

FDM 3D프린터 소재에서 방출될 수 있는 휘발성유기화합물 평가

김성호* · 박해동 · 정은교¹

안전보건공단 산업안전보건연구원 직업환경연구실, ¹오산대학교 산업안전보건과

Evaluation for Volatile Organic Compounds (VOCs) Emitted from Fused Deposition Modeling (FDM) 3D Printing Filaments

Sungho Kim* · Hae Dong Park · Eunkyo Chung¹

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

¹Department of industrial safety and health, Osan University

ABSTRACT

Objectives: Fused deposition modeling (FDM) 3D printer which is one of the material extrusion (MEX) technologies is an additive manufacturing (AM) process. 3D printers have been distributed widely in Korea, particularly in school and office, even at home. Several studies have shown that nanoparticles and volatile organic compounds (VOCs) were emitted from an FDM 3D printing process. The objective of this study was to identify types of chemicals possibly emitted from FDM 3D printing materials such as PLA (polylactic acid), ABS (acrylonitrile butadiene styrene), nylon, PETG (polyethylene terephthalate glycol), PVA (polyvinyl alcohol), PC (polycarbonate) filaments.

Methods: 19 FDM 3D printing filaments which have been distributed in Korea were selected and analyzed VOCs emitted of 3D printing materials by headspace gas chromatography mass spectrometry (headspace GC-MS). Subsamples were put into a vial and heated up to 200°C (500 rpm) during 20 minutes before analyzing FDM 3D printing filaments.

Results: In the case of PLA filament, lactide and methyl methacrylate, the monomer components of one, were detected, and the volume ratio ranged 27~93%, 0.5~37% respectively. In the case of ABS filaments, styrene (50.5~59.1%), the monomer components of one, was detected. Several VOCs among acetaldehyde, toluene, ethylbenzene, xylene, etc were detected from each FDM 3D printing filaments.

Conclusions: Several VOCs, semi-VOCs were emitted from FDM 3D printing filaments in this study and previous studies. Users were possibly exposed to ones so that we strongly believe that we recommend to install the ventilation system such as a local exhaust ventilation (LEV) when they operate the FDM 3D printers in a workplace.

Key words: FDM 3D printer, FDM 3D printing filaments, headspace GC-MS, volatile organic compounds

I. 서 론

현재 세계적으로 3D프린팅 기술을 활용하는 분야는 다양하며, 특히 자동차 산업, 고객 맞춤형 제품 생산,


항공 산업 등의 분야에 활용되고 있으며, Wohlers et al.(2020)의 보고서에 따르면 미국의 산업 점유율이 34.4%로 가장 높았고, 한국은 4.0%로 조사되었다. 그리고 최근 모의 수술용 인공 신장을 3D프린터로 제조

*Corresponding author: Sungho Kim, Tel: 052-703-0982, E-mail: sungho.kim@kosha.or.kr

Work Environment Research Bureau, Occupational Safety and Health Research Institute, Korea Occupational Safety and Health Agency, 400 Jongga-ro, Jung-gu, Ulsan 44429

Received: April 18, 2022, Revised: May 2, 2022, Accepted: May 27, 2022

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

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

 Eunkyo Chung <https://orcid.org/0000-0001-7899-7081>

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.

하는 등 그 활용 분야가 확대되고 있으며, 2019년 3D 프린터 제품 및 서비스의 수익은 6조원 정도로 조사되었다. 국내에서는 3D프린팅 관련 사업체 수는 2021년도에 406개소이며, 종사자 수는 2,365명이며, 시장규모는 매년 증가추세였으나, 코로나19 상황으로 2020년도의 시장규모가 다소 축소(4,135억)되었지만 2021년도에는 4,558억원으로 증가하였다(NIPA, 2021). 2012년 1월에 미국재료시험협회(american society for testing and materials, ASTM) F42 위원회에서는 3D프린팅 적층(additive manufacturing, AM) 기술을 7가지로 분류하고 있다(Wohlers et al, 2020). 이 중 재료 압출 방식의 활용도는 81.9%로 2020년도 실태조사(59.6%) 때에 비해 37.4% 대폭 증가하여 국내 다른 3D프린팅 방식보다 높은 비중을 차지하고 하고 있으며, 국내 재료압출방식 소재제조 시장 규모는 60억 원 수준이었다. 이 중 해당 방식의 국내 FDM(fused deposition modeling) 필라멘트 제조 비율은 91.4%로 2020년도 실태조사(44.5%) 때에 비해 105% 증가한 것으로 조사되었고, 다른 방식의 3D프린터의 경우 수입 의존도가 높은 것으로 조사되었으며, 국내에서는 PLA(polylactic acid), ABS(acrylonitrile butadiene styrene) 필라멘트에 대한 수요가 가장 많았다(NIPA, 2021., 2022).

PLA 소재는 주원료가 옥수수 전분이며, 생분해성 수지이다. 또한, 3D 프린팅 운영 온도조건이 200℃ 전후로 ABS 필라멘트보다 낮기 때문에 유해물질 방출이 다른 소재에 비해 작아 PLA 필라멘트가 광범위하게 사용되고 있다(Park et al, 2018). ABS 소재는 아크릴로니트릴(acrylonitrile), 부타디엔(1,3-butadiene), 스티렌(styrene)의 3중 결합 구조를 가지고 있는 석유계(petroleum) 소재이며, 내충격성, 내약품성이 우수하여 전자산업 등에 활용되고 있다. 이 소재의 3D 프린팅 운영 온도조건은 PLA 소재보다 다소 높은 220~260℃이다. 그 밖에 소재 종류로는 나일론(Nylon), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol, PVA), PETG(polyethylene terephthalate) 등이 있었다. 문헌에 따르면, FDM 3D 프린팅 작업시 사용하는 소재의 종류, 노즐 온도, 적층판 온도 등에 따라 방출되는 나노입자 및 휘발성유기화합물의 종류가 다양했다(Davis et al, 2019; Kim et al, 2018; Park et al, 2018; Azimi et al, 2017; Kwon et al, 2017;

Mendes et al, 2017; Stabile et al, 2017; Vance et al, 2017; Yi et al, 2017; Zhang et al, 2017; Deng et al, 2016; Kim et al, 2015; Stephens et al, 2013). Jacobsen et al.(2017)의 연구에서 소재에 대한 분석 결과 PLA 소재에서는 락티드(lactide) 물질이 75% 이상 검출되었고, 메틸메타크릴레이트(methyl methacrylate)도 검출되었다. 그리고 ABS 소재에서는 스티렌(styrene)이 80% 이상 검출되었으며, 나일론 소재에서는 카프로락탐(caprolactam) 물질이 90% 이상 검출되었다고 보고하고 있다. Park et al.(2018)의 문헌 리뷰 연구에서는 PLA 소재에서는 알데하이드류, 일산화탄소, 메틸에틸케톤 물질이 방출되었고, ABS 소재의 경우에는 방향족 탄화수소, 일산화탄소, 시안화수소 물질이 방출되는 것으로 보고하고 있다. 이처럼 3D프린팅 작업 시 소재에 따라 여러 유해인자가 방출된다는 보고가 있지만, 그 농도 수준은 작업장 노출기준(MoEL, 2020)과 비교해 보면 낮은 수준이었지만(Kim et al, 2018), 3D프린팅 작업 시 어떤 휘발성화합물이 방출될지 예측할 수 없는 실정이다. 지금까지 선행된 연구는 챔버 실험연구, 작업장 평가 연구 위주로 수행되었고, 소재에 대한 분석 연구는 미비하다. 따라서 본 연구의 목적은 국내 FDM 3D프린팅 작업에 사용되는 필라멘트 원시료를 분석하여, 필라멘트에서 발생할 수 있는 휘발성유기화합물의 종류와 함량을 분석하는 데 있다.

II. 대상 및 방법

1. 연구 대상

국내에서 주로 취급하는 PLA, ABS 필라멘트를 색상에 따라 구입하였고, 그 밖에 FDM 3D 프린팅 필라멘트를 구입하였다. 구입한 필라멘트의 PLA 필라멘트는 10종이며, 색상은 파란색, 흰색, 빨간색, 검정색, 녹색, 보라색, 무색이었고, ABS 필라멘트는 5종이며, 색상은 파란색, 빨간색, 녹색, 핑크색, 검정색이었다. 이외에 나일론(nylon) 무색 1종, PETG(polyethylene terephthalate glycol) 검정색 1종, 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol, PVA) 무색 1종, 폴리카보네이트(polycarbonate, PC) 필라멘트 무색 1종이었다(Table 1).

2. 연구 방법

필라멘트를 0.7~0.9 g 잘라서 20 mL 바이알에 담은

Table 1. Characteristics of the target FDM 3D printing materials

3D printing materials*	colour	Printing temperature (°C)	Density (g/cm ³)
PLA filament	blue, white, red, black, green	205~225	1.24
modified PLA filament	puple, red, natual(3)	180~220	1.24, 2.46 [†]
ABS filament	blue, red, green, pink, black	220~260	1.06
PETG filament	black	230~250	1.23
PVA filament	natural	180~210	1.25
Nylon filament	natural	240~260	1.24
PC filament	natural	290~300	1.12

* PLA: polylactic acid, ABS: acrylonitrile butadiene styrene, PETG: polyethylene terephthalate glycol, PVA: polyvinyl alcohol, PC: polycarbonate

[†] The modified filaments with mixing metals (Fe, Cu)

Table 2. HS GC-MS analytical conditions

Instrument	Component	Analytical conditions
HS (head space)	Incubator oven temperature	200°C
	Shaking speed	500 rpm
	Duration	20 min
GC (gas chromatography)	Sample volume	1 uL
	Inlet temperature	250°C
	Oven temperature*	Initial 40°C (holding 5 min); ramp to 10°C/min up to 100°C (holding 5 min); ramp to 220°C (holding 10 min)
	Transfer line temperature	180°C
	Split ratio	50:1
MS (mass spectrometry)	Acquisition delay	300 sec
	Mass range	30~300 u
	Solvent delay	3 min
	Electron energy	70 eV
	Ion source	200°C

* Column: Rtx®-5MS (30 m X 0.24 mm , 0.25 μm)

후 Headspace(HS) GC-MS(5977B, Agilent, USA)의 부속기기인 고온챔버에서 전처리하였다. 고온챔버는 최고 온도인 200°C로 설정하였으며, 500 rpm의 속도로 흔들면서 20분간 유지하였다. HS GC-MS의 분석조건은 Table 2와 같으며, 검출된 화학물질 정보는 NIST (national institute of standards and technology) library와 비교하였고, 질량 대 전하비(m/z)을 30~300으로 설정하였다. 검출된 물질은 성분 함량비로 나타냈고, S/N(시그널/노이즈)비가 50 미만이거나 카스 (chemical abstract service, CAS) 번호가 없는 화학물질은 제외하였다. 그리고 머무름 시간이 겹치거나 화학물질을 특정할 수 없는 물질은 표준용액 분석을 통해

확인 과정을 거쳤다.

FDM 3D프린팅 관련 연구에서 검출된 휘발성유기화합물의 종류를 FDM 3D프린팅 소재별로 분류한 후, 본 연구에서 검출된 물질과 비교하였다.

III. 결과 및 고찰

1. PLA 필라멘트 분석 결과

PLA 필라멘트 분석 결과 검출된 물질 중 PLA 필라멘트의 주성분인 락티드 물질이 10개 시료에서 모두 검출되었으며, 그 성분의 함량비는 27~93%였다. 그리고 메틸메타크릴레이트 물질의 함량비는 0.5~37%로 검출되었다. 또

Table 3. The ratio of volatile organic compounds (VOCs) shown as a result of analyzing PLA filaments

Chemical	Cas number (toxicity [†])	Number of detection (N [‡])	Range of ratio (%)
Acetaldehyde	75-07-0 (C1B)	2	0.9~5.9
Acrolein	107-02-8 (S)	5	0.4~2.8
Acetone	67-64-1	2	0.4~0.9
Acetic acid	64-19-7	7	0.3~14
Methyl ethyl ketone	78-93-3	1	0.6
Tetrahydrofuran	109-99-9 (C2, S)	1	0.3
Methyl n-butylketone	591-78-6 (R2, S)	2	0.9~1.0
Methyl n-amylketone	110-43-0	1	0.5
n-Butanol	71-36-3	7	1.0~30.0
Methyl methacrylate*	80-62-6	7	0.5~37.0
Toluene	108-88-3 (R2)	4	0.2~0.5
Ethylbenzene	100-41-4 (C2)	2	0.4~0.7
Styrene	100-42-5 (C2, R2, S)	6	0.3~1.6
Ethanolamine	141-43-5	1	0.2
Lactide*	95-96-5	10	27.0~93.0
Others	-	-	< 70.0

* Monomer of PLA material

[†] C: carcinogenicity, M: mutagenicity, R: reproductive toxicity, S: Skin[‡] Total number of subsamples were 10

한 노말-부틸알코올(1.0~30.0%), 초산(0.3~14.0%), 아크로레인(0.4~2.8%), 스티렌(0.3~1.6%), 아세트알데하이드(0.9~5.9%) 등의 물질도 검출되었으며, 이는 첨가제 또는 필라멘트의 열분해산물인 것으로 추정된다. 검출된 물질 중 발암성, 생식세포 변이원성 및 생식독성 물질(carcinogenicity, mutagenicity, reproductive toxicity, CMR)로는 아세트알데하이드, 테트라하이드로퓨란, 메틸 노말-부틸케톤, 톨루엔, 에틸벤젠, 스티렌이 있으며(Table 3), 본 연구에서는 색상에 따라 검출된 물질 종류의 차이가 없었으나 Stefaniak et al.(2017)의 챔버 실험연구에서는 색상에 따라 검출된 물질 종류가 달랐다.

본 연구와 유사하게 소재를 분석한 Jacobsen et al.(2017)의 연구에서도 PLA 필라멘트의 주성분인 락티드와 메틸메타크릴레이트 물질이 검출되었다. 그 외에도 아세트알데하이드, 시클로헥사논, 포름알데하이드, 크실렌 등이 검출되었으나 본 연구에서 검출되지 않았다. Steinle P.(2016)의 챔버 실험연구에서는 락티드 물질은 검출되지 않았으나 메틸메타크릴레이트 물질은 검출되었다.

락티드 물질은 PLA 필라멘트의 주성분이나 실제 사

업장 평가연구에서는 락티드 성분이 검출되지 않았고(Kim et al, 2020), 실험실 챔버 실험연구에서는 검출되었다(Davis et al, 2019; Azimi et al, 2015). PLA 소재는 생물 분해성(biodegradable)으로 잘 알려져 있지만, 필라멘트 형태로 제조하는 과정에서 40%정도 첨가제를 사용하고 있기 때문에 스티렌 등의 발암성 물질 등이 나올 수 있다고 하는데(Carlota V, 2019), 본 연구에서도 낮은 함량이었으나 스티렌(0.3~1.6%)이 검출되었다. Kim et al.(2020)의 챔버 실험연구에서도 스티렌(8.6ppb)이 검출되었고, 그 외에도 아세톤(4.1ppb), 톨루엔(35ppb), 에틸벤젠(6.4ppb) 등의 물질이 검출되었다. 그 외에도 1-도데카놀, 12-Crown-4, ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)- 등의 물질(Davis, 2019; Azimi et al, 2015), 플루오란텐(fluoranthene), 피렌(pyrene) 물질(Steinle P, 2016), 알데하이드류인 포름알데하이드, 아세트알데하이드, 아이소발레르알데하이드, 일부 프탈레이트류(Kim et al, 2015)가 검출되었다.

2. ABS 필라멘트 분석 결과

ABS 필라멘트에서 ABS 소재의 단량체(monomer)인

Table 4. The ratio of volatile organic compounds (VOCs) shown as a result of analyzing ABS filaments

Chemical	Cas number (toxicity [†])	Number of detection(N)	Range of volume %
Acrolein	107-02-8 (S)	5	0.03~3.6
Toluene	108-88-3 (R2)	4	0.1~0.4
Ethylbenzene	100-41-4 (C2)	5	18.8~36.3
Xylene	1330-20-7	5	1~5.8
Styrene*	100-42-5 (C2, R2, Skin)	5	50.5~59.1
Phenol	108-95-2 (M2, Skin)	5	0.7~1.6
Others	-	-	< 20.0

* Monomer of ABS material

[†] C: carcinogenicity, M: mutagenicity, R: reproductive toxicity, S: Skin

스티렌 물질이 검출되었고, 해당 성분의 함량비는 50.5~59.1%였고, 에틸벤젠의 성분 함량비는 18.8~36.3%로 나타났다. 검출된 CMR물질로는 스티렌, 에틸벤젠, 톨루엔, 페놀 물질이 있었다(Table 4).

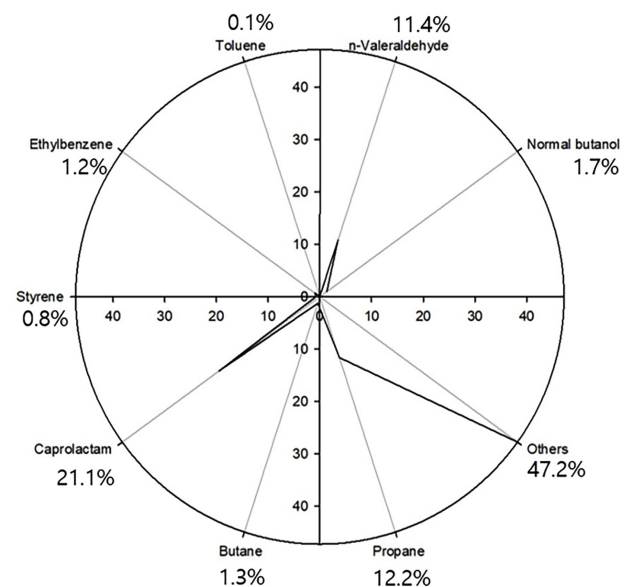
Lay D.(2019)의 연구에 따르면 스티렌이 1차 생성물로 나왔고, 고분자 사슬(polymer chain)의 분해 산물로 에틸벤젠, 알파-메틸스티렌 및 쿠멘(cumene) 등이 검출되었고, 이들의 산화물 또한 검출되었다. 3D프린팅 작업 중 아세트알데하이드, 에탄올, 아세토니트릴, 아세톤, 아이소프로판올, 노말-헥산, 클로로포름, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 물질이 나올 수 있다고 보고하였다. 본 연구와 유사하게 ABS 필라멘트를 사용할 때, 스티렌과 에틸벤젠이 함께 방출한다는 연구(Davis et al, 2019; Floy et al, 2017; Jacobsen et al, 2017)가 있었고, 그 밖에 물질로는 아세트알데하이드(Jacobsen et al, 2017., Stefaniak, 2017), 아세트페논(Davis et al, 2019; Floy et al, 2017; Azimi et al, 2015), 플루오란텐, 피렌(Jacobsen et al, 2017; Steinle, 2016), 포름알데하이드(Davis et al, 2019; Jacobsen et al, 2017), 톨루엔 및 크실렌(Stefaniak, 2017; Kim et al, 2015) 등이 있었다. 본 연구에서는 아크로레인(0.03~3.6%), 톨루엔(0.1~0.4%), 크실렌(1.0~5.8%), 페놀(0.7~1.6%) 물질이 검출되었다.

본 연구는 3D프린팅 작동 중 발생할 수 있는 외부요인을 최소화하기 위해서 해당 소재만을 분석하였다. 분석에 사용된 고온챔버의 승온 최대 온도 범위가 200℃였는데, 분석한 ABS 필라멘트의 프린팅 운영 온도 조건이 220~260℃였다는 점을 고려해 보면 실제 3D프린팅 운영 온도조건에서 발생하는 휘발성유기화합물의 종류 및 함량의 차이가 있을 수 있다.

3. 나일론(nylon) 필라멘트 분석 결과

나일론 필라멘트 분석 결과 카프로락탐(원료의 주성분)이 24.1%의 함량으로 검출되었고, 그 외에도 알데하이드류인 아세트알데하이드, 벤즈알데하이드, 데실알데하이드, 포름알데하이드, n-발레르알데하이드 물질이 검출되었다(Figure 1).

Jacobsen et al.(2017)의 연구에서는 나일론 필라멘트의 주성분인 카프로락탐이 90% 이상 검출된 것에 비해 본 연구에서는 24.1%로 그 비율이 낮았는데 그 이유는 카프로락탐 물질의 끓는점이 270℃인데 반해 분석 온도 조건이 200℃이므로 온도에 따른 성분 함량비의 차이를 보였을 것으로 사료된다.

**Figure 1.** The ratio of volatile organic compounds (VOCs) shown as a result of analyzing nylon filaments

대부분의 연구에서 나일론 필라멘트 분석 결과 카프로락탐 물질이 검출되었으며(Davis, 2019; Floy et al, 2017; Jacobsen et al, 2017; Azimi et al, 2015), 그 외에도 n-발레르알데하이드(Davis et al, 2019), 초산(Azimi et al, 2015), 글리세린(Floy et al, 2017) 및 스티렌(Azimi et al, 2015) 물질이 검출되었다.

4. PETG, 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리카보네이트(PC) 필라멘트 분석 결과

PETG 필라멘트는 PET(polyethylene terephthalate)와 화학적 조성은 같으나 글리콜을 첨가하여 원료를 전환 생산한 것으로 PETG 필라멘트에서는 도데실알데하이드(dodecanal)가 주로 검출(33%)되었으며, 크실렌(19.2%), n-hexadecanoic acid(18%), phenol 2,4-bis-(15.4%), 스티렌(10.4%) 등이 검출되었다(Figure 2). Floy et al.(2017)의 연구에서는 벤즈알데하이드, 디-리모넨 2종이 검출되지 않았지만, Bernatikova et al.(2021)의 챔버 실험연구에 따르면 스티렌을 포함한 벤젠, 헵탄, 톨루엔, 1-옥타놀, 에틸벤젠, 크실렌, 프로필벤젠, 페놀, 노나날(nonanal), 데칸알(decanal) 등의 물질이 검출되었다.

PVA 필라멘트는 초산, 아세트알데하이드 물질이 검출되었고, 성분 함량비는 각각 33%, 32.7%였으며, 그 외에도 크로톤알데하이드(13.4%), 벤젠(0.7%), 아세톤(0.4%) 등의 물질이 검출되었다(Table 5). Floy et al.

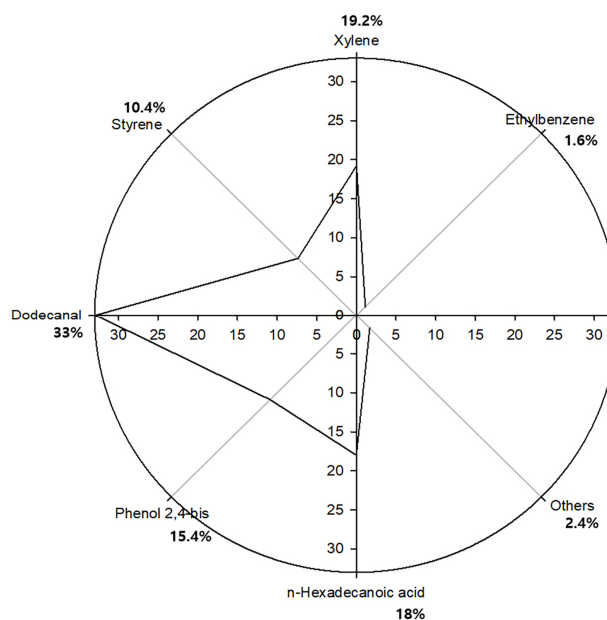


Figure 2. The ratio of volatile organic compounds (VOCs) shown as a result of analyzing PETG filaments

(2017)의 챔버 실험연구에서 본 연구와 동일하게 초산이 검출되었고, 글리세린, 트리에탄올아민 물질은 본 연구에서 검출되지 않았다.

PC 필라멘트에서는 페놀(10%), 아세톤(3.3%) 물질이 검출되었고, 기타물질의 함량비는 86.7%로 많았는데, PC 필라멘트 특성상 높은 온도(290~300℃)에서 운영되는 특징을 가지고 있으므로 본 연구의 실험조건인

Table 5. The ratio of volatile organic compounds (VOCs) shown as a result of analyzing PVA filaments

Chemical	Cas number (toxicity*)	Number of detection(N)	Range of volume %
Acetaldehyde	75-07-0 (C1B)	1	32.7
Acetone	67-64-1	1	0.4
Acetic acid	64-19-7	1	33
Crotonaldehyde	4170-30-2 (C2, M2, S)	1	13.4
Benzene	71-43-2 (C1A, M1B, S)	1	0.7
Others	-	-	19.8

* C: carcinogenicity, M: mutagenicity, R: reproductive toxicity, S: Skin

Table 6. The ratio of volatile organic compounds (VOCs) shown as a result of analyzing PC filaments

Chemical	Cas number (toxicity*)	Number of detection(N)	Range of volume %
Acetone	67-64-1	1	3.3
Phenol	108-95-2 (M2, Skin)	1	10.0
Others	-	-	86.7

* C: carcinogenicity, M: mutagenicity, R: reproductive toxicity, S: Skin

200℃에서 충분히 방출되지 않았을 것으로 추정된다 (Table 6). Azimi et al.(2015)의 챔버 실험연구 결과에 따르면 스티렌 및 카프로락탐 물질이 검출되었지만, 본 연구에서는 검출되지 않았다.

5. FDM 3D프린팅 필라멘트별 방출 가능 물질

문헌 검토에서 조사된 필라멘트의 종류는 PLA, ABS

필라멘트를 포함하여 7종이었으며, 검출된 화학물질의 종류는 56종이었다(Table 7). 이 표에 따르면 해당 필라멘트의 원료 물질 또는 단량체 성분이 검출되었고, 필라멘트 제조 과정에 사용된 것으로 추정되는 첨가제 및 용제류 성분 또는 해당 물질의 열분해 산물로 추정되는 물질도 검출되었다. ANSI.(2019)에 따르면 ABS, PLA, 나일론, HIPS(high impact polystyrene) 필라

Table 7. Chemicals possibly emitted from a FDM 3D printing operation in studies* (continue)

No.	Chemical	Cas number	PLA	ABS	Nylon	PVA	PETG	PC	HIPS*
1	12-Crown-4	294-93-9	G						
2	Dodecanol	112-53-8	C				I		
3	2,2-butoxyethoxy-ethanol	112-34-5	B						
4	Acetaldehyde	75-07-0	B,C,E,I	B,E	C	I			
5	Acetic acid	64-19-7	H		G	A,I			
6	Acetone	67-64-1	E,I	E		I		I	
7	Acetonitrile	75-05-8	E	E					
8	Acetophenone	98-86-2		A,C,G					
9	Acrolein	107-02-8	I	I					
10	Acrylic acid	79-10-7	A						
11	Benzaldehyde	100-52-7		C	C		A		
12	Benzene	71-43-2	E	E		I	H		
13	Butane	106-97-8			I				
14	Butyl methyl ketone	591-78-6	I						
15	Caprolactam	105-60-2			A,B,C,G,I			G	
16	Chloroform	67-66-3	E	E					
17	Chloromethyl methyl sulfide	2373-51-5	G						
18	Crotonaldehyde	4170-30-2				I			
19	Crotonic acid	107-93-7	A						
20	cyclohexanone	108-94-1	B	B					
21	DBP(Dibutyl phthalate)	84-74-2	B	B					
22	Decanal(decyl aldehyde)	112-31-2			C		H		
23	Decane	124-18-5	A						
24	DEHP(Diethylhexyl phthalate)	117-81-7	B	B					
25	D-Limonene	5989-27-5	A				A		
26	Ethanol	64-17-5	E	E					
27	Ethanolamine	141-43-5	I						
28	Ethylbenzene	100-41-4	F,I	A,B,C,E,F,I	I		I		G
29	Fluoranthene	206-44-0	B,D	B,D					
30	Formaldehyde	50-00-0	B	B,C	C				

* HIPS: high impact polystyrene

Table 7. Chemicals possibly emitted from a FDM 3D printing operation in studies*

No.	Chemical	Cas number	PLA	ABS	Nylon	PVA	PETG	PC	HIPS
31	Glycerin	56-81-5		G	A	A			
32	Hexanal	66-25-1							G
33	Isopropanol	67-63-0	E	E					
34	Isovaleraldehyde	590-86-3	B	B					
35	Lactide	95-96-5	B,C,G,I						
36	Methyl methacrylate	80-62-6	B,C,D,I						
37	Methylethylketone	78-93-3	I						
38	Methylarsonic acid	124-58-3	A						
39	Methylstyrene	25013-15-4							
40	n-butanol	71-36-3	B,C,I	B	I				
41	n-Hexadecanoic acid	57-10-3					I		
42	n-Hexane	110-54-3	E	E					
43	Nonanal	124-19-6			C		H		
44	n-Valeraldehyde	110-62-3			C, I				
45	Phenol	108-95-2		I			H	I	
46	Phenol 2,4-bis	2300-15-4					I		
47	Phensuximide	86-34-0		C					
48	Propane	74-98-6			I				
49	Propylbenzene	103-65-1		C					
50	Propylene glycol	57-55-6		B				G	
51	Pyrene	129-00-0	B,D	B,D					
52	Styrene	100-42-5	G,I	A,B,C,D,G,I	I	H	I	G	A,G
53	Tetrahydrofuran	109-99-9	I						
54	Toluene	108-88-3	E,F,I	E,F,I	I	H			
55	Triethanolamine	102-71-6				A			
56	Xylene	95-47-6	B,F	E,F,I		H	I		A

* A: Floy EL et al.(2017), B: Jacobsen E et al.(2017), C: Davis A et al.(2019), D: Steinle P.(2016), E: Stefaniak A.(2017), F: Kim YN et al.(2015), G: Azimi PH et al.(2015), H: Bernatikova S et al.(2021), I: This study

멘트를 분석한 결과 85종의 화학물질이 검출되었다고 보고되었다.

IV. 결 론

PLA 필라멘트의 경우에는 소재의 원료 성분인 락티드, 메틸메타크릴레이트 등의 성분이 검출되었고, ABS 필라멘트에서는 소재의 단량체인 스티렌과 에틸벤젠 등의 성분이 검출되었으며 나일론 필라멘트에서는 원료 물질인 카프로락탐, 알데하이드류 등이 검출되었다. 그 외에도 FDM 3D프린팅 필라멘트에서는 휘발성유기화

합물이 검출되었는데 이는 첨가제 또는 열분해 산물로 추정된다.

본 연구는 국내에서 가장 많이 취급하고 있는 3D프린팅 적층 방식인 FDM 3D프린터(재료압출 방식)의 소재를 분석한 연구이다. 해당 3D프린팅 작업 시 작업자에 노출될 가능성이 있는 휘발성유기화합물의 종류를 예측하는데 한계가 있다. 그 이유는 필라멘트 제조사가 사용한 첨가제의 종류를 물질안전보건자료(MSDS) 상에 구체적으로 작성할 법적 근거가 모호하기 때문이다. 그러므로 원재료의 유해성분이 적을 수 있으나 필라멘트를 제조하는 과정에 사용된 첨가제가 작업 시 어떠한

열분해산물로 발생하는지를 예측하는데 한계가 있다. 그리고 국내 유통되고 있는 FDM 3D프린팅 필라멘트에 대한 임의 인증 절차가 마련되기 전이므로 건강영향을 최소화하기 위해서는 작업환경 관리가 중요하다.

따라서 FDM 3D프린팅 작업을 할 경우, 국소배기장치 설치를 권장하여 작업장의 환기가 충분히 이루어지도록 하고, 필요하다면 사업주는 사용자에게 개인 보호구를 지급하여 착용할 것을 권장한다.

References

- American National Standards Institute (ANSI). Standard method for testing and assessing particle and chemical emissions from 3D printers, 1st ed (ANSI/CAN/UL 2904-2019). 2019. p. 31-42
- Azimi PH, Fazli TK, Stephens B. Predicting concentrations of ultrafine particles and volatile organic compounds resulting from desktop 3D printer operation and the impact of potential control strategies. *J Inst Ecol*. 2017.21(S1) (<http://doi.org/10.1111/jiec.12578>)
- Azimi PH, Zhao D, Pouzet C, Crain NE, Stephens B. Emissions of ultrafine particles and volatile organic compounds from commercially available desktop three-dimensional printers with multiple filaments. *Environ Sci & Technol*. 2016.50:1260-1268 (<http://doi.org/10.1021/acs.est.5b04983>)
- Bernatikova S, Dudacek A, Prichystalova, Klecka V, Kocurkova L. Characterization of ultrafine particles and VOCs emitted from a 3D printer. *Int J Environ Res and Publ Heal*. 2021.18.929 (<http://doi.org/10.3390/ijerph18030929>)
- Carlota V. Is PLA filament actually biodegradable? 3Dnatives. 2019 July (URL: <http://3dnatives.com/en/pla-filament-230720194>)
- Davis A, Black M, Zhang Q, Shan JP, Weber R. Fine particulate and chemical emissions from consumer 3D printers. *Environ Sci & Technol*. 2019.53(20). 12054-12061 (<http://doi.org/10.1021/acs/ets.9b04168>)
- Dean Lay. VOC emission factors from 3D printers-ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene) type filaments. LSU Master's theses. 2019. p. 120-144
- Deng YI, Cao SJ, Chen A, Guo Y. The impact of manufacturing parameters on submicron particle emissions from a desktop 3D printer in the perspective of emission reduction. *Build and Environ*. 2016.104.311319 (<http://doi.org/10.1016/j.buildenv.2016.05.021>)
- Digital manufacturing innovation team. 3D printing industry survey report in 2021. National IT industry promotion agency. 2022. p. 1-20
- Digital manufacturing innovation team. 3D printing industry survey report in 2020. National IT industry promotion agency. 2021. p. 3-25
- Floyd EL, Wang J, Regens JL. Fume emissions from a low-cost 3-D printer with various filaments. *J Occup and Environ Hyg*. 2017.14(7).523-533 (<http://doi.org/10.1080/15459624.2017.1302587>)
- Jacobsen E, Nielsen IB, Eskesen JS, Lotus GL, Dobel S. Risk assessment of 3D printers and 3D printed products. Ministry of environment and food of Denmark. 2017. p. 30-74 (ISBN: 978-87-93614-00-0)
- Kim SH, Chung EK, Kim SD, JH Kwon. Assessment of emitted volatile organic compounds, metals and characteristic of particle in commercial 3D printing service workplace. *J Korean Soc of Occup and Environ Hyg*. 2020.30(2): 153-162 (<http://doi.org/10.15269/JKSOEH.2020.30.2.153>)
- Kim SH, Jung EK, Kim SD. Ultrafine particle, chemical and metal concentration from 3D printers in real 3D printing workplaces. Occupational safety and health research institute. 2018. p. 60-92
- Kim YN, Yoon CS, Ham SH, Park JH, Kim SH et al. Emissions of nanoparticles and gaseous material from 3D printer. *Environ Sci & Technol*. 2015. 49:12044-12053 (<http://doi.org/10.1021/acs.est.5b02805>)
- Kwon OH, Yoon CS, Ham SH, Park JH, Lee JH et al. Characterization and control of nanoparticle emission during 3D printing. *Environ Sci & Technol*. 2017.51.10357-10368 (<http://doi.org/10.1021/acs/ets.7b01454>)
- Mendes L, Kangas A, Kukko K, Molgaard B, Saamanen A et al. Characterization of emissions from a desktop 3D printer. *J Inst ecol*. 2017.21(S1) (<http://doi.org/10.1111/jiec.12569>)
- Ministry of employment and labor (Moel). Occupational health division. exposure limit values for chemicals and physical agents. (Moel public notice No. 2020-48) 2020. p. 4-70
- Park JH, Jeon HJ, Oh YS, Park KH, Yoon CS. Understanding three-dimensional printing technology, evaluation, and control of hazardous exposure agents. *J Korean Soc of Occup and Environ Hyg*. 2018;28(3), 241-256 (<http://doi.org/10.15269/JKSOEH.2018.28.3.241>)

- Stabile L, Scungio M, Buonanno G, Arpino F, Ficco G. Airborne particle emission of a commercial 3D printer: the effect of filament material and printing temperature. *Ind Air*. 2017.27.398-408 (<http://doi.org/10.1111/ina.12310>)
- Stefaniak AB, Lebouf RF, Yi JH, Ham J, Nurkewicz T et al. Characterization of chemical contaminants generated by a desktop fused deposition modeling 3-dimensional printer. *J Occup and Environ Hyg*. 2017.14(7).540-550 (<http://doi.org/10.1080/15459624.2017.1302589>)
- Steinle P. Characterization of emissions from a desktop 3D printer and indoor air measurements in office settings. *J Occup and Environ Hyg*. 2016.13(2). 121-132 (<http://doi.org/10.1080/15459624.5015.1091957>)
- Stephens B, Azimi PH, Orch ZE, Ramos T. Ultrafine particle emissions from desktop 3D printers. *Atmospheric environment*. 2013.79.334-339 (<http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.06.050>)
- Vance ME, Pegues V, Montfrans SV, Leng W, Marr LC. Aerosol emissions from fuse-deposition modeling 3D printers in a chamber and in real indoor environments. *Environ Sci & Technol*. 2017.51. 9516-9523 (<http://doi.org/10.1021/acs.est.7n01546>)
- Wohlers T, Campbell I, Diegel O, Huff R, Kowen J et al. Wohlers report 2020. Wohlers associates. 2020. p. 35-48
- Yi JH, LeBouf RF, Duling MG, Nurkewicz T, Chen BT et al. Emission of particulate matter from a desktop three-dimensional (3D) printer. *J Toxicol and Environ Heal, part A*. 2016.79(11): 453-465 (<http://doi.org/10.1080/15287394.2016.1166467>)
- Zhang Q, Wong JP, Davis AY, Black MS, Rodney J. Characterization of particle emissions from consumer fused deposition modeling 3D printer. *Aerosol Sci and Technol*. 2017.51(11).1275-1286 (<http://doi.org/10.1080/02786826.2017.1342029>)

<저자정보>

김성호(연구원), 박해동(연구위원), 정은교(교수)