

세척 용액 및 세척 방법이 3D 프린팅 임시수복용 레진의 굴곡강도에 미치는 영향

Effect of Washing Solvent and Washing Method on Flexural Strength of 3D-Printed Temporary Resin Material

김해봄¹, 최재원^{2*}

Hae-Bom Kim¹, Jae-Won Choi^{2*}

〈Abstract〉

The purpose of this study was to evaluate the effect of different washing solvents and washing methods on the flexural strength of 3D printed temporary resin. A bar(25 × 2 × 2 mm) was produced with a layer thickness of 50 μm using an LCD-type 3D printer and divided into 15 groups(n = 10, each) according to washing solution(IPA; 99% isopropyl alcohol, TPM; 93% Tripropylene glycol monomethylether, ETL; Ethanol, TWC; Twin 3D Cleaner, and DNC; DIO navi Cleaner) and washing method(Dip; Dip washing, Ultra; Ultrasonic washing, and Auto; Automated washing). All groups were washed for 5 minutes, and post-cured for 5 minutes using a UV LED light curing machine. The Flexural strength was measured using a three-point bending test using a universal testing machine. For statistical analysis, one-way ANOVA, Tukey HSD post hoc test, Kruskal-Wallis test and post-hoc by Bonferroni-Dunn test($\alpha=.05$) were performed depending on whether the normality test was satisfied. In all washing solvents except TPM and DNC, the Dip group showed the lowest flexural strength values, while the Auto group showed the highest flexural strength values except for DNC. Additionally, the washing solution showed completely different flexural strength values depending on the washing method.

Keywords : Flexural Strength, Three-dimensional Printing, Washing Solvent, Washing Method

1 정회원, 부산가톨릭대학교 치기공학과, 대학원생

1 Graduate Student, Dept. of Dental Laboratory Science, College of Health Science, Catholic University of Pusan

2* 정회원, 교신저자, 부산가톨릭대학교 치기공학과, 조교수
E-mail: jwchoi@cup.ac.kr

2* Assistant Professor, Dept. of Dental Laboratory Science, College of Health Science, Catholic University of Pusan

1. 서론

최근 치의학 분야에서는 CAD/CAM (computer aided design and computer aided manufacturing) 시스템을 사용하여 데이터 수집, 설계, 제조 과정을 통해 최종 보철물을 제작하고 있다[1].

CAD/CAM 시스템은 절삭 가공과 적층 가공 방식을 통해 수복물을 제작한다. 절삭 가공(SM; Subtractive Manufacturing)은 정밀한 최종 형상을 제공하는 장점이 있지만, 밀링 장비 및 재료의 마모, 하나의 블록 형태를 삭제하여 생산해야 하는 단점이 있다[2]. 적층 가공(AM; Additive Manufacturing)은 레이어 별로(layer by layer) 분말과 액상 재료를 경화시켜 원하는 형상을 만드는 데 사용되는 기술이다. 3D 프린팅은 적층 제조 공정을 통해 기하학적 형상의 다양한 부품을 생산할 수 있다[3]. 3D 프린팅 기술은 재료를 절약하고 복잡한 부분을 재현할 수 있어 치과 분야에서 주로 사용하고 있다[4]. 그 중 SLA(Stereolithography)와 DLP(Digital Light processing)와 같이 광원을 사용하여 초기 액상 수지의 광중합을 유도하는 제조 공정인 광중합 방식을 주로 사용하고 있다[2][5][6].

SLA 방식은 레이저가 점에서 점으로 이동하여 수지를 경화시키고, DLP 방식은 광원이 고정되어 한번에 수지의 각 층을 경화시키는 방식이다[7]. 최근에는 위의 방식들의 단점을 보완한 LCD 방식이 이용되고 있으며, 액정 디스플레이와 LED를 사용하여 해상도 높은 프린팅을 제공하고 있다[8][9]. 이러한 광중합 방식은 치과에서 석고 모형을 대신할 모델을 제작할 뿐만 아니라 의치, 악안면 보철, 임시 보철에 이르기까지 제작이 가능한 장점이 있다[10][11].

3D 프린팅 후에는 과잉의 수지를 세척하고 지지 구조 제거, 후경화 공정의 후처리 과정이 필요하다[5][11]. 후처리 과정 중 세척 공정은 미반응

수지를 제거하는 역할을 하며 이소프로필알코올(IPA) 또는 아세톤과 같은 유기용매에 담가 세척한다[12]. 최종 출력물의 기계적 강도 향상과 세포 독성을 줄이기 위해서는 프린팅 후 표면에 남아있는 과도한 미경화 수지를 유기용매에 담가 제거해야 한다[13]. 3D 프린팅으로 제작한 임시 수복물은 세척 시간이나 세척 방법, 세척 용액의 선택에 따라 기계적 특성이 달라질 수 있다[14].

이처럼 후처리 과정은 매우 중요하며 특히 출력물 표면에 잔여물이 남지 않도록 하기 위한 세척 공정은 제조사마다 세척 용액과 세척 방법이 다르게 권장된다. 대부분의 제조사는 초음파를 이용한 에탄올 세척 용액으로 세척을 권장하는 반면 다른 제조사는 원심력을 사용하는 세척 방법으로 모노머 층을 제거할 것을 권장한다. 대부분 임상에서 권장하는 IPA 용액 외에 다양한 세척 용액과 세척 방법이 3D 프린팅 수복물의 특성에 영향을 줄 수 있는 요인에 대한 조사가 필요하다[15].

Alharbi 등은 후경화 및 세척 공정이 3D 프린팅 출력물의 기계적 특성에 영향을 줄 수 있다고 하였다[16]. Mostafavi 등은 두 가지 용매를 사용하여 세척 공정 후 출력물의 정확도를 비교한 결과 트리프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(tripropylene glycol monomethyl ether)를 사용하여 세척한 군에서 가장 높은 정확도를 나타내었다고 하였다[17]. Mayer 등은 이소프로판올, Yellow magic을 이용한 화학적 세척 방법과 실험용 원추형 튜브에 출력물을 넣어 원심력을 이용한 기계적 세척 방법을 이용하여 출력물의 기계적 성질을 평가하였다. 이소프로판올을 사용하여 세척한 경우 출력물의 내마모성에는 영향을 주지 않았지만 다른 두 가지 방법보다 파괴 강도가 감소하였다고 보고하였다[11]. 또한, Scherer 등의 연구에서는 다양한 세척 용액과 세척 시간이 DLP 방식으로 제작한 출력물의 굽힘 강도 값에 영향을 주었다고 하였다. 이소프로필

알콜 91%와 이소프로필 알콜 99%, 바이오 에틸 알콜 100%, 트리프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 100%, 수용성 용매에서 5분, 6분, 7분, 8분의 시간으로 나누어 평가한 결과, 7분과 8분에서 이소프로필 알콜 91%와 이소프로필 알콜 99%를 사용한 경우 굽힘 강도에 대한 평균값이 가장 높게 나타났고, 수용성 용매를 사용한 후에는 표면 균열이 보였다고 하였다[18].

선행 연구에서처럼 후처리 과정에서의 세척 공정이 재료의 기계적 특성에 영향을 미칠 수 있음에도 불구하고 후처리 과정에서 사용되는 다양한 세척 용액 및 세척 방법이 3D 프린팅 치과용 레진 재료의 기계적 물성에 미치는 영향에 관한 연구는 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 다양한 세척 용액(이소프로필 알콜(IPA; Isopropanol), 트리 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(TPM; Tripropylene glycol monomethylether), 에탄올(ETL; Ethanol), Twin 3D Cleaner(TWC), DIO navi Cleaner(DNC)) 및 세척 방법(수동 세척(Dip; Dip wathing), 초음파 세척(Ultra; Ultrasonic washing), 자동 세척(Auto; Automated washing))이 3D 프린팅 임시수복용 레진의 굴곡강도에 미치는 영향에 대해 평가해보고자 한다.

2. 재료 및 방법

본 연구에서는 굴곡강도 실험을 위해 ISO 10477:2018에 따라 CAD software(Autodesk Inventor, Autodesk Inc., San Rafael, CA, USA)를 사용하여 25 × 2 × 2 mm 크기의 막대 모양 시편을 제작하였다. 디자인된 STL 파일을 전용 슬라이서 프로그램(Chitubox Basic, Chitubox, Shenzhen, China)에 배치하고 적층 두께는 50 μm로 설정하였다. LCD 방식의 3D 프린터(Halot-Sky, Creality, Shenzhen, China)와 광경화성 액상

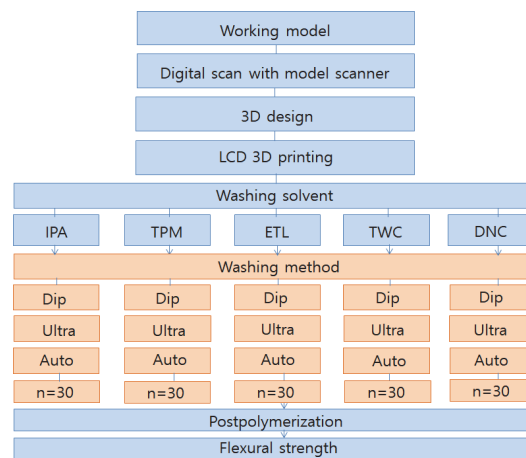


Fig. 1 Experimental design

Table 1. Washing solvent following the manufacturers' instruction

Name(abbreviation)	Major ingredients	Manufacturer
Isopropanol(IPA)	99.9% Isopropanol	Green Pharmaceutical, Jincheon, Korea
Tripropylene glycol monomethylether(TPM)	93 % Tripropylene glycol monomethylether	Lovotech, Seoul, Korea
Ethanol(ETL)	95% Ethanol, Dihydrogen oxide 5%	Samchun, Pyeongtaek, Korea
Twin 3D Cleaner(TWC)	2-Butoxyethanol, Dipropylene Glycol Monomethyl Ether, Alcohol, C12-14, ethoxylated propoxylated, Propylene glycol	Medifive, Incheon, Korea
DIO navi Cleaner(DNC)	2-(2-butoxyethoxy)ethanol 30-60%, Distilled water 30-60%, Propylene glycol 5-10%	Dio, Busan, Korea

수지(C&B Permanent, ODS, Incheon, Korea)를 사용하여 다섯 가지 세척 용액과 세 가지 세척 방법에 따라 출력하였다(n = 150) (Table 1, Fig. 1).

Dip군은 수동으로 용매에 담그고, Ultra군은 초음파 세척기(SD-80W, Sungdong Ultrasonic, Seoul, Korea), Auto군은 자동 세척기(Twin Tornado, Medifive, Seoul, Korea)를 사용하여 각 5분간 세척하였다. 세척이 완료된 시편은 UV LED 광경화기(ODS Cure Box, ODS, Incheon, Korea)를 사용하여 5분 동안 경화를 시행하였다. 시편을 37°C의 증류수에 24시간 보관 후 만능시험기(AGS-X STD, Shimadzu, Kyoto, Japan)로 3점 굽힘 시험을 시행하여 굴곡강도를 측정하였다. 두 지지대의 거리는 20 mm로 설정하고 분당 1 mm의 속도로 시편이 파절될 때까지 하중을 가하였다(Fig. 2). 다음의 공식에 따라 굴곡강도(MPa)를 계산하였다.

$$\sigma = \frac{3Fl}{2bh^2} \quad (1)$$

σ : 굴곡강도(MPa)

F: 시편에 가해진 최고 하중(N)

l: 지지대 간의 거리(mm)

b: 시편의 폭(mm)

h: 시편의 두께(mm)

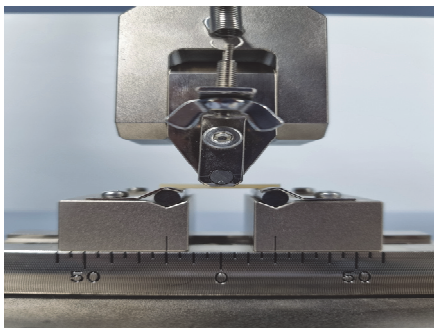


Fig. 2 Configuration of three-point flexural strength test

통계분석에는 통계분석 프로그램 (SPSS ver. 28, SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 사용하였다. 세척 용액 및 세척 방법에 따른 각 군 간의 통계적 차이를 알아보기 위해 정규성 검정의 만족 여부에 따라 일원분산분석(one-way ANOVA)과 Tukey HSD 사후 검정 및 Kruskal-Wallis test와 Bonferroni-Dunn test 사후 검정을 시행하였다. 통계적 유의 수준은 0.05를 기준으로 판단하였다.

3. 결과 및 고찰

다양한 세척 용액과 세척 방법에 따른 3D 프린팅 임시수복용 레진의 굴곡강도를 Table 2에 나타내었다.

Dip군에서는 세척 용액에 따른 굴곡강도 값이 유의한 차이가 있었다(P=.012). TPM(151.59 ± 10.26 MPa), DNC(150.38 ± 9.62 MPa), TWC(146.87 ± 7.85 MPa), IPA(138.18 ± 9.11 MPa), ETL(137.45 ± 19.48 MPa) 순으로 높은 평균값을 나타내었다. Ultra군에서는 TWC(154.39 ± 15.28 MPa), DNC(153.16 ± 6.45 MPa), IPA(152.85 ± 8.97 MPa), TPM(150.81 ± 14.86 MPa), ETL(148.86 ± 5.46 MPa) 순으로 높은 평균값이 관찰되었으나, 통계학적으로 유의미한 차이는 보이지 않았다(P=.812). Auto군에서는 TWC(168.77 ± 8.18 MPa), IPA(155.19 ± 8.03 MPa), TPM(155.11 ± 11.85 MPa), ETL(152.90 ± 10.58 MPa), DNC(146.09 ± 19.59 MPa) 순으로 높은 굴곡강도 값이 나타났다. 사후검정 결과, TWC는 ETL과 DNC보다 유의하게 높은 굴곡강도 값을 보였다(P=.008). 한편, 모든 세척 용액의 사용 후에도 임상적으로 허용 가능한 수준의 기계적 강도를 확인할 수 있었다. (Table 2, Fig. 3).

Table 2. Flexural strength values (mean ± SD) of tested group (unit: MPa)

	IPA		TPM		ETL		TWC		DNC		P value
	Mean (SD)	Min/max	Mean (SD)	Min/max	Mean (SD)	Min/max	Mean (SD)	Min/max	Mean (SD)	Min/max	
Dip	138.18 (9.11) ^A	124.24/153.51	151.59 (10.26)	138.29/166.08	137.45 (19.48) ^A	90.34/168.72	146.87 (7.85) ^A	133.39/154.63	150.38 (9.62)	131.44/165.71	.012
Ultra	152.85 (8.97) ^B	134.83/161.68	150.81 (14.86)	123.73/167.35	148.86 (5.46) ^{AB}	138.35/155.65	154.39 (15.28) ^A	123.73/172.09	153.16 (6.45)	140.43/162.07	.812
Auto	155.19 (8.03) ^{abB}	143.22/169.48	155.11 (11.85) ^{ab}	137.11/171.72	152.90 (10.58) ^{abB}	124.73/160.96	168.77 (8.18) ^{bB}	158.69/182.42	146.09 (19.59) ^a	115.39/168.93	.008
P value	<.001		.717		.007		<.001		.489		

Different lowercase letters in rows indicate significant differences ($P < .05$). Different uppercase letters in columns indicate significant differences ($P < .05$). Dip; Dip washing, Ultra; Ultrasonic washing, Auto; Automated washing, IPA; Isopropyl alcohol, TPM; Tripropylene glycol monomethyl ether, ETL; Ethanol, TWC; Twin 3D cleaner, DNC; Dio navi cleaner.

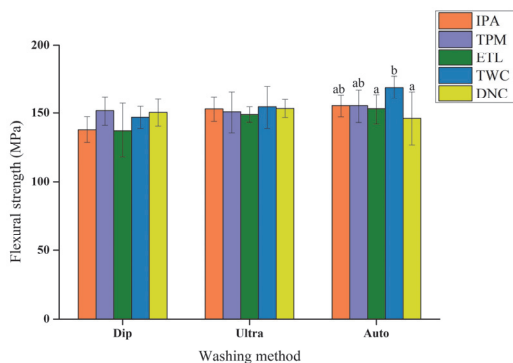


Fig. 3 Mean and standard deviation of washing method of three experimental groups. Mean values groups with different letters indicate statistically significance at $p < 0.05$ level

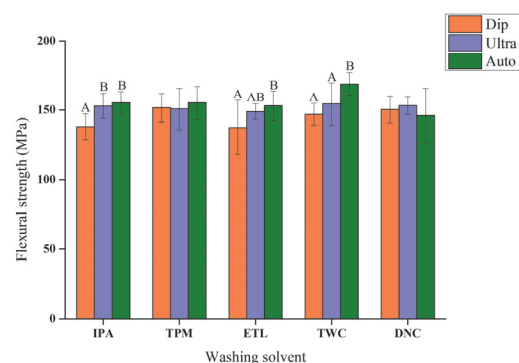


Fig. 4 Mean and standard deviation of washing solvent of five experimental groups. Mean values groups with different letters indicate statistically significance at $p < 0.05$ level

세 가지 세척 방법에 따른 굴곡강도 값을 비교한 결과, IPA군에서는 Auto(155.19 ± 8.03 MPa), Ultra(152.85 ± 8.97 MPa), Dip(138.18 ± 9.11 MPa) 순으로 높은 평균값을 보였다. 사후분석 결과, Auto와 Ultra 사이에는 유의미한 차이가 없는 반면, Auto 및 Ultra와 Dip군 사이에는 통계학적으로 유의미한 차이가 발견되었다($P < .001$). TPM군에서는 Auto(155.11 ± 11.85 MPa), Dip(151.59 ± 10.26 MPa), Ultra(150.81 ± 14.86 MPa) 순

으로 높은 굴곡강도 값이 관찰되었지만 세 군간에 통계학적 유의차는 나타나지 않았다($P = .717$). ETL군에서는 Auto(152.90 ± 10.58 MPa), Ultra(148.86 ± 5.46 MPa), Dip(137.45 ± 19.48 MPa) 순으로 높은 평균값이 관찰되었으며, 사후분석 결과 Auto와 Dip 사이에는 유의한 차이가 보였다($P = .007$). TWC군에서는 Auto(168.77 ± 8.18 MPa), Ultra(154.39 ± 15.28 MPa), Dip(146.87 ± 7.85 MPa) 순으로 큰 굴곡강도 값이 나타났으

며, Dip 및 Ultra와 Auto 사이에는 통계학적 유의차가 발견되었다($P=0.001$). DNC군에서는 Ultra(153.16 ± 6.45 MPa), Dip(150.38 ± 9.62 MPa), Auto (146.09 ± 19.59 MPa) 순으로 높은 굴곡강도 값을 보였으며, 세 구간 유의한 차이는 없었다 ($P=0.489$) (Table. 2, Fig. 4).

본 실험의 결과를 요약해보면, TPM과 DNC를 제외한 모든 세척 용액에서 Dip군이 가장 낮은 굴곡강도 값을 보인 반면, Auto군은 DNC를 제외하고 가장 높은 굴곡강도 값을 보였다. 초음파와 원심력을 이용한 세척 방법에 따른 3분 임시 수복물의 파절 강도를 비교한 이전 연구에서, 이소프로필 알콜을 이용하여 초음파 세척을 시행한 군이 더 낮은 파절 강도값을 보고하였다[11]. 본 연구에서도 세척 방법이 임시 수복용 레진의 기계적 성질에 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다. 한편, Auto군에서는 TWC의 굴곡강도가 가장 크고, DNC가 가장 작았으며 Dip군에서는 TPM의 굴곡강도가 가장 크고, IPA가 가장 작음을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 다섯 가지 세척 용액과 세 가지 세척 방법에 따른 3D 프린팅 임시 수복용 레진의 굴곡강도를 분석해 다음과 같은 결론을 도출하였다.

대부분의 세척 용액 내에서, 자동 세척 방법은 높은 굴곡강도 값을 보인 반면, 수동 세척 방법은 낮은 굴곡강도 값을 보였다. 또한, 3D 프린팅 임시수복용 레진의 굴곡강도에 있어서 세척 용액은 세척 방법에 따라 전혀 다른 양상을 보였다. 이는 세척 방법과 세척 용액이 잔여 레진의 세척 효과에 영향을 미친 것으로 판단된다[19].

이상의 연구결과, 모든 군에서 ISO 10477:2018에서 제시한 고분자 재료로 제작된 임시 수복물의

최소 굽힘 강도인 65 MPa 이상으로 나타나 임상적으로 허용 가능한 수준을 보였으며, 본 연구가 3D 프린팅으로 제작된 임시 수복물의 적절한 세척 용액 및 세척 방법의 선택에 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

사 사

이 논문은 2023년도 부산가톨릭대학교 교내연구비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- [1] Scribante, A., Gallo, S., Pascadopoli, M., Canzi, P., Marconi, S., Montasser, M. A., Bressani, D., Properties of CAD/CAM 3D Printing Dental Materials and Their Clinical Applications in Orthodontics: Where Are We Now?, *Appl. Sci.*, 12(2), 551, (2022).
- [2] Stansbury, J. W., Idacavage, M. J., 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities, *Dent. Mater.*, 32(1), 54-64, (2016).
- [3] Lee, J. Y., An, J., Chua, C. K., Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials, *Appl. Mater. Today.*, 7, 120-133, (2017).
- [4] Kessler, A., Hickel, R., Reymus, M., 3D Printing in Dentistry-State of the Art, *Oper. Dent.*, 45(1), 30-40, (2020).
- [5] Gad, M. M., Fouda, S. M., Factors affecting flexural strength of 3D-printed resins: A systematic review, *J. Prosthodont.*, 96-110, (2023).
- [6] Mayer, J., Reymus, M., Mayinger, F., Edelhoff, D., Hickel, R., Stawarczyk, B., Temporary 3D-Printed Fixed Dental Prosthesis Materials: Impact of Postprinting Cleaning

- Methods on Degree of Conversion and Surface and Mechanical Properties, *Int. J. Prosthodont.*, 34(6), 784-795, (2021).
- [7] Taormina, G., Sciancalepore, C., Messori, M., Bondioli, F., 3D printing processes for photocurable polymeric materials: technologies, materials, and future trends, *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.*, 16(3), 151-160, (2018).
- [8] Quan, H., Zhang, T., Xu, H., Luo, S., Nie, J., Zhu, X., Photo-curing 3D printing technique and its challenges, *Bioact. Mater.*, 5(1), 110-115, (2020).
- [9] Bae, J. H., Choi, J. W., Evaluation of Marginal and Internal Gap of Temporary Prosthesis Fabricated by 3D Printing Method According to Rinsing Method and Rinsing Time, *KSIC*, 26(4), 561-570, (2023).
- [10] Nulty, A., A comparison of trueness and precision of 12 3D printers used in dentistry, *BDJ. open.*, 8(1), 14, (2022).
- [11] Mayer, J., Stawarczyk, B., Vogt, K., Hickel, R., Edelhoff, D., Reymus, M., Influence of cleaning methods after 3D printing on two-body wear and fracture load of resin-based temporary crown and bridge material, *Clin. Oral. Investig.*, 25, 5987-5996, (2021).
- [12] Kumar, S., Hofmann, M., Steinmann, B., Foster, E. J., Weder, C., Reinforcement of Stereolithographic Resins for Rapid Prototyping with Cellulose Nanocrystals, *ACS. Appl. Mater. Interfaces.*, 4(10), 5399-5407, (2012).
- [13] Piedra-Cascón, W., Krishnamurthy, V. R., Att, W., Revilla-León, M., 3D printing parameters, supporting structures, slicing, and post-processing procedures of vat-polymerization additive manufacturing technologies: A narrative review, *J. Dent.*, 109, 103630, (2021).
- [14] Bardelcik, A., Yang, S., Alderson, F., Gadsden, A., The effect of wash treatment on the mechanical properties and energy absorption potential of a 3D printed polymethyl methacrylate (PMMA), *Mater. Today. Commun.*, 26, 101728, (2021).
- [15] Reymus, M., Fabritius, R., Keßler, A., Hickel, R., Edelhoff, D., Stawarczyk, B., Fracture load of 3D-printed fixed dental prostheses compared with milled and conventionally fabricated ones: the impact of resin material, build direction, post-curing, and artificial aging—an in vitro study, *Clin. Oral. Investig.*, 24(2), 701-710, (2020).
- [16] Alharbi, N., Osman, R., Wismeijer, D., Effects of build direction on the mechanical properties of 3D-printed complete coverage interim dental restorations, *J. Prosthet. Dent.*, 115(6), 760-767, (2016).
- [17] Mostafavi, D., Methani, M. M., Piedra-Cascón, W., Zandinejad, A., Revilla-León, M., Influence of the Rinsing Postprocessing Procedures on the Manufacturing Accuracy of Vat-Polymerized Dental Model Material, *J. Prosthodont.*, 30(7), 610-616, (2021).
- [18] Scherer, M. D., Husain, N. A. H., Barmak, A. B., Kois, J. C., Özcan, M., Revilla-León, M., Influence of postprocessing rinsing solutions and duration on flexural strength of aged and nonaged additively manufactured interim dental material, *J. Prosthet. Dent.*, Online ahead of print, (2022).
- [19] Jin, G., Gu, H., Jang, M., Bayarsaikhan, E., Lim, J. H., Shim, J. S., Lee, K. W., Kim, J. E., Influence of postwashing process on the elution of residual monomers, degree of conversion, and mechanical properties of a 3D printed crown and bridge materials, *Dent. Mater.*, 38(11), 1812-1825, (2022).