, 1,1-디클로로-1-플루오로에탄, 개미산 등 3종은 작업환경측정 대상에는 해당하나 특수건강

진단 대상에서는 제외되었다.

세척제 시료(N=2)를 분석한 결과, 60°C 조건에서 1,1-디클로로-1-플루오로에탄이 2개의 시료 모두에서 검출(N=2)되어 가장 높은 검출 빈도를 보였다. 1,2-디클로로프로판과 트리클로로메탄은 60°C 조건에서 각각 1개의 시료(N=1)에서 검출되었다. 반면 200°C 조건에서는 1,1-디클로로-1-플루오로에탄 단 1종만이 1개의 시료(N=1)에서 검출되었다. 검출된 물질들의 피크 면적(area, %)을 살펴보면, 1,1-디클로로-1-플루오로에탄이 60°C(49±35%)와 200°C(51%) 조건 모두에서 높은 비중을 차지했다. 반면, 60°C 조건에서 추가로 검출된 1,2-디클로로프로판(0.02%)과 트리클로로메탄(0.002%)의 상대 피크 면적은 1% 미만으로 확인되었다. 검출된 3종의 물질을 산업안전보건법상 관리 체계로 분류한 결과, 1,2-디클로로프로판과 트리클로로메탄은 작업환경

Table 5. Chemical compounds detected in cleaning agent samples using HS-GC-MS (N=2)

No.	Temp.	Chemical	N	Area(%) M±SD	Prob(%) M±SD	RT(min)	TLV(ppm) (T,S,C)	Toxicity (C,M,R)	WEM	SHE
1	60°C	1,1-Dichloro-1-fluoroethane	2	49±35	92±8	1.56	500(T)	–	O	X
2		1,2-Dichloropropane	1	0.02	97	2.88	10(T), 110(S)	1A(C)	O	O
3		Trichloromethane	1	0.02	81	2.16	10(T)	2(C), 2(R)	O	O
4	200°C	1,1-Dichloro-1-fluoroethane	1	51	97	1.84	500(T)	–	O	X

* Abbreviation, RT: retention time, N: number of samples, Prob: probability, M: mean, SD: standard deviation, TLV(T,S,C): T(TWA), S(STEL), C(Ceiling), Toxicity(C,M,R): C(carcinogenic), M(mutagenic), R(reprotoxic), WEM: work environment monitor, SHE: special health examination

측정 대상이면서 동시에 특수건강진단 대상인 물질로 파악되었다(Table 5).

Table 6은 세척제 1종에 대한 MSDS상의 성분과 HS-GC-MS의 두 온도 조건(60, 200°C)에서 검출된 물질을 나타냈다. MSDS상에 성분으로 기재된 4종의 화학물질 중 60°C와 200°C 조건에서 검출된 물질은 1,1-디클로로-1-플루오로에탄, 디메틸 카보네이트 이었다. MSDS상의 구성성분은 아니지만 60°C 조건에서는 총 6종((2-아지리디닐에틸)아민, 1,2-디클로로-1,1-디플루오로에탄, (Z)-1,2-디클로로에틸렌, 트리클로로메탄, 1,2-디클로로프로판, 디브로모메탄)이 추가로 검출되었다. 반면 200°C 조건에서는 1종((2-아지리디닐에틸)아민)만 확인되었다.

본 연구에서 검출된 주요 화학물질을 산업안전보건법상 관리 체계와 비교한 결과는 Table 7에 제시하였다. 분석 결과, 작업환경측정 및 분석법이 존재하는 물질 15종 중 12종에 노출기준이 설정되어 있었다. 특히 벤젠과 1,2-디클로로프로판은 특별관리물질로 확인되었으며, 트리클로로메탄을 포함하여 다수의 물질이 작업환경측정 및 특수건강진단 대상 유해인자에 해당하는 것으로 나타났다.

IV. 고 찰

액조광경화 3D프린터에 사용되는 액체 레진(올리고머, 단량체, 광개시제 혼합물)과 출력물 후처리에 사용되는 세척제의 분석 결과, MSDS에 명시되지 않은 유해

화학물질의 존재 가능성이 확인되었다. 레진의 경우 대표적으로 우레탄 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, TPO 등의 성분이 포함되는데(Meenakshisundaram et al., 2024), 정성분석 결과 MSDS상 관리대상 유해인자가 없었음에도 벤젠, 클로로벤젠, 메틸에틸케톤 등 작업환경측정 및 특수건강진단 관련 물질이 미량 검출되었다.

특히 특별관리물질인 벤젠의 발생 기전과 관련하여 여러 가능성을 유추해 볼 수 있다. 첫째, 광개시제로 사용되는 벤조페논(CAS No. 119-61-9)이 자외선 조사 시 라디칼 반응을 거쳐 방향족 화합물로 전환되는 광분해 산물(photodegradation products)일 가능성이 있다(Dedinas, 1971). 둘째, 본 연구의 200°C 고온 조건(Table 4)에서도 벤젠이 검출된 점을 고려할 때, 광중합 과정의 발열이나 기기 과열 시 발생하는 열분해 산물(thermal degradation products)일 가능성도 존재한다. 셋째, 60°C의 비교적 낮은 온도 조건에서도 검출된 점을 미루어보아 원재료 합성 과정에서 잔류한 단순 미량 불순물(trace impurities)일 가능성 역시 배제할 수 없다. 결론적으로 검출된 벤젠이 광분해 산물인지, 열분해 산물인지, 혹은 단순 불순물인지는 별크 시료를 활용한 본 스크리닝 연구의 특성상 명확히 규명하기 어렵다는 제한점이 있다.

한편 출력물 후처리 공정의 경우, 3D프린터 안전이용 가이드라인에서는 인체 유해성이 적은 에틸 알코올 등의 사용을 제안하고 있으나(NIPA, 2024b), 본 연구의 대상 사업장들은 세척력 강화를 위해 혼합물 형태의

Table 6. Comparison between MSDS-reported chemical components according to their proportion and the detection results obtained by HS-GC-MS for a cleaning agent

Chemical components	CAS No.	Proportion (%)	Detected chemical by HS-GC-MS	
			60°C	200°C
1,1-Dichloro-1-fluoroethane [MSDS]*	1717-00-6	36-45	O	O
Dimethyl Carbonate [MSDS]*	616-38-6	54-63	O	O
1-methoxy-2-propanol acetate [MSDS]*	108-65-6	0-0.4	X	X
Propylene glycolmonomethyl ether [MSDS]*	107-98-2	0-0.4	X	X
(2-Aziridinylolethyl)amine	4025-37-0		O	O
Ethane, 1,2-dichloro-1,1-difluoro-	1649-08-7		O	X
Ethylene, 1,2-dichloro-, (Z)-	156-59-2		O	X
Trichloromethane	67-66-3		O	X
1,2-Dichloropropane	78-87-5		O	X
Methane, dibromo-	74-95-3		O	X

* [MSDS] refer to chemical components and proportion reported in the MSDS

Table 7. Comparison of detected chemicals with established analytical methods and regulated substances under the Occupational Safety and Health Act

Chemical	CAS No.	Category	Temp.	A	B(S)	C	D	E	F	G	H
Benzene	71-43-2	Resin	All	O	O(S)	O	O	O	X	X	O
1,2-Dichloropropane	78-87-5	Cleaner	60	O	O(S)	O	O	O	X	X	X
Trichloromethane	67-66-3	Cleaner	60	O	O	O	O	O	X	X	X
Chlorobenzene	108-90-7	Resin	All	O	O	O	O	X	X	X	X
1,1-Dichloro-1-fluoroethane	1717-00-6	Resin, cleaner	All	O	O	O	X	X	X	X	X
Methyl ethyl ketone	78-93-3	Resin	60	O	O	O	O	X	X	X	X
Formic acid	64-18-6	Resin	200	O	O	O	X	X	X	X	X
Acetic acid	64-19-7	Resin	200	O	O	O	X	X	X	X	X
Ethanol	64-17-5	Resin	All	O	X	X	X	X	X	X	X
2-N-Dibutylaminoethanol	102-81-8	Resin	200	O	X	X	X	X	X	X	X
Acrolein	107-02-8	Resin	200	O	X	X	X	X	X	X	X
Dimethyl phthalate	131-11-3	Resin	200	O	X	X	X	X	X	X	X

* Abbreviation, A: Occupational exposure limits for chemical substances and physical agents (Ministry of Employment and Labor Notice No. 2020-48), B: Categories of controlled hazardous substances (Articles 420, 439, and 440 of the Enforcement Rules of the Occupational Safety and Health Standards); the notation "(S)" indicates specially controlled substances, C: Hazardous factors subject to work environment monitoring (Article 125 of the Occupational Safety and Health Act), D: Hazardous factors subject to special health examination (Article 130 of the Occupational Safety and Health Act), E: Hazardous factors required to be maintained below permissible exposure limits (Article 107 of the Occupational Safety and Health Act), F: Hazardous substances prohibited from manufacture, etc. (Article 117 of the Occupational Safety and Health Act), G: Hazardous substances subject to authorization (Article 118 of the Occupational Safety and Health Act), H: Hazardous factors subject to safety inspection (Article 93 of the Occupational Safety and Health Act).

세척제를 사용하고 있었다. 이로 인해 MSDS에 기재되지 않은 트리클로로메탄과 1,2-디클로로프로판 등 허용기준 설정물질에 해당하는 할로겐화 유기화합물이 검출되었다. 다만 이들 물질은 200℃ 조건에서는 검출되지 않아 열분해산물이라기보다는 불순물에 가깝다고 판단된다. 이러한 결과들은 공정 취급 시 작업자가 원재료 MSDS 기재 성분 외에도 미량의 불순물이나 잠재적 부산물에 노출될 수 있음을 시사한다.

이러한 원재료 취급 과정에서의 예상치 못한 부산물 및 불순물 발생은 다른 산업 공정에서도 지속적으로 보고된 바 있다. 반도체 포토레지스트 공정의 노불락 수지 취급 시 혹은 폴리우레탄 폼 및 수지 생산 공정에서 반응 온도에 따라 포름알데히드, 이산화탄소, 디이소시아네이트 등 다양한 열분해 산물이 발생할 수 있다(Jung, 2007; Park et al., 2012; Yoon et al., 2020). 또한, 몰드 공정에서의 벤젠과 포름알데히드(Park et al., 2012), 반도체 확산 및 화학기상증착 공정과 용접·절단 등에서의 오존 발생(Lee et al., 2016; Han & Kim, 2018; Jang et al., 2019), 락스와 유기물의 반응을 통한 트리클로로메탄 등 할로겐화 휘발성유기화합물 생성(Odabasi

et al., 2014) 등이 대표적이다. 이는 새로운 화학물질이나 공정이 도입될 때마다 주기적인 작업환경측정과 특수건강진단을 통해 잠재적 유해인자를 파악하는 것이 중요함을 보여준다.

하지만 본 연구의 스크리닝 분석에서 MSDS 미기재 화학물질이 검출되었다고 하여 이를 즉각적인 법적 누락으로 간주하거나, 공정 중 생성된 2차 부산물로 전면 확대 해석하는 것은 신중해야 한다. 현행 고용노동부 고시에 따르면 혼합물 내 성분의 유해성 분류에 따라 MSDS 기재 농도 한계(예: 발암성 및 생식세포 변이원성 물질 0.1%, 금속 독성 1% 등)가 설정되어 있다. 본 연구에 활용된 HS-GC-MS는 고감도 기기이므로, 검출된 물질들은 이 기준치 미만의 미량 첨가제이거나 합성과정의 잔류 불순물, 혹은 발열 조건에서 결합이 끊어지며 발생한 극미량의 분해 산물일 수 있다. 특히 본 연구는 정량분석이 아닌 정성분석이므로, 검출된 유해인자가 법적 작업환경측정 대상 기준(용량비율 1% 이상)을 충족하는지, 나아가 취급량과 공정 온도, 환기 상태 등에 따라 실제 작업장 공기 중으로 유의미하게 배출되는지는 현재 단계에서 단정할 수 없다는 명확한 한계가

있다.

따라서 본 연구의 결과는 액조광경화 3D프린팅 공정 내 화학물질 실태 파악을 위해 MSDS 이면의 미기재 성분들까지 폭넓게 스크리닝해 본 잠재적 위험 요인의 기초 정보로 이해되어야 한다. 이를 실제적인 법적 관리 체계 및 제도의 적용과 연결하기 위해서는 원재료 내 유해인자의 정확한 함유량 분석과 더불어, 출력·세척·경화 등 공정별 작업자 개인 노출 농도를 평가하는 현장 실증 연구가 반드시 병행되어야 한다.

V. 결 론

본 연구는 액조광경화(VPP) 3D 프린팅 작업에 사용되는 액체 레진 및 세척제를 대상으로 벌크 시료 분석을 수행하여, 해당 조건에서 MSDS에 기재되지 않은 일부 화학물질이 검출되었다. 검출된 물질 중 일부 물질은 산업안전보건법상 작업환경측정 대상 유해물질 등 관리대상 유해물질이 검출되었다. 하지만 벌크시료 분석에서 관리대상 유해물질이 검출되었다고 하여, 이것이 실제 작업 환경의 공기 중 농도나 작업자 노출로 직결된다고 단정할 수는 없다. 따라서 본 연구의 결과는 3D프린팅 작업환경 내 화학적 부산물 발생의 잠재적 위험성을 알리는 스크리닝 수준의 기초자료로 활용되어야 한다. 향후 공정별 발생 특성과 실제 작업자의 노출 수준을 정밀하게 규명하기 위한 현장 평가 중심의 후속 연구가 이루어져야 할 것이다.

References

- Caussin E, Moussally C, Goff SL, Fasham T, Troizier-Cheyne M, et al. Vat photopolymerization 3D printing in dentistry: A comprehensive review of actual popular technologies. *Materials* 2024;17:950
- Creytens K, Gilissen L, Huygens S, Goossens A. A new application for epoxy resins resulting in occupational allergic contact dermatitis: the three-dimensional printing industry. *Contact Dermatitis* 2017;77(5): 349–351
- Dedinas J. Photoreduction of benzophenone in benzene. I. Mechanism of secondary reactions. *J Phys Chem* 1971;75(2):181–186
- Fenech G, Fenech A, Bensefa-Colas L, Crepy MN. Three-dimensional printing: a new source of exposure to (meth)acrylates in a dental technician. *Contact Dermatitis* 2024;90(5):534–536
- Han DH, Kim DH. Exposure to ozone and TVOCs during shipyard welding and the adequacy of RPE. *J Kor Soc Occup Environ Hyg* 2018;28(2):200–210
- Huang J, Qin Q, Wang J. A review of stereolithography: processes and systems. *Processes* 2020;8:1138
- Jang JW, Yook GY, Seok TS. Development of low temperature storage with freshness maintenance. *Proceedings of the Korean Society for Agricultural Machinery Autumn Conference* 2019
- Johannes J, Rezayat T, Wallace WD, Lynch JP. Chronic hypersensitivity pneumonitis associated with inhaled exposure to nylon powder for 3-D printing: A variant of nylon flock worker's lung disease. *Am J Respir Crit Care Med* 2016;193:A7071
- Jung JY. A study on the generation of hazardous substances and the improvement of working environment in the polymer compound handling process (Focusing on polyurethane foam and resin production processes). *Occupational Safety and Health Research Institute* 2007
- Lee JE, Jung MK, Choi KM. A study of ozone variations in a semiconductor fabrication facility and office related to the ozone concentration in the outdoor air. *J Kor Soc Occup Environ Hyg* 2016;26(2):188–197
- Meenakshisundaram V, Feller K, Chartrain N, Long T, Williams C. Characterizing photopolymer resins for high-temperature vat photopolymerization. *Prog Addit Manuf* 2024;9:2061–2071
- National IT Industry Promotion Agency (NIPA). 3D Printing industry survey 2024a. p. 13–16
- National IT Industry Promotion Agency (NIPA). 3D Printer safety guidelines 2024b. p. 14
- Odabasi M, Elbir T, Dumanoglu Y, Sofuoglu SC. Halogenated volatile organic compounds in chlorine-bleach-containing household products and implications for their use. *Atmos Environ* 2014;92:376–383
- Park JH, Jeon HJ, Oh YS, Park KH, Yoon CS. Understanding three-dimensional printing technology, evaluation, and control of hazardous exposure agents. *J Kor Soc Occup Environ Hyg* 2018;28(3):241–256
- Park SH, Shin JA, Lee KY, Park HD, Lee NR, et al. A study on the working environment and hazardous factor exposure characteristics of workers in semiconductor manufacturing plants. *Occupational Safety and Health Research Institute* 2012. p. 60
- Stepaniak AB, Bowers LN, Knepp AK, Luxton TP, Peloquin DM, et al. Particle and vapor emissions from vat polymerization desktop-scale 3-dimensional printers. *J Occup Environ Hyg* 2019;16(8):519–531

- Väisänen AJK, Hyttinen M, Ylonen S, Alonen L. Occupational exposure to gaseous and particulate contaminants originating from additive manufacturing of liquid, powdered and filament plastic materials and related post-processes. J Occup Environ Hyg 2019;16(3):258-271
- Wohlers Associates. 3D printing and additive manufacturing global state of the industry. Wohlers Report 2020. p. 57-60
- Yang Y, Li L. Total volatile organic compound emission evaluation and control for stereolithography additive manufacturing process. J Clean Prod 2018;170: 1268-1278
- Yoon CS, Kim SW, Park DW, Jung JY, Choi SJ, et al. Hazards in semiconductor industry. Episteme 2020. p. 142-157
- Zhang Q, Davis AY, Black MS. Emissions and chemical exposure potentials from stereolithography vat polymerization 3D printing and post-processing units. ACS Chem Health Saf 2022;29(2):184-191
- Zisook RE, Simmons BD, Vater M, Perez A, Donovan EP, et al. Emissions associated with operations of four different additive manufacturing or 3D printing technologies. J Occup Environ Hyg 2020;17(10): 464-479

<저자정보>

김성호(연구위원), 김영태(연구원), 박해동(연구위원), 천태영(팀장)