



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2017년 2월

석사학위 논문

3D 프린팅 정밀 주조용 레진의 제조 및 특성 연구

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

고 용 태

3D 프린팅 정밀 주조용 레진의 제조 및 특성 연구

Preparation and characterization of UV-curing 3D
printing precision casting resin

2017년 2월 24일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

고 용 태

3D 프린팅 정밀 주조용 레진의 제조 및 특성 연구

지도교수 김 현 경

이 논문을 공학석사학위 신청 논문으로 제출함

2016년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

고 용 태

고용태의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 홍진후 (인)

위원 조선대학교 교수 최재곤 (인)

위원 조선대학교 교수 김현경 (인)

2016년 11월

조선대학교 대학원

목 차

| | |
|---|-----------|
| LIST OF TABLES | iii |
| LIST OF FIGURES | iv |
| ABSTRACT | vi |
| | |
| 제 1 장 서 론 | 1 |
| 1.1 연구 배경 및 목적 | 1 |
| 1.2 이론적 배경 | 3 |
| 1.2.1 3D Printer | 3 |
| 1.2.2 Investment Casting | 5 |
| | |
| 제 2 장 실험 | 6 |
| 2.1 실험 재료 | 6 |
| 2.2 Resin의 배합 및 경화 조건 | 7 |
| 2.3 Photo-DSC (Differential Scanning Calorimeter) | 8 |
| 2.4 TGA (Thermogravimetric Analysis) | 8 |
| 2.5 Shrinkage | 8 |
| 2.6 UTM (Universal Testing Machine) | 9 |
| | |
| 제 3 장 결과 및 고찰 | 10 |
| 3.1 Oligomer 특성 | 10 |
| 3.2 Oligomer의 광 경화 특성 연구 | 10 |
| 3.2.1 Urethane acrylate와 Polyester acrylate의 광 경화 거동 | 10 |
| 3.2.2 Urethnae acrylate와 Polyester acrylate의 광 경화 수축률 | 12 |
| 3.3 Oligomer의 열 적 특성 연구 | 14 |
| 3.3.1 Urethane acrylate 와 Polyester acrylate의 열 수축률 | 14 |
| 3.3.2 TGA를 이용한 Oligomer의 소성온도와 잔류물 측정 | 16 |

| | |
|--|-----------|
| 3.4 Oligomer Precision Casting Resin의 인장강도 | 18 |
| 3.5 Bis-GMA, Bis-EMA 혼합 레진의 열 적 특성 연구 | 20 |
| 3.5.1 Bis-GMA 와 Bis-EMA가 혼합 된 Resin의 소성온도와 잔류물 측정 | 20 |
| 3.5.2 Bis-GMA 와 Bis-EMA가 혼합 된 Resin의 열 수축률 측정 | 23 |
| 3.6 Bis-GMA, Bis-EMA 혼합 레진의 광 경화 특성 연구 | 25 |
| 3.6.1 Bis-GMA, Bis-EMA의 광 경화 거동 | 25 |
| 3.6.2 Bis-GMA 와 Bis-EMA가 혼합 된 Resin의 광 경화 수축률 | 28 |
| 3.7 Bis-GMA, Bis-EMA가 함유 된 Resin의 인장 강도 | 30 |
| 3.8 Glass Bubble이 함유 된 Precision Resin의 광 경화 특성 연구 | 32 |
| 3.8.1 DPC를 통한 광 경화 거동 | 32 |
| 3.8.2 광 경화 수축률 | 34 |
| 3.8.3 열 수축률 | 36 |
| | |
| 제 4장 결론 | 37 |
| | |
| 참고문헌 | 38 |

LIST OF TABLES

| | |
|--|----|
| Table 1. Precision Casting Resin Formulation, Precision Casting Resin ratio is F1:F2=6:4 | 7 |
| Table 2. Photo-DSC properties of (A) EB830, (B) PU2560, (C) PU3000, (D) EB830/PU-2560 (E) EB830/PU3000 (F) PU2560/PU3000 | 11 |
| Table 3. Uv-Curing Shrinkage properties of Oligomer Resins | 13 |
| Table 4. Thermal Shrinkage properties of Oligomer Resins | 15 |
| Table 5. Thermal properties of Oligomer Resins | 17 |
| Table 6. Tensile Strength properties of Oligomer Resins | 19 |
| Table 7. Thermal properties of Bis-GMA/Oligomer Resins | 21 |
| Table 8. Thermal properties of Bis-EMA/Oligomer Resins | 22 |
| Table 9. Thermal Shrinkage properties of Bis-GMA/Oligomer, Bis-EMA/Oligomer Resins | 24 |
| Table 10. Photo-DSC properties of (G) Bis-GMA (H) Bis-GMA/EB830 (I) Bis-GMA/PU2560 (J) Bis-GMA/PU3000 | 26 |
| Table 11. Photo-DSC properties of (K) Bis-EMA (L) Bis-EMA/EB830 (M) Bis-EMA/PU-2560 (N) Bis-EMA/PU3000 | 27 |
| Table 12. Uv-Curing Shrinkage properties of Bis-GMA/Oligomer, Bis-EMA/Oligomer Resins | 29 |
| Table 13. Tensile Strength of Bis-GMA/Oligomer, Bis-EMA/Oligomer Resins | 31 |
| Table 14. Photo-DSC properties of Resin add Glass Bubble | 33 |
| Table 15. Uv-Curing Shrinkage properties of Resin add Glass Bubble | 35 |
| Table 16. Thermal Shrinkage properties of resin add Glass Bubble | 36 |

LIST OF FIGURES

| | |
|---|----|
| Figure 1. Schematic Design of DLP 3D printer | 4 |
| Figure 2. Schematic Design of Investment Casting Method | 5 |
| Figure 3. Chemical structures of compounds used in this study. (a)PU2560 (b)PU3000 (c)TMPTA (d)IBOA (e)HDDA (f)TTEGDA (g)Bis-GMA (h)Bis-EMA (i)TP0 (j) EB830 | 6 |
| Figure 4. Photo-DSC exotherms for the photopolymerization of (A) EB830, (B) PU2560, (C) PU3000, (D) EB830/PU2560 (E) EB830/PU3000 (F) PU2560/PU3000 | 11 |
| Figure 5. Uv-Curing Shrinkage of (A) EB830, (B) PU2560, (C) PU3000, (D) EB830/PU2560 (E) EB830/PU3000 (F) PU2560/PU3000 | 13 |
| Figure 6. Thermal Shrinkage of (A) EB830, (B) PU2560, (C) PU3000, (D) EB830/PU2560 (E) EB830/PU3000 (F) PU2560/PU3000 | 15 |
| Figure 7. TGA thermograms of (A) EB830, (B) PU2560, (C) PU3000, (D) EB830/PU2560 (E) EB830/PU3000 | 17 |
| Figure 8. Tensile Strength plot of (A) EB830, (B) PU2560, (C) PU3000, (D) EB830/PU2560 (E) EB830/PU3000 | 19 |
| Figure 9. TGA thermograms of (G) Bis-GMA, (H) Bis-GMA/EB830, (I) Bis-GMA/PU2560, (J)Bis-GMA/PU3000 | 21 |
| Figure 10. TGA thermograms of (K) Bis-EMA, (L) Bis-EMA/EB830, (M) Bis-EMA/PU2560, (N) Bis-EMA/PU3000 | 22 |
| Figure 11. Thermal Shrinkage of (G) Bis-GMA (H) Bis-GMA/EB830 (I) Bis-GMA/PU2560 (J) Bis-GMA/PU3000 (K) Bis-EMA (L) Bis-EMA/EB830 (M) Bis-EMA/PU2560 (N) Bis-EMA/PU3000 | 24 |
| Figure 12. Photo-DSC exotherms for the photopolymerization of (G) Bis-GMA (H) Bis-GMA/EB830 (I)Bis-GMA/PU2560 (J)Bis-GMA/PU3000 | 26 |
| Figure 13. Photo-DSC exotherms for the photopolymerization of (K) Bis-EMA (L) Bis-EMA/EB830 (M) Bis-EMA/PU2560 (N) Bis-EMA/PU3000 | 27 |
| Figure 14. Uv-Curing Shrinkage of (G) Bis-GMA (H) Bis-GMA/EB830 (I) Bis-GMA/PU2560 (J) Bis-GMA/PU3000 (K) Bis-EMA (L) Bis-EMA/EB830 (M) Bis-EMA/PU2560 | |

| | |
|--|----|
| -U2560 (N) Bis-EMA/PU3000 | 29 |
| Figure 15. Tensile Strength plot of (G) Bis-GMA (H) Bis-GMA/EB830 (I) Bis-GMA /PU2560 (J) Bis-GMA/PU3000 (K) Bis-EMA (L) Bis-EMA/EB830 (M) Bis-EMA/P -U2560 (N) Bis-EMA/PU3000 | 31 |
| Figure 16. Photo-DSC exotherms for the photopolymerization of Resin add Glass Bubble | 33 |
| Figure 17. Uv-Curing Shrinkage of Resin add Glass Bubble | 35 |
| Figure 18. Thermal Shrinkage of Resin add Glass Bubble | 36 |

ABSTRACT

Preparation and characterization of UV-curing 3D printing precision casting resin

Ko yong-Tae

Advisor: Prof. Hyun-Kyoung Kim, Ph.D.

Dept. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

We investigated the effects of oligomer (urethane acrylate or polyester acrylate) type, monomer (bisphenol A glycerolate dimethacrylate or bisphenol A ethoxylate dimethacrylate) type and the concentration of glass bubble on various properties such as photo-curing behavior, thermal properties, shrinkage and mechanical properties of UV-curing 3D printing resin. Photo-curing properties and thermal degradation kinetics are investigated by photo-differential scanning calorimetry (photo-DSC) and thermogravimetric analysis (TGA), respectively. The results showed that the molecular weight and the functional groups were significant factors affecting curing properties and shrinkage. Specifically, the resin formulation with polyester acrylate resulted in improved curing rate and shrinkage. In addition, the resin composition with Bis-GMA and Bis-EMA decreased the burn out temperature and produced more suitable ash free condition without sacrificing curing properties. We also observed that the addition of glass bubble apparently accelerated the curing reaction and cure rate of the UV-curing 3D printing resin.

1. 서론

1.1 연구 배경 및 목적

최근 3D Printing (Rapid Prototyping system, 신속조형기술) 기술의 발달로 인해 그 적용 범위가 점점 다양해지고 있으며, 기존 공정에 비해 에너지, 원자재 비용 절감, 공정의 단순화로 인해 미래유망기술로 각광받기 시작하였으며 제 3의 산업혁명이 라고 불릴 정도로 각 산업에 미치는 파급력이 크다. “3D Printing” 기술은 3차원 데이터를 활용하여 소재의 연속적인 적층 공정을 통해 3차원의 입체물을 제조하는 기술로 정의되며 ASTM F2792에 따르면 “Additive Manufacturing(AM)” 으로 표준화 되었다.

3D Printing 기술의 최초 이론은 1981년 일본의 히데오 코다마가 빛을 이용하여 액상의 광 경화 수지를 고체 층으로 형성하여 제품을 만드는 방식을 구상하였으나, 상용화 되지 않고 단순 기술 문서로 남게 되었으며, 실제 상용화는 미국의 Chuck Hull에 의해 1986년에 SLA (Stereolithography Apparatus) 기술이 개발 되어 시작 되었다.

3D Printing (Rapid Prototyping system)는 적용되는 소재의 종류에 따라 폴리머, 금속, 세라믹 및 복합소재 등으로 구분되고 재료형태에 따라 분말, 와이어, 액상소재로 구분되며, 공정에 따라서 FDM(Fused Deposition Modeling), SLA(Stereolithography Apparatus), LOM(Laminated Object Manufacturing), SLS(Selective Laser Sintering), DLP(Digital Light Processing) 등으로 구분 된다. 위 공정 중 DLP 방식의 3D Printing은 UV에 반응하는 아크릴이나 에폭시 계열의 광경화성 수지가 들어 있는 수조에 UV를 쏘아서 필요한 부분만 경화시켜 입체 조형물을 제작하는 방식으로 현재 보급화 된 FDM 방식에 비해 적층 속도가 빠르고, 출력물의 품질도 보다 양호하여 표면조도가 우수하고 복잡하거나 섬세한 형상을 만드는데 적합하여 의료산업, 주얼리 산업에서 사용 되어 지고 있으며, 출력 된 제품을 주형의 패턴(Pattern)으로 사용하며, 역전 공정(Reverse Process)으로 주형 면에 제품의 표면 형상을 전사하여 간이형 플라스틱 주형이나 주조 주형을 제작하는 간접식 패속 툴링(Indirect Rapid Tooling) 방식이 사용 된다.[1-2]

주얼리 분야에서 사용되는 정밀 주조법에서의 Investment Casting법은 금속물 정밀 주조법의 일종이며, 각종 주조법 중 가장 고정밀도의 제품을 얻을 수 있다. 이 주조법은 주물에서의 마스터 패턴 즉, 모형을 가용성의 재료로 만들고 주형재료를 덮어

씌운 후 속의 마스터 패턴을 용융시킴으로써 복잡한 형상의 주형이라도 쉽게 조형할 수 있는 특징이 있다.[3]

Investment Casting법을 이용한 주얼리 산업은 지식, 기술 집약형 산업임에도 불구하고 첨단 기술력 접목을 다양하게 활용하지 못하고 있던 분야로 대부분을 수공업 공정에 의존해 왔다. 이러한 상황은 높은 인건비와 다양한 디자인 개발의 부담, 생산 소요 시간이 오래 걸린다는 단점이 있었지만, CAD/CAM 소프트웨어와 3D Printing 기술의 도입으로 인하여 금형을 사용하지 않고 치수 정밀도가 높은 장신구 제작 및 틀니 제작에 용이하며, 수작업을 보완하여 대량 생산이 가능하다는 장점이 있다.[4-7]

정밀주조 작업에서 Precision Casting Resin을 사용하여 3D Printer로 제작된 마스터 패턴 즉, 시제품을 주조 과정 중 소성(Burn out)시키는데, 마스터 패턴의 불완전 연소로 인하여 잔류물과 가스의 발생으로 표면부 오염, 금속의 산화 등이 발생하며, 소성온도가 높아 금형으로 사용되는 석고 매몰체에 균열 발생, 왁스나 Precision Casting Resin이 가열에 의한 팽창과 수축으로 인해 치수 변형이 발생하게 되는 문제점이 있어 그에 대한 연구가 시급한 실정이다.[8-11]

1997년 등록된 기타다로오의 특허를 보면 3D Printer를 통해 제조된 레진을 통해 마스터 패턴을 제작하여 주조용 레진으로써 사용이 가능하다고 하였으나, 마스터 패턴의 연소를 통해 남는 잔류물과 소성온도에 관한 언급은 없으며, 공정의 전체적인 작업 시간 축소에 그 목적을 둔다고 볼 수 있고,[12] 정밀 주조용 왁스 조성물 관련 특허를 보면 동식물계, 광물계, 파라핀계의 왁스를 주성분을 이루며 융점이 낮지만, 3D Printer를 통한 마스터 패턴의 제작이 어려워 수작업, 사출성형이 주로 이루어지고, 기계적 물성이 광범위하며, 마스터 패턴의 두께가 비교적 두껍게 되므로 장신구 제작용으로써 정밀한 작업이 어려운 점이 있다.[13-14]

따라서, 3D Printer가 정밀 주조 산업에 응용됨을 통해 기존 Casting Resin이나 Wax 소재의 한계를 벗어나기 위한 새로운 Casting Resin의 개발이 필수적이다.

본 연구는 Acrylate 계열 Oligomer 종류와 Bisphenol 계열 Monomer 종류의 변화, Glass Bubble 첨가를 통해 3D Printing이 가능한 광 경화 특성을 확인하고, 소성온도, 잔류물 및 수축률의 저하를 향상 시킨 3D Printing-Precision Casting resin을 배합하는 것에 목적이 있다.

1.2 이론적 배경

1.2.1 3D Printer

3D Printer는 입체물을 나타내는 데이터인 CAD/CAM 시스템을 기초로, 열경화성 수지 광경화성 수지 등을 가공하여 적층 제조기술을 기반으로 재료를 적층하여 구조물을 제작하는 장비로써, 3D systems의 Chuck Hull에 의해 상용화 되었다. 3D Printing 기술은 금형 없이 프로토타입을 만들 수 있고, 수정의 용이함, 불필요한 작업과정을 생략 가능하게 하여 시간과 비용을 크게 절감시켜주는 효과를 가지고 있다. 3D printing 기술은 초기에 플라스틱 산업에 한정 되어있었으나, 식품, 의료, 기계, 건축 등 다양한 산업분야에서의 응용이 확산되고 있다.

3D Printer의 종류는 FDM(Fused Deposition Modeling), SLA(Stereolithography Apparatus), LOM(Laminated Object-Manufacturing), SLS(Selective Laser Sintering), DLP(Digital Light Processing) 등으로 나눌 수 있으며, 그 중 FDM 방식은 필라멘트 형태의 열가소성 물질이 노즐을 통해 용융, 적층 되어 입체물을 제작하는 방식으로 현재 가장 보편적인 3D Printer이다. 하지만, 입체물의 표면 조도가 낮아 세부 형상을 구현하기 어렵고, 제작 속도가 느려 산업분야에 적용하기 어려운 단점이 있다. 반면에 DLP 방식은 3D CAD로 설계된 3차원 솔리드 데이터를 각각의 그림 데이터로 전환하여 소프트웨어에서 디지털 마스크를 생성한 뒤 Projector에서 고해상도의 광으로 광 경화 수지를 경화시키는 원리로, SL 방식과 비슷한 방식이지만 아크릴이나 에폭시 계열의 광경화성 수지를 경화시키는 광원으로 Digital Light Projector를 이용하는 것에서 차이가 나고 면 단위 조형을 하므로 비교적 빠른 조형 속도를 가지고 있으며, 세밀한 표면조도와 정밀도 있는 조형을 만들 수 있어 소형 제품군과 높은 정밀도를 요구하는 주얼리 산업에서 사용되어지고 있다.

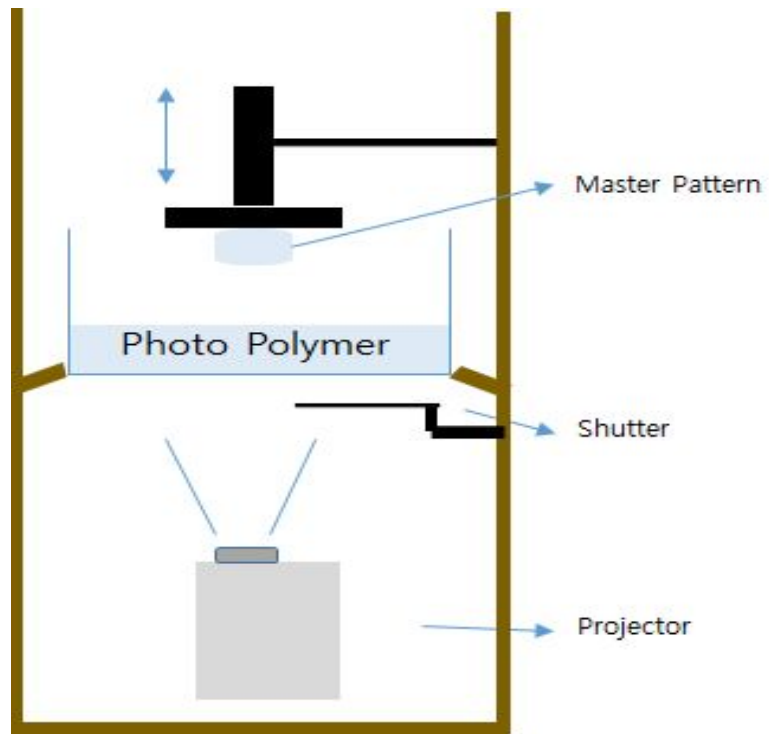


Figure 1. Schematic Design of DLP 3D printer

1.2.2 Investment Casting

Investment Casting법은 Lost-Wax Casting법이라고도 하며, 금속공예의 전통 기술인 진흙 고정토사식 납형주조 또는 치과의의 인레이 주조법을 근대화 한 것이다. 1950년 전후로 자동차부품, 내열부품, 미싱 부품, 공구, 자석강의 주조에 응용되고 있으며 기타 부분에 많이 응용되어지고 있다. 이는 금속물의 정밀 주조법의 일종이며, 각종 주조법 중 가장 고정밀도의 제품을 얻을 수 있다. 이 주조법은 마스터 패턴을 왁스 또는 폴리머 레진 등으로 사출성형 한 뒤 매몰제로 건조, 고화하고 경화 시키고 고온으로 가열 하여 마스터 패턴의 연소가 이루어진 후 패턴이 전사 된 주형에 금속이나 합금을 주입한 뒤 응고시켜 마스터 패턴 형태의 주물을 얻는 방법이다. 현재 마스터 패턴 제작 재료로써 왁스 형 화합물이 주로 사용되지만, 소성 온도가 매우 높은 점에 비해 잔류물의 양이 많으며 시간이 오래 걸리고 왁스의 수축과 팽창으로 인한 주형의 변화가 일어난다는 단점이 있다. [15-16]

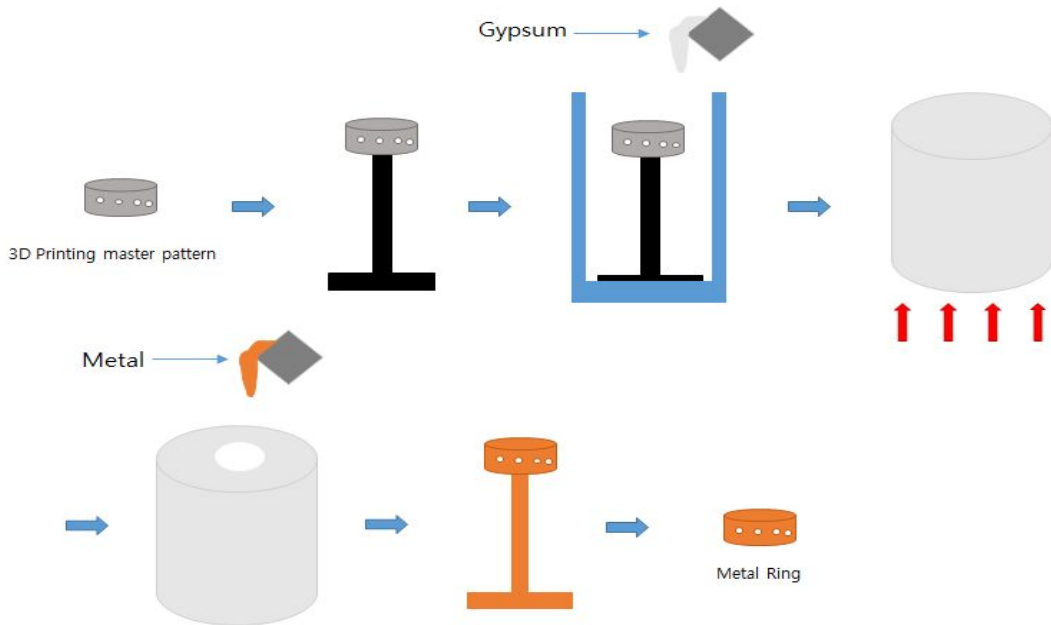


Figure 2. Schematic Design of Investment Casting Method

2. 실험

2.1 실험재료

Precision Resin을 배합하기 위한 시약은 Oligomer로써, MIRAMER MIWON 사의 Urethane acrylate(PU 2560, PU 3000), SK CYTEC 사의 Polyester acrylate (EB 830)을 사용하고, Monomer로써, Sigma Aldrich 사의 Bisphenol A glycerolate dimethacrylate (Bis-GMA), Bisphenol A ethoxylate dimethacrylate(Bis-EMA), SK CYTEC 사의 Trimethylolpropane Triacrylate(TMPTA), Tetraethylene glycol diacrylate(TTEGDA), 1,6-Hexanediol diacrylate(HDDA), Isobornyl acrylate(IBOA)를 정제 없이 사용하고 광 개시제로써 BASF 사의 Triphenyl Phosphorus oxide(TPO)를 사용하고, 첨가제로써 3M 사의 Glass Bubble을 사용하였다. 시약의 구조식은 다음의 Figure 3에 나타내었다.

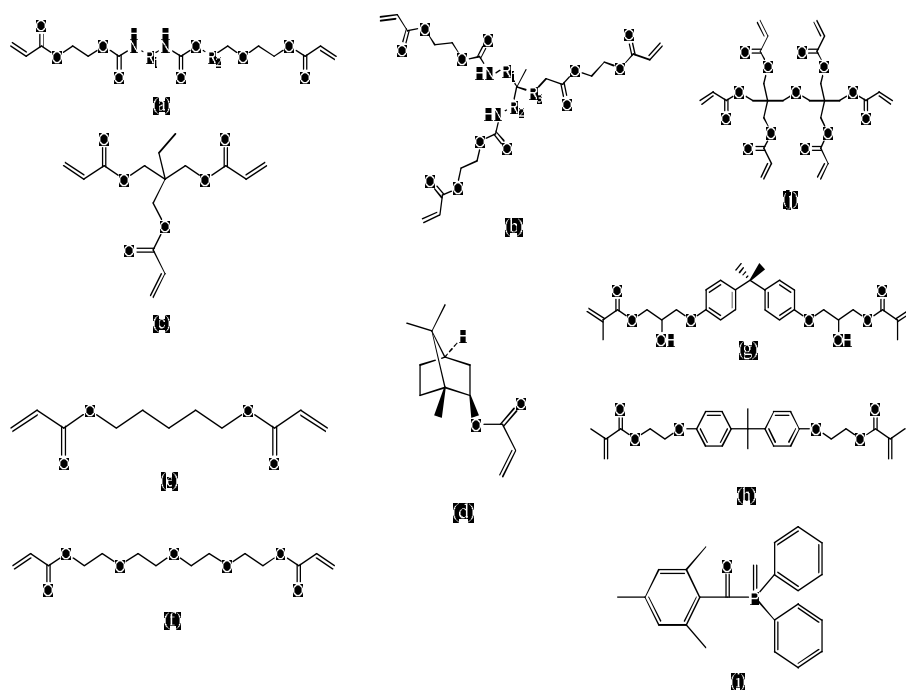


Figure 3. Chemical structures of compounds used in this study. (a)PU2560 (b)PU3000 (c)TMPTA (d)IBOA (e)HDDA (f)TTEGDA (g)Bis-GMA (h)Bis-EMA (i)TPO (j)EB830

2.2 Resin의 배합 및 경화 조건

본 실험에서 제조된 Precision Resin의 배합 비는 상업적으로 유통되고 있는 3D Printing용 광경화성 수지를 토대로 실험계획법을 통해 광 경화 특성을 비교하며 제작하였으며, 배합 비율과 monomer를 기본 base로 고정시킨 후 Oligomer에만 변화를 주며 실험을 실시하였으며 광 개시제로써 TP0를 사용하였다. 샘플의 경화 조건은 슬라이드 글라스에 도포 후 365nm-UV 램프로 5분간 경화하였으며, 3D Printing 경화 조건은 첨가제 전 노광시간 4초, 첨가제 첨가 후 노광시간은 3초로 경화하였다.

Table 1. Precision Casting Resin Formulation, Precision Casting Resin ratio is F1:F2=6:4, (단위 : %)

| Sample | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K | L | M | N | FG | |
|--------|---------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|------|--|
| F1 | EB 830 | 20 | - | - | 10 | 10 | - | - | 10 | - | - | 10 | - | - | - | |
| | PU 2560 | - | 20 | - | 10 | - | 10 | - | - | 10 | - | - | 10 | - | 10 | |
| | PU 3000 | - | - | 20 | - | 10 | 10 | - | - | - | 10 | - | - | 10 | 10 | |
| | Bis-GMA | - | - | - | - | - | - | 20 | 10 | 10 | 10 | - | - | - | - | |
| | Bis-EMA | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 20 | 10 | 10 | 10 | |
| | TMPTA | | | | | | | | | | | 40 | | | | |
| | TTEGDA | | | | | | | | | | | 40 | | | | |
| F2 | I BOA | | | | | | | | | | | 50 | | | | |
| | HDDA | | | | | | | | | | | 50 | | | | |
| F3 | Glass | | | | | | | | | | | | | | 0.5~ | |
| | Bubble | | | | | | | | | | | | | | 2wt | |

- 1) PU 2560 (MIRAMER MIWON) , PU 3000 (MIRAMER MIWON) , EB 830 (SK CYTEC)
- 2) Bisphenol A glycerolate dimethacrylate (Sigma-Aldrich)
- 3) Bisphenol A ethoxylate dimethacrylate (Sigma-Aldrich)
- 4) Trimethylolpropane Triacrylate (SK CYTEC)
- 5) Tetraethylene glycol diacrylate (SK CYTEC)
- 6) Isobornyl acrylate (SK CYTEC)
- 7) 1,6-Hexanediol diacrylate (SK CYTEC)

2.3 Photo-DSC (Differential Scanning Calorimeter)

Photo-DSC (Differential Scanning Calorimeter)는 TA Instrument 사의 Photo-DSC SYSTEM (TA5000) 기기를 사용하여 실험하였다. UV TLC Lamp를 사용하였으며 파장은 365nm, 광량은 $93\text{mW}/\text{cm}^2$ 이다. 시료는 약 2.5mg~3.3mg의 무게로 알루미늄 팬에 뚜껑 없이 장착하여 자외선 광에 노출되도록 하였다. 실험결과는 TA Instrument Software로 분석하였다.

2.4 TGA (Thermogravimetric Analysis)

TGA (Thermogravimetric Analysis) 는 TA Instrument 사의 TGA 2050 기기를 사용하여 실험하였다. Sample의 무게는 0.9~1.1mg이며 실온에서 900도 까지 승온 속도 10 /min으로 측정하였다. 실험 결과는 TA Instrument Software로 분석하였다.

2.5 Shrinkage

Curing Shrinkage는 Resin을 도포할 glass의 면적(B)을 구한 후, Uv-Lamp를 사용하여 경화 시킨 필름형태의 Sample의 면적(A)을 구하여 계산하였다. [17]

Thermal Shrinkage는 전기로를 사용하여 실험하였다. Sample은 필름형태의 약 2.5cm X 4cm X 0.5mm 크기로 제작하였고, 제작된 Sample의 면적(B)을 측정한 후, 실온에서 300도까지의 열을 가해준 다음, 수축 된 필름의 면적(A)을 MITUTOYO사의 버니어 캘리퍼스로 측정하여 아래와 같은 식으로 계산하였다.

$$\text{Shrinkage} (\%) = 100 - \left(\frac{100 \times A}{B} \right) \dots\dots\dots (1)$$

2.6 UTM (Universal Testing Machine)

UTM(Universal Testing Machine)는 TA Instrument 사의 AGS-X 기기를 사용하여 인장강도 실험을 하였다. 광 경화 된 Sample은 가로 4cm, 세로 2.5cm, 두께 0.4mm~0.5mm로 제작 하였고, Tension rate는 1mm/min로 측정 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Oligomer 특성

3D-Printing Resin으로써 보편적으로 사용하고 있는 Oligomer로 Urethane acrylate 사용하였고, 소성온도 저하와 경화시간을 단축하기 위해 Polyester acrylate 를 사용하여 광 경화 거동과 소성온도, 잔류물, 수축률 특성을 측정하였다.

3.2 Oligomer의 광 경화 특성 연구

3.2.1 Urethane acrylate와 Polyester acrylate의 광 경화거동

Photo-DSC는 광 경화 시 반응 과정을 모니터링이 가능하여 경화도, 경화속도 등 다양한 정보를 확인할 수 있다. 다음 Figure 4 과 Table 2 은 Photo-DSC를 사용하여 Oligomer 배합별 광 경화 특성인 경화속도와 발열량을 나타낸 것이다.

EB 830을 단독으로 사용한 레진인 A Sample의 초기 반응 속도가 가장 빠른 것으로 나타나며, 다관능기의 Urethane acrylate를 혼합할수록 초기 반응 속도가 늦어지고 발열량이 감소하는 것을 확인하였다. 이는 평균 관능기 수의 감소와 Urethane acrylate의 높은 분자량으로 인한 사슬 길이의 영향이 있다고 이해할 수 있다. 반대로, Urethane acrylate를 단독으로 사용한 레진인 B와 C Sample 보다 Polyester acrylate Oligomer를 혼합한 D 와 E Sample의 초기 반응 속도가 빨라지는 것을 확인하였다. 이는 분자량이 높은 Urethane acrylate의 함량이 줄어들며, 다관능기를 가지고 있는 EB 830 Oligomer로 인한 것으로 예상된다. 또한 Urethane acrylate 혼합 레진인 F Sample의 경우 가장 느린 초기 반응 속도를 가지는 것을 확인할 수 있고, 이는 각 Urethane acrylate의 높은 분자량과 긴 사슬로 인해 사슬의 결합이 보다 어렵기 때문이라 판단된다.

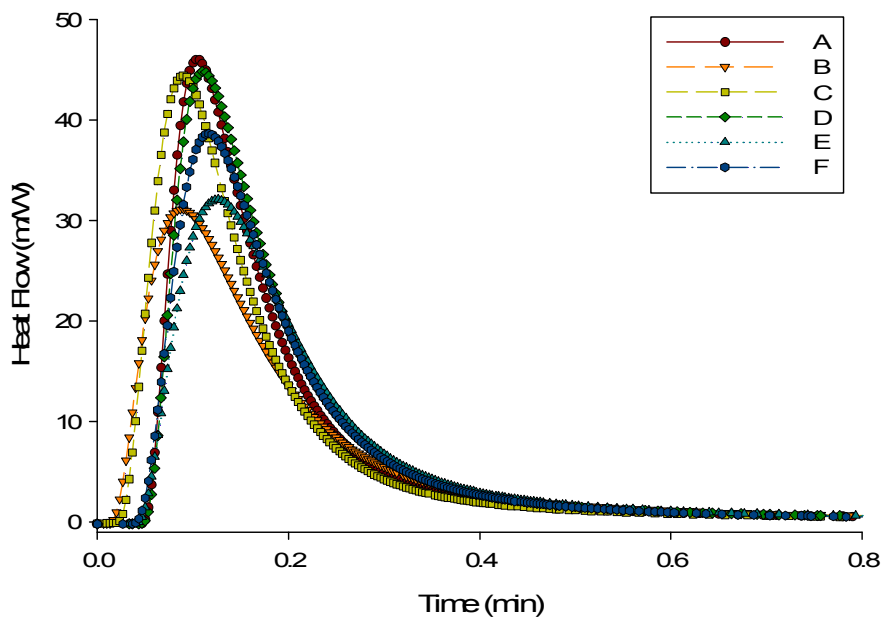


Figure 4. Photo-DSC exotherms for the photopolymerization of (A) EB830, (B) PU2560, (C) PU3000, (D) EB830/PU2560 (E) EB830/PU3000 (F) PU2560/PU3000

Table 2. Photo-DSC properties of (A) EB830, (B) PU2560, (C) PU3000, (D) EB830/PU2560 (E) EB830/PU3000 (F) PU2560/PU3000

| Sample | Induction Time(s) | Peak | | ΔH (J/g) |
|--------|-------------------|---------------|--|------------------|
| | | Maximum (min) | | |
| A | 1.22 | 0.1 | | 387.96 |
| B | 1.59 | 0.08 | | 364.67 |
| C | 1.8 | 0.09 | | 394.43 |
| D | 1.38 | 0.11 | | 385.38 |
| E | 1.53 | 0.12 | | 367.38 |
| F | 2.20 | 0.12 | | 391.44 |

3.2.2 Urethane acrylate와 Polyester acrylate의 광 경화 수축률

DPC를 통한 광 경화 거동 데이터만으로 Oligomer에 대한 특성을 도출하기 어렵고, 3D printing을 위한 Resin으로써, 조형물의 뒤틀림을 발생시킬 수 있는 광 경화 수축률을 또한 고려해야 할 점이기때 각 Resin의 광 경화 수축률을 측정하여 다음의 Figure 5, Table 3에 나타내었다.

이론적으로 관능기 숫자와 레진의 수축되는 크기는 비례한다고 알려져 있다. 또한, 최종적인 수축률을 결정하는 요인으로 분자의 크기와 구조, 관능기의 수가 있다.

Figure 5를 보면 빠른 초기 반응 속도를 가졌던 A Sample은 Urethane acrylate Oligomer를 사용하지 않은 레진보다 높은 광 경화 수축률을 가지고 있다는 것을 확인하였다. 이는 3D-Printing 레진으로써 조형물의 뒤틀림을 이야기 할 수 있는 확률이 높다고 판단되며, Urethane acrylate Oligomer와 혼합할 경우, Polyester acrylate Oligomer의 함량이 감소하여 평균 관능기의 수가 감소하였으며, Urethane acrylate의 높은 분자량으로 인해 레진의 평균 분자량이 증가 할수록 수축률이 낮아지는 것으로 나타난다. 이는, 평균 관능기 수가 감소하고, 분자량이 높아질수록 수축률이 낮아진다고 판단되며, PU 3000 Oligomer의 경우 PU 2560 Oligomer 보다 많은 관능기 수를 가지고 있으나, 분자량이 높고, Oligomer 자체에 수축을 방지시키는 IBOA가 포함되어 있어 수축률이 더 낮아진 것으로 보인다. 또한, 3D printer로 마스터 패턴을 제작할 경우 높은 광 경화 수축률은 보다 높은 뒤틀림이 나타날 수 있다고 예상하여 경화속도 의존성 보다 수축률에 비중을 두어 Urethane acrylate Oligomer를 사용한 레진이 모두 낮은 광 경화 수축률을 나타내므로 Polyester acrylate Oligomer를 단독으로 사용한 A Sample 보다 적합하다고 판단된다.

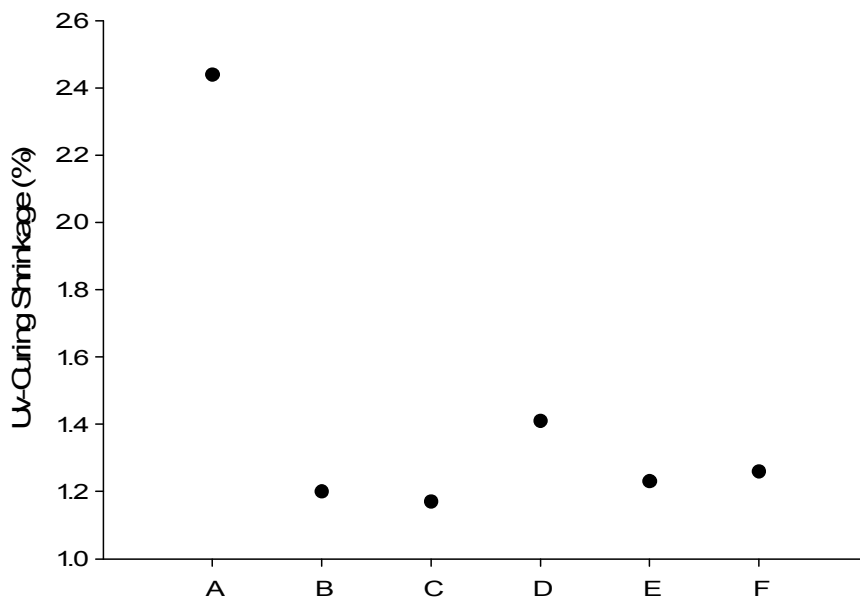


Figure 5. UV-Curing Shrinkage of (A) EB830, (B) PU2560, (C) PU3000, (D) EB830/PU2560 (E) EB830/PU3000 (F) PU2560/PU3000

Table 3. UV-Curing Shrinkage properties of Oligomer Resins (단위 : %)

| | A | B | C | D | E | F |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|
| UV-Curing Shrinkage | 2.44 | 1.20 | 1.17 | 1.41 | 1.23 | 1.14 |

3.3 Oligomer의 열 적 특성 연구

3.3.1 Urethane acrylate 와 Polyester acrylate의 열 수축률

정밀 주조 작업으로써, 마스터 패턴을 제작 후, 매몰체에 넣고 약 900 ‘C의 온도 까지 번 아웃(Burn)시키게 되는데 레진의 분해 전 수축과 팽창으로 인한 매몰체 주형의 변화가 문제 됨으로써, 전기로를 통해 레진의 분해가 일어나기 전인 약 300’ C까지 각 레진의 열 수축률을 측정하여 다음의 Figure 6 , Table 4에 나타내었다.[8,16]

높은 광 경화 수축률을 가지고 있던 A Sample이 F Sample 보다 낮은 열 수축률을 보이며 이는, 광 경화 수축으로 인해 사슬 내부의 자유부피 감소로 인한 것으로 판단되며, Urethane acrylate Oligomer를 단독으로 사용한 B, C Sample의 경우 가장 낮은 열 수축률을 보이는데 상대적으로 분자량이 크고 관능기의 크기에 비해 주 사슬의 크기가 길어 수축률이 낮게 나타난다고 할 수 있다. Sample D와 E의 경우 Urethane acrylate Oligomer 보다 상대적으로 짧은 사슬의 길이를 가지는 Polyester acrylate Oligomer와 혼합 되면서 열 수축률이 증가한 것을 볼 수 있는데, 전체 분자량의 감소와 평균 관능기 수의 증가로 인한 것으로 판단된다. 반면에, F Sample의 경우 높은 열 수축률을 가지고 있는 것을 볼 수 있는데, 이는 가장 높은 분자량을 가지고 있지만, 각 사슬의 길이가 길고 불규칙적인 결합으로 인해 생성된 자유부피가 많이 존재하기 때문이라 판단된다. 높은 열 수축률은 번 아웃 도중 주형의 변화를 일으킬 확률이 높아 A 와 F Sample보다 Urethane acrylate를 단독으로 사용하거나 Polyester acrylate와 혼합하여 사용한 B,C,D,E Sample이 보다 적합하다고 판단된다.

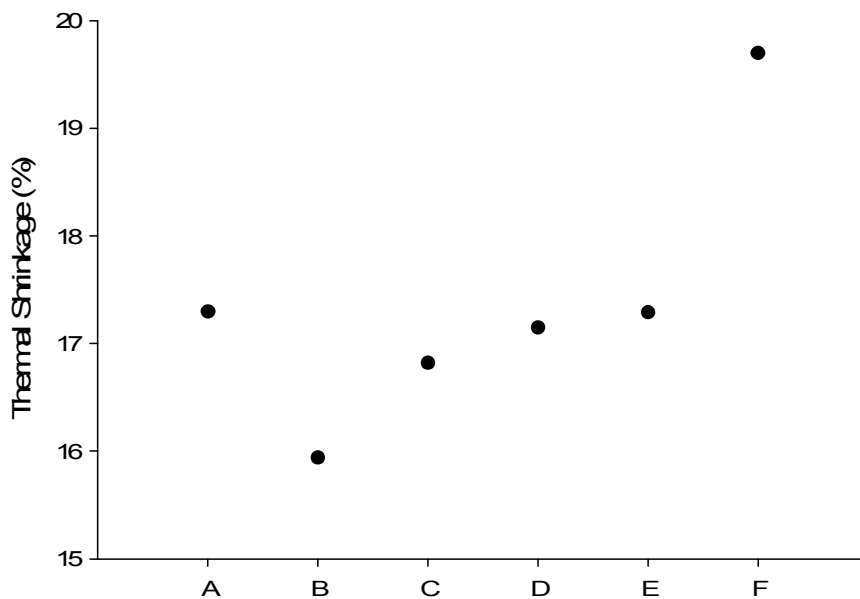


Figure 6. Thermal Shrinkage of (A) EB830, (B) PU2560, (C) PU3000, (D) EB830/PU2560 (E) EB830/PU3000 (F) PU2560/PU3000

Table 4. Thermal Shrinkage properties of Oligomer Resins (단위 : %)

| Sample | A | B | C | D | E | F |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Thermal Shrinkage | 17.30 | 15.94 | 16.82 | 17.15 | 17.29 | 19.70 |

3.3.2 TGA를 이용한 Oligomer Resin의 소성온도와 잔류물 측정

레진의 번 아웃(Burn out) 후에 잔류물로 인하여 금속의 표면 오염이 발생하고, 높은 온도로 인해 매몰제 주형의 균열이 발생하는 문제점이 있다. 잔류물이 1% 미만일 경우를 Ash Free라 하며 1% 이상의 경우 주조용 레진으로써 사용하기 어렵다. 위의 문제점을 TGA를 통해 각 Sample의 소성온도와 잔류물을 확인하여 Figure 7, Table 5에 나타내었다.

Ester 계열의 Oligomer인 EB 830의 특성으로 인해 A Sample이 각 Oligomer 레진보다 소성온도가 가장 낮은 것을 확인 할 수 있었으나, 빠른 열분해로 인해 잔류물의 양이 1% 이상 나타난 것을 확인하였고, Precision Casting Resin으로써 부적합함을 판단하였다. 또한, Urethane acrylate를 단독으로 사용한 B,C Sample의 경우 높은 소성온도와 잔류물의 양이 많아 주조 후 결과물의 오염이 발생 할 것으로 예상되며, Precision Casting Resin으로써 부적합함을 볼 수 있다. 하지만, 각 Oligomer를 혼합하여 사용하였을 때, 약 200°C 가량 낮춰진 760~790°C의 소성온도를 가지며, 잔류물의 양 역시 0.3~0.5%로써 Ash Free의 조건을 만족하여 3D-Printing Precision Casting Resin으로써 적합하다는 것이 판단된다.

TGA를 통한 Oligomer 레진의 특성을 보았을 때, Urethane acrylate의 경우 높은 열안정성으로 인해 소성온도가 매우 높고, 열 분해가 잘 일어나지 않아 잔류물이 많은 점을 볼 수 있으며, Polyester acrylate의 낮은 열안정성으로 인해 열 분해 속도는 빠르지만, 잔류물이 많이 남는 것을 확인 할 수 있다. 이는 두 Oligomer의 혼합을 통해 잔류물이 최소로 남을 수 있는 안정적인 소성온도를 갖게 된다고 이해할 수 있다.

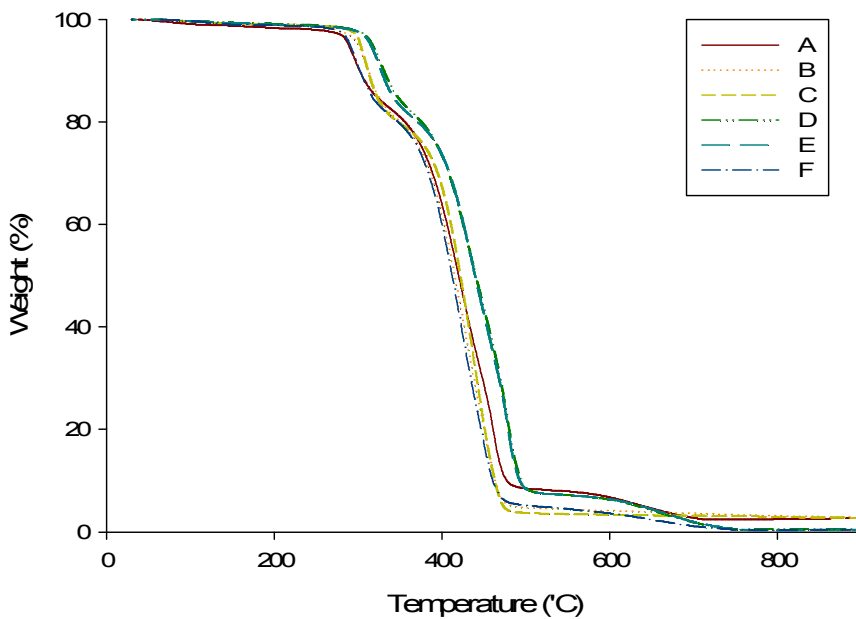


Figure 7. TGA thermograms of (A) EB830, (B) PU2560, (C) PU3000, (D) EB830/PU2560 (E) EB830/PU3000

Table 5. Thermal properties of Oligomer Resins

| Sample | Burn out Temperature (°C) | Residue (%) |
|--------|----------------------------|-------------|
| A | 719 | 2.41 |
| B | 895 | 2.85 |
| C | 895 | 2.70 |
| D | 768 | 0.50 |
| E | 777 | 0.32 |
| F | 790 | 0.33 |

3.4 Oligomer Precision Casting Resin의 인장 강도

3D-Printer로 마스터 패턴을 제작한 후 주조 과정에 들어가기 전까지 외부 압력에 의한 변형이 발생하게 되면, 치수 안정성이 떨어지는 문제점이 발생하기도 한다. 이를 확인하기 위해 각 Sample의 인장강도를 측정하여 다음의 Figure 8 과 Table 6에 나타내어 비교 분석하였다.

제작된 Oligomer Precision Casting Resin 모두 약 25Mpa 이상의 값을 가지며, 이 값은 마스터 패턴이 주조 과정에 들어가기 전까지 외부 압력에 의한 변화가 쉽게 일어나지 않는 값으로, 치수 안정성에 보다 안정적이라고 이야기할 수 있다.

지금까지의 결과 값을 통해, 두 종류의 Urethane acrylate Oligomer 와 Polyester acrylate Oligomer가 혼합된 D와 E Sample이 3D Printing Precision Casting Resin으로써 가장 적합한 물성을 가지고 있다고 결론 지을 수 있으나, 소성온도가 높다고 판단되어 경화도를 감소시키는 특성을 가지는, leachable monomer로써 Bis-GMA 와 Bis-EMA를 각 Oligomer와 혼합하여 위와 동일한 물성을 측정하였다.[18-19]

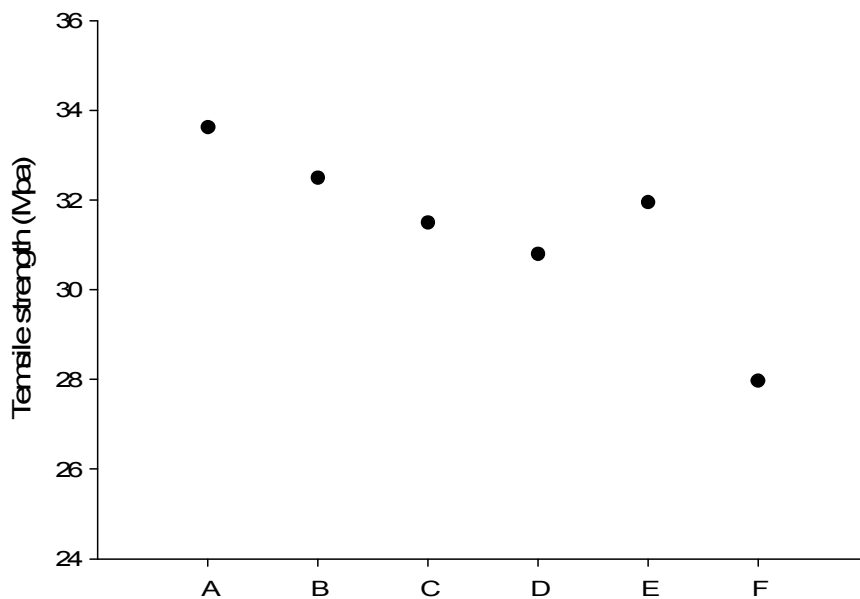


Figure 8. Tensile Strength plot of (A) EB830, (B) PU2560, (C) PU3000, (D) EB830/PU2560 (E) EB830/PU3000

Table 6. Tensile Strength properties of Oligomer Resins

| Sample | Tensile strength (Mpa) |
|--------|------------------------|
| A | 33 |
| B | 32 |
| C | 31 |
| D | 30 |
| E | 31 |
| F | 27 |

3.5 Bis-GMA, Bis-EMA 혼합 레진의 열 적 특성 연구

각 Oligomer의 특성을 분석한 후, Oligomer 레진보다 낮은 소성온도, 잔류물의 양 저하를 목적으로 Bis-GMA 와 Bis-EMA 2종류의 Monomer를 기준으로 각각의 Oligomer 와 혼합하여 열적 특성을 분석하여 Precision Casting Resin으로써 적합성을 판단하였다.[11]

3.5.1 Bis-GMA 와 Bis-EMA가 혼합 된 Resin의 소성온도와 잔류물 측정

고리형 화합물인 Bisphenol계의 Bis-GMA와 Bis-EMA를 각 Oligomer와 혼합하여 소성온도와 잔류물을 측정 하여 다음의 Figure 9-10, Table 7-8에 나타내었다.

Bis-GMA를 단독으로 사용한 G sample은 Urethane acrylate Oligomer를 단독으로 사용한 경우와 비교하였을 때 소성온도는 70' C, 잔류물의 양은 약 2%가량 낮아진 것을 볼 수 있으며, Urethane acrylate와 Bis-GMA를 혼합한 I, J sample은 소성온도가 40~100' C 가량 낮아져 열 안정성과 잔류물의 양을 모두 낮아지는 특성을 볼 수 있다. 또한, 빠른 열 분해로 인해 많은 잔류물을 발생한 Polyester acrylate와 혼합 시 열적 안정성을 높여주어 보다 안정적인 분해를 통해 잔류물의 양을 최소화 시킨 것을 확인하였다. 또한, Bis-EMA를 단독으로 사용한 K sample의 소성온도는 약 690' C 이며 낮은 소성온도에도 불구하고 잔류물의 양이 낮게 나타난 것을 볼 수 있다. PU 3000 Oligomer와 혼합한 N sample은 소성온도가 약 900' C로 나타나지만, 잔류물 측면에서 Ash-Free 조건에 부합하고, PU 2560과 혼합한 M Sample의 경우 120' C 가량 낮아진 온도를 보이며 EB 830과 혼합한 L sample은 M Sample과 유사한 소성온도를 나타내며, 위 Sample 모두 잔류물의 양이 약 2% 줄어든 것을 확인 할 수 있다.

Bis-GMA 와 Bis-EMA를 사용함으로써 약 600' C의 소성온도와 낮은 잔류물의 양을 예상하였으나, Oligomer 레진에 비해 약40~120' C 감소된 소성온도를 얻을 수 있었고, 잔류물의 양은 약 2% 감소된 것을 확인 할 수 있다. 이는 Oligomer의 함량 감소로 인해 소성온도와 잔류물의 양이 감소된 것이라 이해할 수도 있지만, Bis-GMA와 Bis-EMA를 사용함으로써 각기 다른 특성으로 인해 다른 소성온도가 나타난다고 할 수 있으며, Bis-EMA를 사용한 레진이 Bis-GMA를 사용한 레진보다 소성온도와 잔류물 저하의 목적에 부합하다고 판단된다.

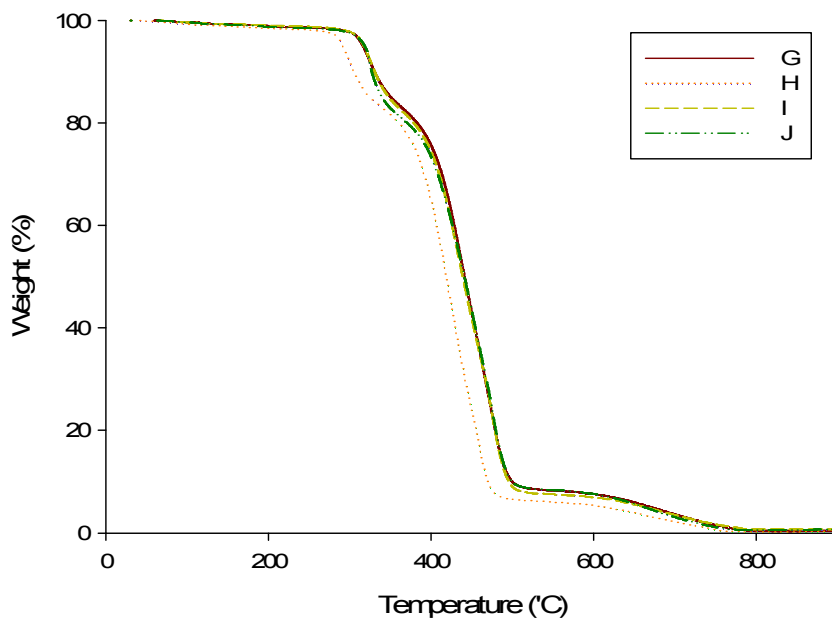


Figure 9. TGA thermograms of (G) Bis-GMA, (H) Bis-GMA/EB830, (I) Bis-GMA/PU25-60, (J) Bis-GMA/PU3000

Table 7. Thermal properties of Bis-GMA/Oligomer Resins

| Sample | Burn out Temperature (°C) | Residue (%) |
|--------|----------------------------|-------------|
| G | 826 | 0.35 |
| H | 804 | 0.23 |
| I | 850 | 0.63 |
| J | 783 | 0.56 |
| A | 719 | 2.41 |
| B | 895 | 2.85 |
| C | 895 | 2.70 |

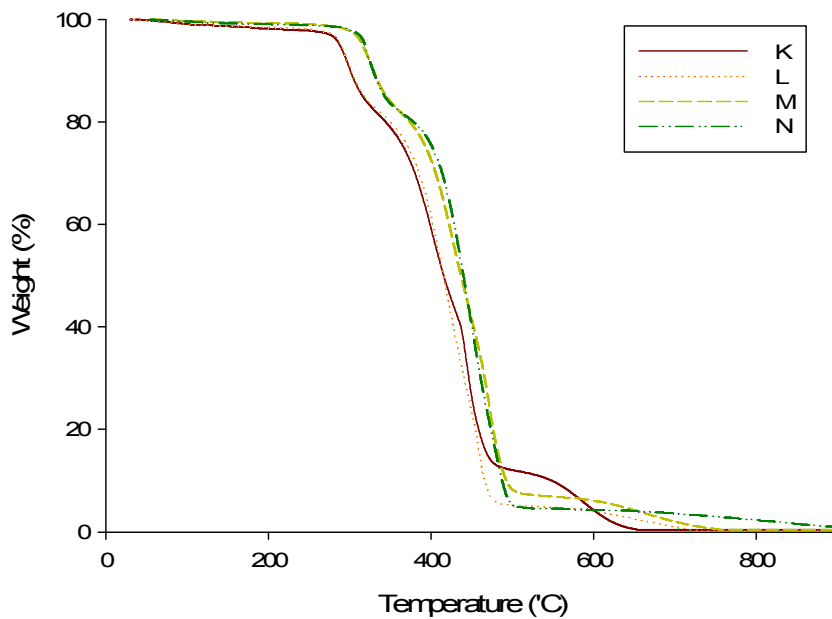


Figure 10. TGA thermograms of (K) Bis-EMA, (L) Bis-EMA/EB830, (M) Bis-EMA/PU2-560, (N) Bis-EMA/PU3000

Table 8. Thermal properties of Bis-EMA/Oligomer Resins

| Sample | Burn out Temperature (°C) | Residue (%) |
|--------|----------------------------|-------------|
| K | 686 | 0.37 |
| L | 757 | 0.19 |
| M | 770 | 0.39 |
| N | 899 | 0.93 |
| A | 719 | 2.41 |
| B | 895 | 2.85 |
| C | 895 | 2.70 |

3.5.2 Bis-GMA 와 Bis-EMA가 혼합 된 Resin의 열 수축률 측정

다음은 Bis-GMA 와 Bis-EMA를 사용한 레진이 Oligomer 레진과 비교 하였을 때, 열 수축률에 어떠한 영향을 미치는지 알기 위해, 각 Sample의 열 수축률을 측정하여 비교 하였다.

Bis-GMA를 사용한 Sample들의 경우 Oligomer만을 사용한 Sample들과 유사한 값의 열 수축률이 나타난 것을 확인 할 수 있다. 또한 Bis-EMA를 사용한 K 와 M Sample은 F Sample과 유사한 열 수축률을 보이며, 이를 제외한 나머지 Sample에서 모두 유사한 열 수축률이 나타나는 것을 확인 할 수 있다.

사슬의 길이가 긴 Oligomer의 양을 줄이고 monomer를 사용함으로써 사슬 길이 감소를 통해 자유부피 역시 감소하여 Oligomer Precision Casting Resin 보다 열 수축률이 더욱 낮게 나타날 것이라 예상하였으나, 열 수축률이 줄어든 경향은 보이지 않고 Oligomer 레진과 유사한 값을 나타나는 것을 확인 할 수 있다. 이는 Oligomer의 주 사슬의 영향이 크다는 것이라고 판단되며, Bis-GMA와 Bis-EMA Monomer를 사용하여도 열 수축률 측면에서 큰 영향을 미치지 않는다고 이해 할 수 있다.

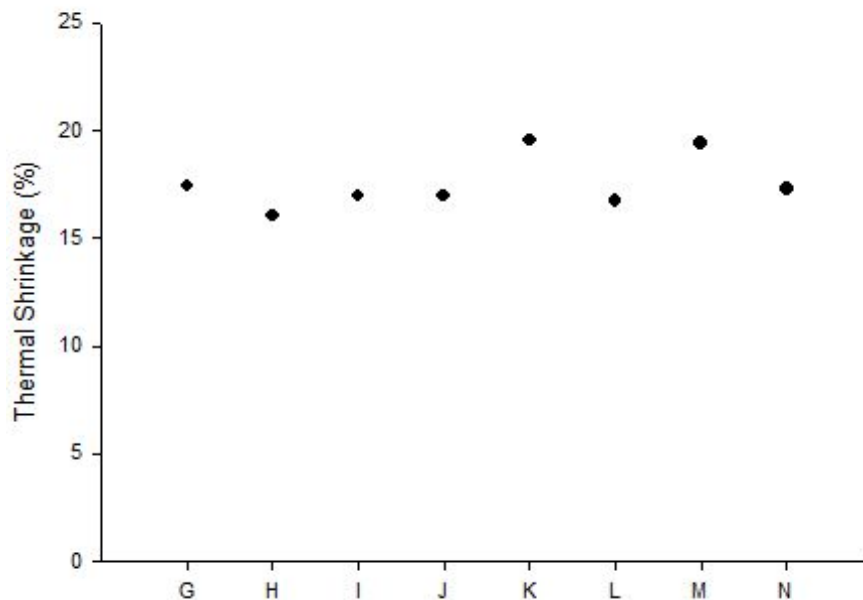


Figure 11. Thermal Shrinkage of (G) Bis-GMA (H) Bis-GMA/EB830 (I) Bis-GMA/P-U2560 (J) Bis-GMA/PU3000 (K) Bis-EMA (L) Bis-EMA/EB830 (M) Bis-EMA/PU2560 (N) Bis-EMA/PU3000

Table 9. Thermal Shrinkage properties of Bis-GMA/Oligomer, Bis-EMA/Oligomer Resins (단위 : %)

| Sample | Thermal Shrinkage |
|--------|-------------------|
| G | 17.43 |
| H | 16.02 |
| I | 16.96 |
| J | 16.94 |
| K | 19.53 |
| L | 16.71 |
| M | 19.42 |
| N | 17.28 |

3.6 Bis-GMA, Bis-EMA 혼합 레진의 광 경화 특성 연구

3.6.1 Bis-GMA, Bis-EMA의 광 경화 거동

열 적 특성을 향상시키기 위해 Bis-GMA 와 Bis-EMA를 사용하였으나, 이 연구의 기본은 3D-Printing이 가능한 레진이므로, 레진의 광 경화 특성 역시 간과할 수 없는 중요한 결과 값이다. 이를 확인하기 위해 Photo-DSC를 통해 각 Sample의 광 경화 거동을 나타내었다.

다음 Figure 12 와 Table 10을 보면 Bis-GMA를 단독으로 사용한 G Sample은 초기 반응속도가 보다 느린 것이 관찰 되었으며, Urethane acrylate와 Polyester acrylate를 혼합한 I,J,H Sample의 경우 관능기수가 증가 할수록 초기 반응 속도가 빨라지는 것을 보이며, 발열량은 같거나 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 이는 각각의 Oligomer 레진보다 초기 반응 속도와 발열량이 다소 떨어지는 경향을 나타내고 있지만 3D-Printing에 큰 영향은 미치지 않을 것이라 판단된다.

Bis-EMA의 경우 Figure 13 과 Table 11에 나타내었으며, 단독으로 사용한 K Sample 역시 느린 초기 반응 속도를 보여주지만, Bis-GMA Sample보다 높은 발열량을 보이며, Polyester acrylate Oligomer와 Urethane acrylate Oligomer를 혼합한 L,M,N Sample 역시 Bis-GMA를 사용한 레진보다 초기반응 속도는 보다 빠르며, 발열량 또한 증가한 것을 볼 수 있다. 이를 통해, Bis-EMA와 Oligomer들을 혼합한 레진이 광 경화 거동 측면에서 Bis-GMA 레진보다 빠르고 안정적이며, Oligomer 레진과 유사한 특성을 가지고 있어 이 역시, 3D-Printing에 큰 영향은 미치지 않을 것이라고 판단된다.

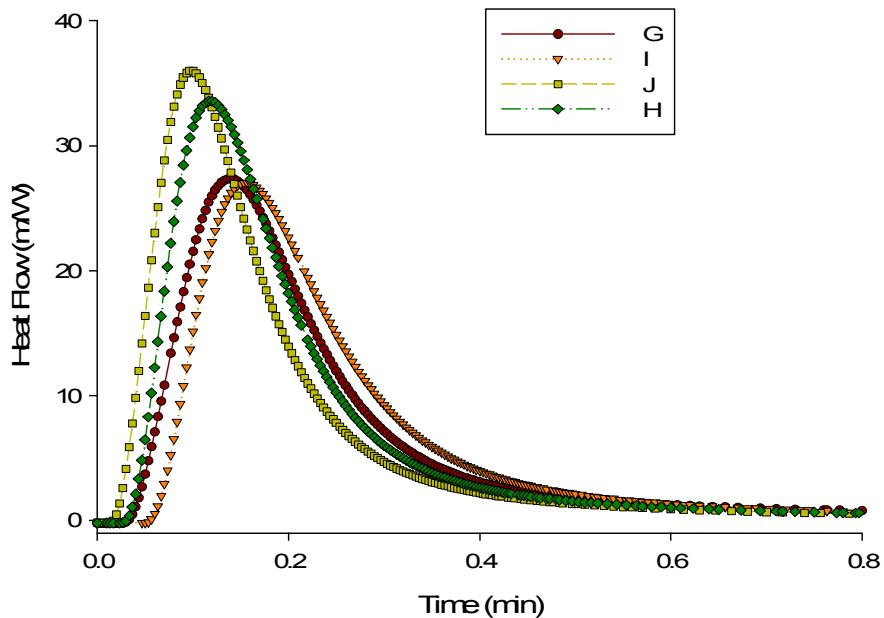


Figure 12. Photo-DSC exotherms for the photopolymerization of (G) Bis-GMA (H) Bis-GMA/EB830 (I) Bis-GMA/PU2560 (J) Bis-GMA/PU3000

Table 10. Photo-DSC properties of (G) Bis-GMA (H) Bis-GMA/EB830 (I) Bis-GMA/PU2560 (J) Bis-GMA/PU3000

| Sample | Induction Time(s) | Peak | ΔH (J/g) |
|--------|-------------------|---------------|------------------|
| | | Maximum (min) | |
| G | 2.75 | 0.14 | 355.93 |
| I | 1.90 | 0.16 | 355.75 |
| J | 1.58 | 0.1 | 369.38 |
| H | 1.45 | 0.12 | 374.16 |

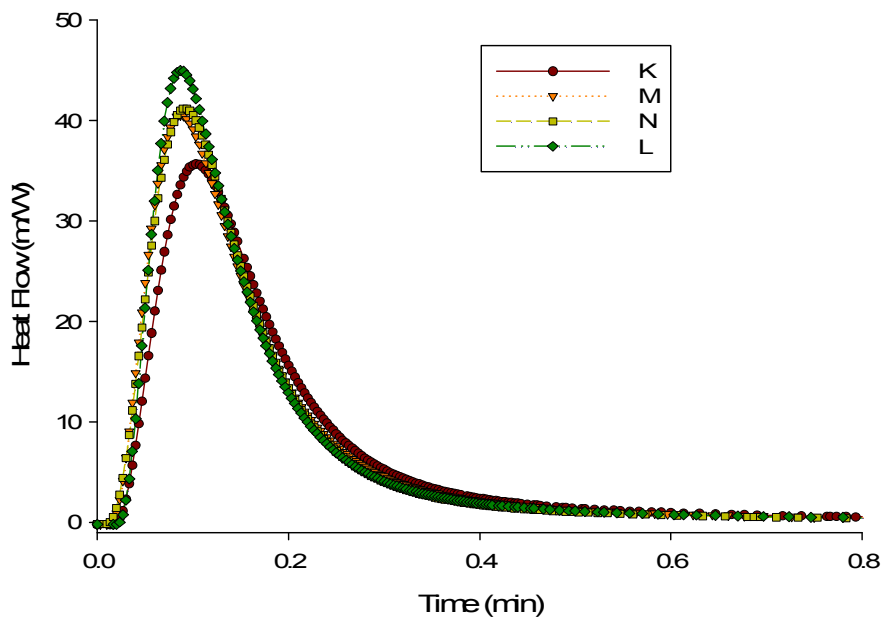


Figure 13. Photo-DSC exotherms for the photopolymerization of (K) Bis-EMA (L) Bis-EMA/EB830 (M) Bis-EMA/PU2560 (N) Bis-EMA/PU3000

Table 11. Photo-DSC properties of (K) Bis-EMA (L) Bis-EMA/EB830 (M) Bis-EMA/PU-2560 (N) Bis-EMA/PU3000

| Sample | Induction Time(s) | Peak | ΔH (J/g) |
|--------|-------------------|---------------|------------------|
| | | Maximum (min) | |
| K | 1.93 | 0.1 | 391.08 |
| M | 1.41 | 0.09 | 392.52 |
| N | 1.56 | 0.09 | 383.45 |
| L | 1.44 | 0.09 | 392.89 |

3.6.2 Bis-GMA 와 Bis-EMA가 혼합 된 Resin의 광 경화 수축률

앞서 말한 3D-Printing 시 레진은 중합반응 결과 응고수축이 발생하여 수축이 발생하는데 높은 광 경화 수축률은 마스터 패턴의 뒤틀림이 나타날 수 있으므로, Bis-GMA 와 Bis-EMA가 혼합한 레진 역시 광 경화 수축률을 측정하여 그 특성을 확인하였다.[8]

기존의 oligomer만 사용한 레진에 비해 Bis-GMA를 사용한 Sample의 경우 높은 광 경화 수축률 값을 가지는 것을 확인 할 수 있고, 평균 관능기 수가 증가 할수록 수축률이 낮아지는 것을 볼 수 있다. 또한 Bis-EMA를 사용한 Sample 역시 Bis-GMA와 유사한 경향의 광 경화 수축률을 나타내는 것을 확인 할 수 있다.

이는 oligomer보다 분자량과 사슬의 길이가 작은 Bis-GMA 와 Bis-EMA를 사용함으로써 광 경화 수축률이 높게 나타난 것으로 이해할 수 있고, oligomer와 혼합할 경우 수축률이 감소하게 되는데 이는 평균 관능기 수는 증가 하지만 분자량 증가로 인해 분자 이동이 자유스럽지 못해 미 반응 관능기가 존재하기 때문이라 판단된다. 이를 통해 Bis-GMA 와 Bis-EMA 역시 oligomer와 혼합하여 사용한 Sample이 보다 낮은 광 경화 수축률을 가지므로 3D-Printing Precision Casting Resin으로써 더욱 적합하다고 판단된다.

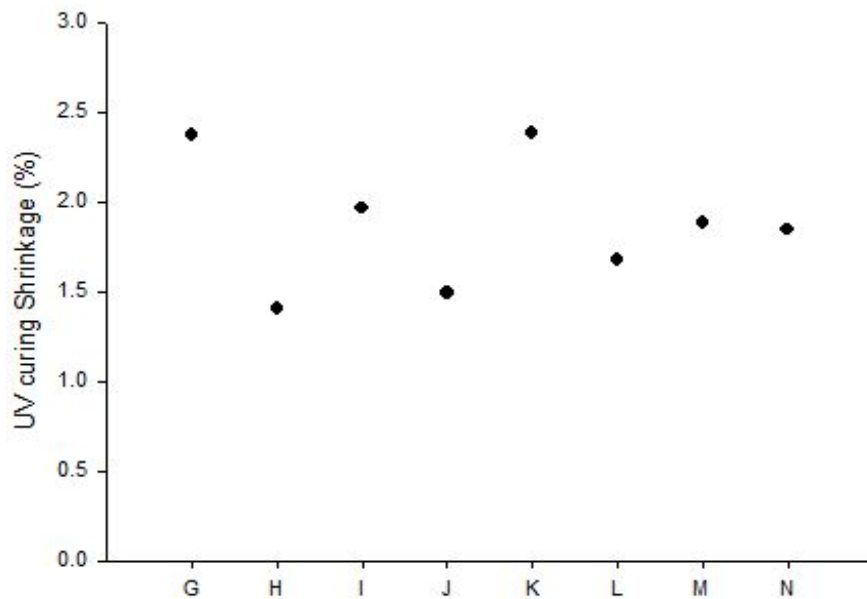


Figure 14. UV-Curing Shrinkage of (G) Bis-GMA (H) Bis-GMA/EB830 (I) Bis-GMA/P-U2560 (J) Bis-GMA/PU3000 (K) Bis-EMA (L) Bis-EMA/EB830 (M) Bis-EMA/PU2560 (N) Bis-EMA/PU3000

Table 12. Uv-Curing Shrinkage properties of Bis-GMA/Oligomer, Bis-EMA/Oligomer Resins (단위: %)

| Sample | Uv-Curing Shrinkage |
|--------|---------------------|
| G | 2.37 |
| H | 1.40 |
| I | 1.96 |
| J | 1.49 |
| K | 2.38 |
| L | 1.67 |
| M | 1.88 |
| N | 1.84 |

3.7 Bis-GMA, Bis-EMA가 함유 된 Resin의 인장 강도

앞서 언급한 것과 같이 Precision Casting Resin은 3D-Printer로 마스터 패턴을 얻은 후, 주조 과정에 들어가기 전까지 그 형태가 쉽게 변형이 일어나면 치수안정성이 떨어지는 문제점이 발생하기도 한다. 이를 확인하기 위해 외부 압력에 의한 강도인 인장강도를 측정하여 다음 Figure 15 와 Table 13에 나타내었다.

Bis-GMA를 사용한 Sample들이 Bis-EMA를 사용한 Sample보다 높은 인장강도 값을 가지고 있고, Bis-GMA와 Bis-EMA Sample들 모두 Oligomer Precision Casting Resin과 유사하거나 더 높은 강도를 가지고 있어 3D 프린팅 정밀 주조용 레진으로써 외부 압력에 의한 변형이 보다 최소화 될 것이라고 판단된다.

지금까지의 결과 값을 통해 Bis-GMA와 Polyester acrylate Oligomer를 혼합하여 사용한 H Sample 과 Bis-EMA와 Polyester acrylate Oligomer를 혼합하여 사용한 L Sample이 3D-Printing Precision Casting Resin으로써 가장 적합한 물성을 가지고 있다고 결론 지을 수 있다.

또한, 위 결과를 통해 제조된 각 Sample의 3D-Printing 경화속도 증가와 수축률 감소효과를 예상하며, Glass Bubble을 첨가시켜 그 기대효과를 확인 하였다.

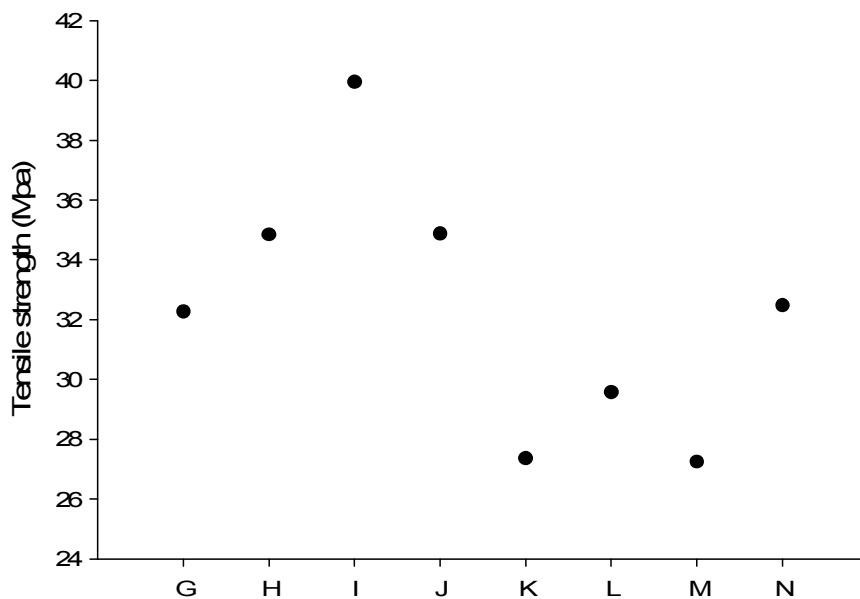


Figure 15. Tensile Strength plot of (G) Bis-GMA (H) Bis-GMA/EB830 (I) Bis-GMA/PU2560 (J) Bis-GMA/PU3000 (K) Bis-EMA (L) Bis-EMA/EB830 (M) Bis-EMA/PU2560 (N) Bis-EMA/PU3000

Table 13. Tensile Strength of Bis-GMA/Oligomer, Bis-EMA/Oligomer Resins

| Sample | Tensile strength (Mpa) |
|--------|------------------------|
| G | 32 |
| H | 34 |
| I | 39 |
| J | 34 |
| K | 27 |
| L | 29 |
| M | 27 |
| N | 32 |

3.8 Glass Bubble이 함유 된 Precision Resin의 특성 연구

상기의 레진에 Glass Bubble을 함량별로 넣음으로써 경화속도 증가와 자유부피를 감소시켜 수축률이 낮아질 것을 예상하며 각 특성을 측정하였다.

3.8.1 DPC를 통한 광 경화 거동

상기의 Urethane acrylate Oligomer를 혼합한 F Sample에 Glass Bubble을 함량별로 첨가하여 광 경화 거동에 미치는 영향을 아래의 Figure 16 와 Table 14 에 나타내었다.

Glass Bubble이 첨가되지 않은 경우, 2.20s의 초기 반응속도와 높은 발열량을 가지고 있는 것을 확인 할 수 있다. 위의 레진에 Glass Bubble을 0.5wt% 씩 첨가할 경우, 1wt%까지는 초기 반응 속도가 증가하는 것을 관찰할 수 있으나, 1.5wt%이상이 첨가된 경우 초기 반응 속도가 다시 느려지는 것을 확인 할 수 있다. 이는 유의한 양의 Glass Bubble은 UV 광의 산란을 통해 초기 반응 속도를 증가시켜 주지만, 과량이 첨가 된 경우 오히려 UV 광을 차단하여 초기 반응 속도가 느려진다고 이해 할 수 있다. 또한, Glass Bubble이 첨가 될수록 발열량이 감소하는 것 경향이 나타나는데, 이는 초기 반응 속도 증가로 인한 미 반응 사슬이 발생한다고 할 수 있으며, Glass Bubble이 각 사슬의 결합에 방해물이 되고 있다 판단된다.

이를 통해 3D-Printer에 사용되는 레진에 유의한 양의 Glass Bubble을 첨가함으로써 경화속도가 증가하는 것을 확인 할 수 있다.

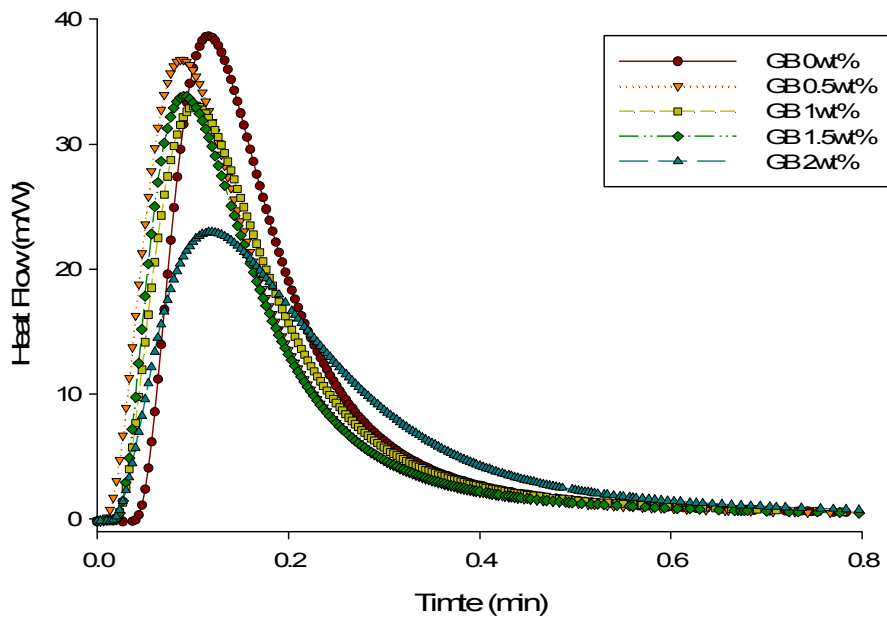


Figure 16. Photo-DSC exotherms for the photopolymerization of Resin add Glass Bubble

Table 14. Photo-DSC properties of Resin add Glass Bubble

| Glass Bubble (wt%) | Induction Time(s) | Peak Maximum (min) | ΔH (J/g) |
|--------------------|-------------------|--------------------|------------------|
| 0 | 2.20 | 0.12 | 391.44 |
| 0.5 | 1.91 | 0.09 | 382.58 |
| 1 | 1.59 | 0.09 | 372.83 |
| 1.5 | 1.68 | 0.09 | 351.76 |
| 2 | 2.26 | 0.12 | 364.05 |

3.8.2 광 경화 수축률

Urethane acrylate Oligomer를 혼합한 F Sample에 Glass Bubble을 첨가하여 자유부피 감소효과를 통해 수축률이 저하 될 것이라 예상하고 그 값을 측정하였다.

Figure 을 살펴보면 첨가 된 Glass Bubble의 양이 늘어날수록 광 경화 수축률이 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 이는 유의한 양의 Glass Bubble의 첨가 될 경우 사슬이 결합할 때 발생하는 자유부피를 감소시켜 광 경화 수축률에 영향을 준다고 이해 할 수 있으며, 1.5wt% 이상의 Glass Bubble이 첨가 될 경우, 과량 첨가로 인해 그 효과가 미미한 것으로 나타난다. Oligomer 레진 중 낮은 광 경화 수축률을 가지고 있던 F Sample이 Glass Bubble을 통해 광 경화 수축률이 약 50%까지 감소하는 것을 확인 하였 고, 이를 통해 다른 Precision Casting Resin에 Glass Bubble을 첨가하였을 때 역시, 이와 유사한 결과 값을 나타낼 것이라 예상하는 바이다.

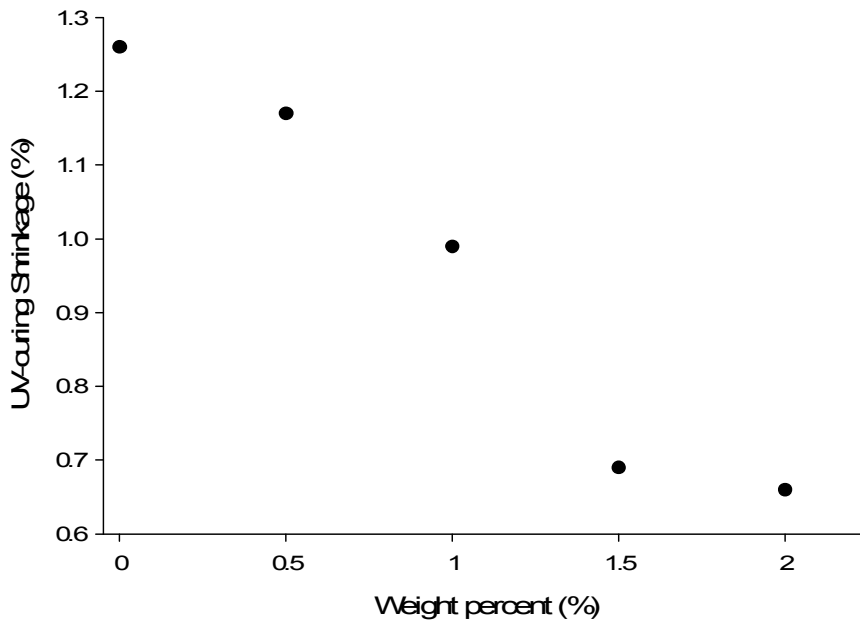


Figure 17. UV-Curing Shrinkage of Resin add Glass Bubble

Table 15. Uv-Curing Shrinkage properties of Resin add Glass Bubble

| Sample | GB 0 | GB 0.5 | GB 1 | GB 1.5 | GB 2 |
|--------|------|--------|------|--------|------|
| FG | 1.26 | 1.17 | 0.99 | 0.69 | 0.66 |

3.8.3 열 수축률

광 경화 수축률에서 최대 50%의 수축률 감소를 나타낸 것을 확인하였고, 위와 동일한 F Sample의 열 수축률을 측정하였다.

광 경화 수축률과 유사하게 Glass Bubble이 첨가되는 양이 늘어날수록 열 수축률 역시 감소하며 유의한 양 이상의 경우 그 효과가 미미한 것을 확인 할 수 있다. 이는 경화 시 발생된 자유부피 내부에 Glass Bubble이 존재하기 때문에 Resin에 열을 가해 주었을 경우 사슬의 수축이 제한된다고 이해 할 수 있다.

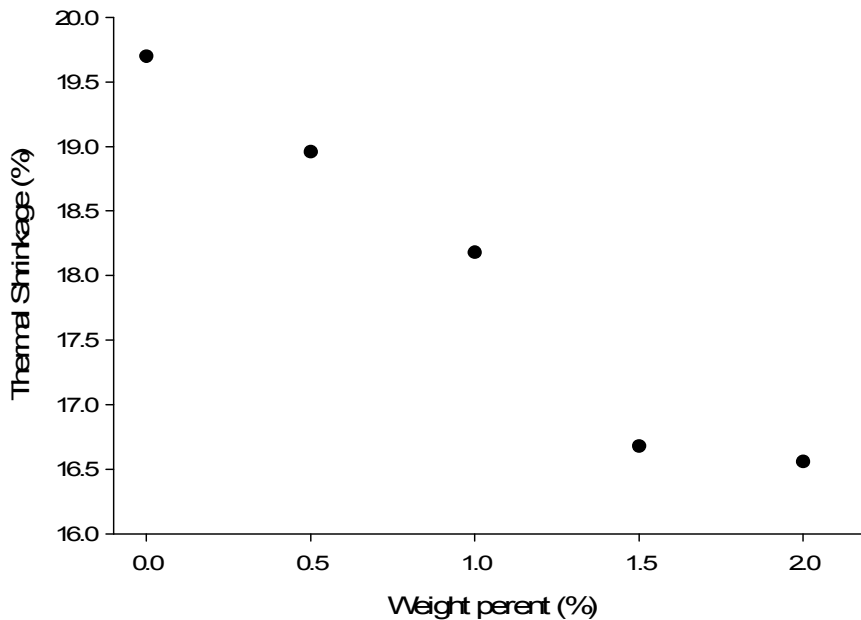


Figure 18. Thermal Shrinkage of Resin add Glass Bubble

Table 16. Thermal Shrinkage properties of Resin add Glass Bubble

| Sample | GB 0 | GB 0.5 | GB 1 | GB 1.5 | GB 2 |
|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| FG | 19.70 | 18.96 | 18.18 | 16.68 | 16.56 |

4. 결론

본 연구에서는 3D Printing 용 Precision Casting Resin을 제조하기 위해 레진의 바탕이 되는 Acrylate계열의 Urethane acrylate Oligomer 와 Polyester acrylate Oligomer를 사용하여 Oligomer 비율에 따른 광 경화 특성, 열적, 기계적 특성들을 조사하였다.

광 경화 특성을 통해 각 Oligomer의 분자량과 평균 관능기 수에 따라 경화 특성, 광 경화 수축률이 변화하는 것을 관찰하여 3D-Printing에 보다 적합한 레진을 제안하였고, 또한 열적 특성을 통해 Precision Casting Resin으로써 Ash Free 조건과 열 수축률이 만족하는 레진을 도출해냈다. 하지만, 레진의 소성 온도가 높은 점, 불완전 연소로 인해 잔류물의 양이 많은 점을 고려하여, Oligomer 비율을 줄이고 Bis-GMA 와 Bis-EMA Monomer를 사용함으로써 보다 낮은 소성온도와 적은 잔류물의 양을 나타내는 레진을 얻을 수 있었다. 이는 Oligomer 비율을 줄이면서 레진의 분자량과 평균 사슬의 크기가 감소하며, Bis-GMA 와 Bis-EMA 본래의 낮은 소성온도와 적은 잔류물 특성이 영향을 주기 때문임을 추측할 수 있다. 또한 광 경화 특성과 기계적 특성 모두 유사한 것을 확인 할 수 있어 Oligomer Precision Casting Resin과 유사한 3D-Printing 조건이 이루어질 것이라 판단된다. 또한, Glass Bubble을 일정량 첨가함을 통해 마스터패턴을 제작함에 있어 3D-Printing의 경화시간 단축, 레진의 수축률 감소 효과가 나타나는 것을 확인 할 수 있다. 이는 Glass Bubble이 UV light를 산란시켜 경화시간이 단축된다 예상 할 수 있으며, 각 사슬의 자유부피 내부에 Glass Bubble이 존재함으로써 수축률 역시 감소하는 것이라 판단된다.

참고 문헌

- [1] 안동규, 3D Printing 기술의 금형산업분야 응용, The Korean Society of Mechanical Engineers, 46-51, 2014
- [2] 사오빈, 정밀 주조 저온 변조 왁스 및 그 제조법, 104624953
- [3] S.C.Lee, W.S.Kim, D.H Kim, A Study on the Direct Casting form SLA RP Patterns, KSMTE The, Korean Society of Manufacturing Technology Engineers, 406-410, 2004
- [4] LEE,Hyung Kyu, Yonn, Jiyoung, A Study on the Jewelry Design by Utilizing the 3D CAD/CAM system - Centered on the utilization CNC and RP equipment, Korea Design Knowledge Society, 145-154, 2014
- [5] Min-Hyung Guen, He-Chan Kim, Suk Lee, Seok-Hee Lee, The Technology Development of Investment Casting Using 3D Printer Pattern, Korean Society of Precision Engineering, 566-569, 2002
- [6] Yong-Gwan Lm, Sung-Il Chung, Hae-Do Jeong, Development of Investment Casting Technique using R/P Master Model, Journal of the Korean Society of Precision Engineering, 16, 6, 1999
- [7] Moon-Bae Kim, Plan of Jewelry Product Application Using Jewelry CAD and RP Equipment, The Korea Contents Society, 66-73, 2007
- [8] Gi-Dae Kim, Joo-Hyung Sung, Sung-Min Kim, A Study on the Build Distortion in Stereolithography Apparatus, The Korean Society of Manufacturing Process Engineers, 138-141, 2005
- [9] Lim,Chul-Min, A Study on a Development Plan of the Jewelry Industry, Chonbuk National University, 2008
- [10] Woo Soon Kim, Dong Hyun Kim, A Study on the Direct Casting of Photo-Polymer, The Korean Society of Manufacturing Technology Engineers, 127-133, 2006
- [11] Jun,Yoon Tae, 정밀주조 열분해 마스터모델 성형용 광경화 조성물, 10-2014-0112909
- [12] 기타다로오, 사카모토다카후미 외 4, 복제제품의 주조방법, 10-0357785

- [13] Jo,Soon hui, Kim,gi bin, Composition for investment casting wax, 1004684810000
- [14] Kim,Jin yong, Method for manufacturing metal pattern for precision casting of precious metal ornaments using natural materials, 10-0764237
- [15] Lim,Ock-Soo, Lim,Chul-Min, A study on the development of Fashion Jewelry investment casting industry, JeonJu University, 2009
- [16] Sin,Sang Soon, Lee,Chul Jae, Investment Precision Casting Process, The 27th National Science exhibition 2015
- [17] Karl F, Schoch, Jr.,Philip A. Panackal, Paul P. Frank, Real-Time measurement of resin shrinkage during cure, Thermochimica Acta 115-118, 2004
- [18] Dimitris S. Achilias, Maria M.Karabela, Iirini D.Sideridou, Thermal degradation and isoconversional kinetic analysis of light-cured dimethacrylate copolymers, J Therm Anal Calorim, 917-923, 2010
- [19] Cynthia J.E. Floyd, Sabine H.Dickens, Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems, DENTAL MATERIALS, 1143-1149, 2006