

Argiaren bidezko 3D inprimaketarako tinten garapena

(Development of inks for 3D light printing)

Claudia Pérez¹, Antonio Veloso-Fernández¹, Leyre Pérez-Álvarez*^{1,2}

¹ Kimika Makromolekular taldea (LABQUIMAC), Kimika Fisikoa Saila (UPV/EHU)

² BCMaterials, Basque Center for Materials, Applications and Nanostructures

LABURPENA: 3D inprimaketa edo fabrikazio gehigarria azkar ari da hedatzen produktuen diseinu eta fabrikazio modu desberdinak ahalbidetzen dituelako. Izan ere, teknologia honi esker propietate pertsonalizagarriak, diseinu-askatasuna eta geometria konplexuak sor daitezke. Hala ere, 3D inprimaketarako tinta gehienek disolbatzaile organikoak erabiltzen dituzte, eta horregatik, ingurumena errespetatzen duten materialen formulazio berriak garatzeko beharra dago. Lan honetan argiaren bidezko 3D inprimaketarako tinta akriliko desberdinak garatu dira, azido akrilikoa, polietilen glikol diakrilatua eta fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoi)fosfina oxidoa (BAPO) edo difenil(2,4,6-trimetilbenzoi)fosfina oxidoa (TPO) ftohastarazleak erabiliz.

HITZ GAKOAK: fabrikazio gehigarria, argiaren bidezko 3D inprimaketa, tinta, azido akrilikoa, polietilen glikol diakrilatua, TPO, BAPO.

ABSTRACT: 3D printing or additive manufacturing is expanding rapidly as it enables different ways of designing and manufacturing products. In fact, this technology makes it possible to create customizable properties and complex geometries. However, most 3D printing inks use organic solvents, so there is a need for developing new environmentally friendly formulations. In this work, different acrylic inks have been developed for 3D light printing using acrylic acid, diacrylated polyethylene glycol and phenylbis (2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide (BAPO) or diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide (TPO) photoinitiators.

KEYWORDS: additive manufacturing, 3D light printing, ink, acrylic acid, polyethylene glycol diacrylate, TPO, BAPO.

* **Harremanetan jartzeko / Corresponding author:** Leyre Pérez-Álvarez. Kimika Fisikoa Saila (UPV/EHU), Zientzia eta Teknologia Fakultatea, Sarriena auzoa, z/g (48940 Leioa-Bizkaia). – leyre.perez@ehu.eus – https://orcid.org/0000-0003-0543-4134

Nola aipatu / How to cite: Pérez, Claudia; Veloso-Fernández, Antonio; Pérez-Álvarez, Leyre (2024). «Argiaren bidezko 3D inprimaketarako tinten garapena». *Ekaia*, 45, 209-228. (https://doi.org/10.1387/ekaia.24532).

Jasotze-data: 2023, otsailak 21; Onartze-data: 2023, apirilak 26.

ISSN 0214-9001 - eISSN 2444-3255 / © 2024 UPV/EHU

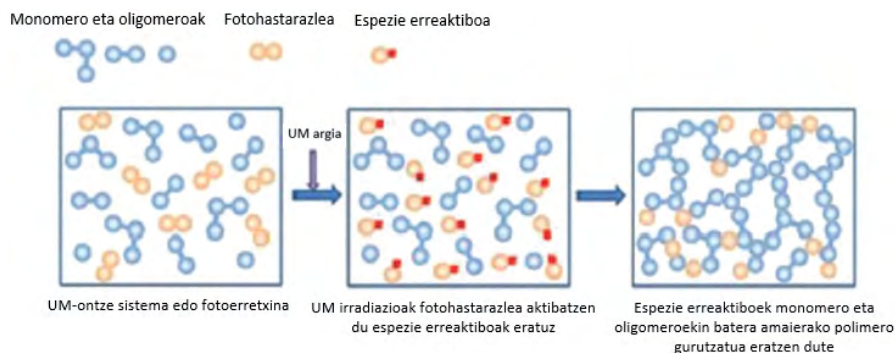


Lan hau Creative Commons Aitortu-EzKomertziala-PartekatuBerdin 4.0 Nazioartekoa lizentzia baten mende dago

1. SARRERA

Materialen prozesatzea pieza berriak garatzeko funtsezko ekintza bat da. Hasiera batean, piezak banan-banan egiten ziren, eskuz, eta kontsumitzailearen eskaeren arabera pertsonalizatzeko aukerarekin. Industria-iraultzarekin batera, ekoizpen-katea eta masa-prozesatzea iritsi ziren, zeinekin pieza berdin ugari abiadura txikiagoan lortzen ziren. Gaur egun, kontsumitzaileak, nahi dituen eskakizunetarako bakarrak eta kustomizatuak diren objektuak bilatzen ditu. Helburu honekin, azken 20 urteetan 3D inprimaketa edo manufakturazio gehigarria (ingelesez *additive manufacturing*) metodo automatizatu gisa sortu da, kostu eta denbora aldetik oso eraginkorra dena diseinu konplexuak dituzten 3D objektuak urrats bakar batean fabrikatzeko [1]. 3D inprimaketa-teknologietan, erretxina geruzaz geruzako prozesu batean ontzen da, 3D objektu osoa sortu arte. Horrela, 3D inprimaketa teknika desberdinak bereizten dira gaur egun, geruzaz geruzako solidotze kontrolatuan oinarrituta daudenak, hala nola polimeroen urtzean, argiaren bidezko polimeroen polimerizazio-gurutzemenduan eta polimeroen disoluzioen likatasunean oinarritutakoak [2].

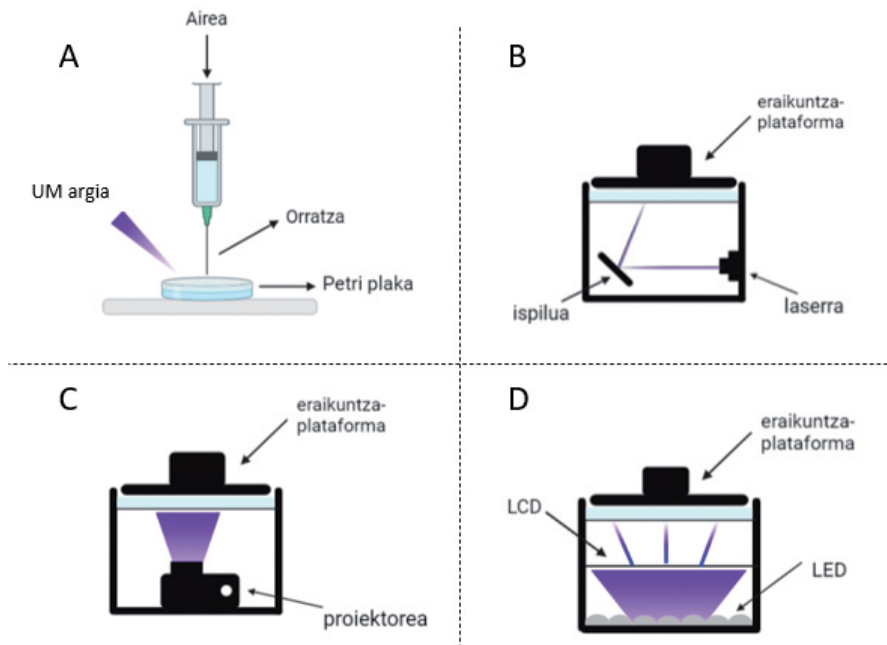
3D inprimaketako teknikarik aurreratuenetako bat fotopolimerizazio bidezko solidotzea da; konbertsio-prozesu azkarra (da), non formulazio likidoak argi ultramorearen (UM) irradiazioaren bidez solido bihurtzen diren. Orokorrean, ftohastarazleak argi-fotoiak xurgatzen ditu haien apurketa eraginez, eta ondorioz, oso errektiboak diren erradikal askeak eratzen dira. Gero, erradikal aske hauek monomeroen edo polimeroen talde binilikoekin erreakzionatzeko gai dira, kobalenteki gurutzatutako 3D sareak sortuz (1. irudia).



1. irudia. Fotopolimerizazio prozesuaren irudikapen eskematikoa.

UM-gogortze prozesuan oinarritutako 3D inprimaketaren kasuan ere teknika desberdinak bereizten dira: estrusioan oinarritutakoa, laser este-

reolitrografia (SLA), argiaren prozesamendu digitala (DLP) eta kristal likidozko pantaila (LCD), guztiak erretxina likido polimeriko baten geruzaz geruzako polimerizazioan oinarritzen direnak (2. irudia) [3, 4, 5].



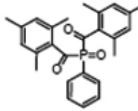

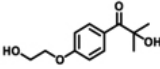
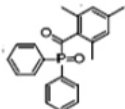

2. irudia. (A) Estrusio bidezko (B) SLA (C) DLP eta (D) LCD 3D inprimaketen errepresentazio grafikoak.

3D inprimaketako teknologiak garatzeko argi ultramorearen bidez gogor daitezkeen polimeroak bereziki egokiak dira azkar ontzen dutelako, doitasun dimentsional handia dutelako [6] eta disolbatzailerik gabeko formulazioen erabilera ahalbidetzen dutelako [7]. Normalean, fotopolimerizaziorako ohiko formulazioak ftohastarazle bat, oligomero edo aurrepolimero funtzionalizatu bat eta formulazioaren biskositatea doitzeko erabiltzen den monomero batez osatuta daude [6]. Orokorrean, 3D inprimaketarako komertzialki eskuragarri dauden erretxina polimeriko erabilienak tinta akrilikoak dira, erakusten duten erreaktibitate altua eta lurrunkortasun baxuagatik [8]. Gainera, haien erradikal askeen bidezko polimerizazio-mekanismoa dela eta, erreakzio-zinetika azkarragoa du epoxi-eta binil-eterretan oinarritutako erretxinekin alderatuta, zinetika motelagoko polimerizazio kationikoan oinarritzen direnak.

Oro har, erradikal askeek hasitako kate-polimerizazioa da eremu biomedikoan gehien erabiltzen den metodoa [9]. Hainbat erradikal ftohasta-

razle proposatu dira bioaplikazioetarako (1. taula), 2-hidroxi-4'-(2-hidroxi-2-metilpropiofenona (Irgacure 2959) erabiliena izanda [10]. Hala ere, 365 nm-ko argi ultramorea erabiltzeko beharra da bere muga nagusia, argiaren esposizioak tarte horretan zeluletan eta ehunetan ondorio kaltegarriak izan ditzakeelako [11]. Horregatik, argi ikuskorrean edo honetatik hurbil lan egiten duten fotohastarazleak ere garatu dira. Ildo horretan, fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina oxidoa (BAPO) eta difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina oxidoa (TPO) fotohastarazle oso eraginkor eta moldakorrak dira UM argiak eragindako polimerizazio erradikalerako [12]. Haren xurgapen banda oso egokia da sakonean ontzeko, eta baita 365-395 nm-tan funtzionatzen duten LED diodoko lanpekin erabiltzeko ere. Hala ere, BAPO eta TPOak zenbait monomero eta oligomeroetan disolbagarritasun baxua daukate eta horrek bere erabilera mugatzen du [13].

1. taula. 3D inprimaketan erabili ohi diren fotohastarazle batzuen adibideak [14].

Fotohastarazleak	Xurgapen uhin-luzera	Egitura
Fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina oxidoa (BAPO)	295 nm, 370 nm	
2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona (Irgacure 1173)	245 nm, 280 nm 331 nm	
2-hidroxi-4'-(2-hidroxi-2-metilpropiofenona) (Irgacure 2959)	274 nm	
Difenil (2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina oxidoa (TPO)	295 nm, 368 nm 380, 393 nm	
Bentzofenona	253 nm	

Gainera, eta esan den bezala, tinta gehienek disolbatzaile organikoak erabiltzen dituzte. Horregatik, ingurumena errespetatzen duten materialen garapenak arreta handia jaso du eta 3D inprimaketarako formulazio berriak garatzeko beharra dago.

Lan honen helburua 3D inprimaketarako tinta berriak garatzea da, komertzialki eskuragarri dagoen akrilato-erretxina batean (SC-801 Clear, Phrozen®) oinarrituz. Horretarako, monomero bezala azido akrilikoa era-

biliko da, gurutzatzaile moduan poli(etilen glikol) diakrilatua (PEGDA) eta ftohastarazle gisa BAPO eta TPOa. Horretaz gain, monomero, erretikula-zio-agente eta ftohastarazle kontzentrazioek bai 3D inprimaketan bai propietate mekanikoetan duten eragina aztertuko da.

2. PROZEDURA ESPERIMENTALA

2.1. Erreaktiboak

Azido poliakriliko polimero gurutzatu fotosentikorren sintesia egiteko azido akrilikoa ($C_3H_4O_2$, 72.06 g/mol, Sigma-Aldrich) erabili zen monomero bezala eta poli(etilen glikol) diakrilatua (PEGDA) (700 g/mol, Sigma-Aldrich) gurutzatzaile moduan. Gainera, *in-situ* polimerizazioa lortzeko bi ftohastarazle desberdin aukeratu ziren, BAPO ($C_{26}H_{27}O_3P$, 418.46 g/mol, % 97, Sigma-Aldrich) eta TPO ($C_{22}H_{21}O_2P$, 348.37 g/mol, % 97, Sigma-Aldrich), eta baita uretan disolbagarriak diren TPO nanopartikula komertzialak (% 15, Sigma-Aldrich) ere. 3D inprimaketarako, sintetizatutako azido akriliko tintak erabiltzeaz gain, SC-801 Clear akrilato-erretxina komertziala ere erabili zen, Phrozen markakoa.

2.2. Tinten prestaketa

3D inprimaketarako tinta berriak lortzeko asmoz, azido akrilikoa, PEGDA-700 eta ftohastarazle (TPO edo TPO nanopartikulak, eta BAPO) kantitate desberdinak zituzten 17 disoluzio prestatu ziren (2. taula)

2. taula. Azido akriliko disoluzioen prestaketan erabilitako erreaktibo eta kantitateak. Nanopartikulak (NP).

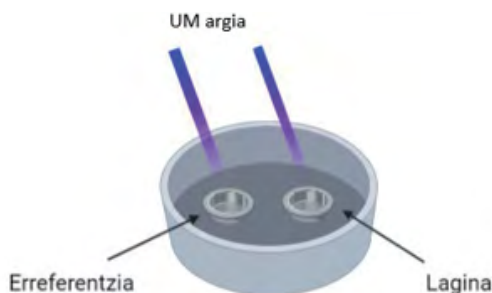
AA (M)	PEGDA (baliok.)	Ftohastarazlea (%)	
		BAPO	TPO
13.3	0.0109	1.80	1.80 0.03
10		0.03	
8		—	
5		—	NP 0.03
3	0.0003	—	0.40 0.10 NP 0.05 0.03 0.01
			NP 0.03

Daehoon *et al.*-en formulazioari jarraituz [15]. Bertan egindako disoluzioaren azido akriliko kontzentrazioa 13.3 M zen, PEGDA/AA proportzio molarra 0.0109 eta BAPOa % 1.8. Horretan oinarrituta, beste zenbait disoluzio prestatu ziren monomero, erretikulazio-agente eta fotohastarazle kantitateak aldatuz.

2.3. Karakterizazio teknikak

2.3.1. Ekortze-fotokolorimetria diferentziala

UM bidezko gogortze prozesua ekortze-fotokolorimetria diferentzial (foto-DSC) bidez aztertu zen (3. irudia). Neurketak egiteko, osagarri fotokolorimetriko batekin (Omnicure S2000) hornitutako DSC bat erabili zen (TA Instruments Q2000), 200 W-ko merkuriozko lanpara, 320-500 nm-ko tarte optikoa eta 1-2 mW/cm²-ko intentsitatea zuenak. Lagin-azalera 0.2 cm zen kasu guztietan.



3. irudia. Ekortze-fotokolorimetria diferentzialaren irudikapen eskematikoa.

Lotura bikoitzen (C=C) bihurketa-maila (α) gailur exotermikoaren azalera kontuan hartuta eta 1. ekuazioa erabiliz lortu zen.

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0^{teor}} \quad (1)$$

Non ΔH_t (J/g) erreakzioaren entalpia t denboran den eta ΔH_0^{teor} (J/g) konbertsio osorako entalpiaren balio teorikoa, 2. ekuazioarekin kalkulatu zena [16].

$$\Delta H_0^{teor} = \frac{80 \text{ funtzionalitatea}}{P_m^{teor}} \quad (2)$$

Non funtzionalitatea 1 den kasu honetan, 80 KJ/mol lotura akriliko bikoitz baten polimerizazio entalpia [17] eta P_m^{teor} monomeroaren pisu molekularra (72.06 g/mol azido akrilikorako).

2.3.2. Propietate mekanikoak

Monomero, gurutzatzaile eta ftohastarazle kantitateek azido poliakrilikoaren zurruntasunean zuten eragina determinatzeko propietate mekanikoak aztertu ziren. Horretarako, disoluzioak saio-hodi desberdinetan gogortu ziren 405 nm eta 19 mW/cm²-ko UM lanpara erabiliz eta lortutako polimero gurutzatuak 1.2 × 1 cm-ko diskoetan moztu ziren dremel bat erabiliz. Ondoren, konpresio uniaxialeko probak? burutu ziren 1 mm/min-ko konpresio abiadurarekin bi ekipo desberdinetan. Polimero gurutzatu zurrunenak; hau da, 13.3 M AA zutenak, Shimadzu AG-IS saiakuntza-ekipo unibertsean neurtu ziren 50 kN-eko karga maximoko zelda bat erabiliz (Ibertest), eta gainerakoak, aldiz, Metrotec testuometroan 500 N-eko karga-zeldarekin (AEP Transducers). Lagin bakoitzaren 3 erreplika neurtu ziren eta gero, konpresio saiakuntzak ebaluatuz, Young-en modulua (E) determinatu zen esfortzua (σ) (3. ekuazioa) deformazioaren (ε) (4. ekuazioa) aurrean irudikatuz eta tarte linealeko malda kalkulatu % 20-40 deformazio tartean.

$$\text{Deformazioa (\%)} = \frac{\Delta h}{h_0} \cdot 100 \quad (3)$$

$$\text{Esfortzua (MPa)} = \frac{F}{A_0} = \frac{F}{\pi r^2} \quad (4)$$

Non Δh altuera aldaketa den, h_0 polimero gurutzatuaren hasierako altuera, F zeldak haren gainean eragiten duen indarra, A_0 azalera eta r erradioa.

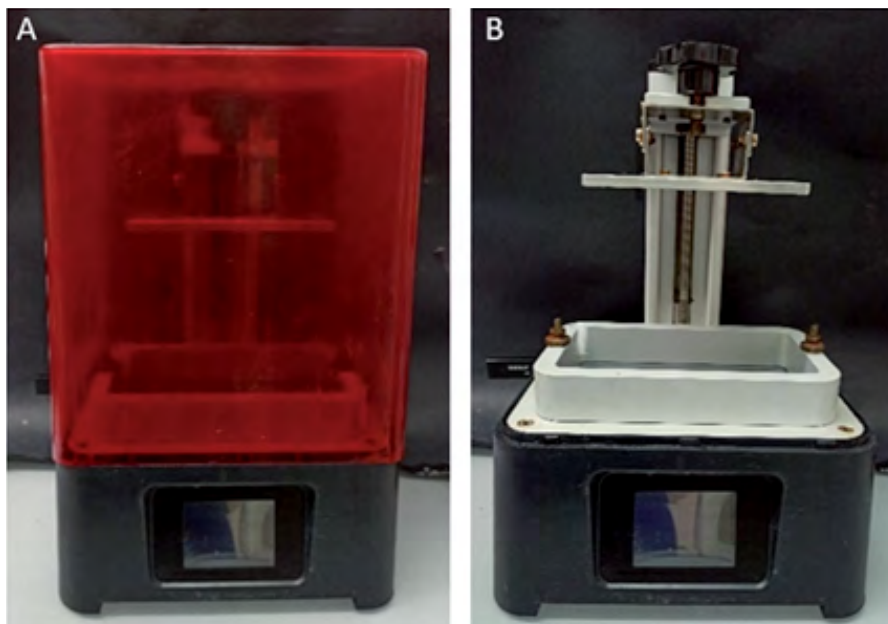
2.3.3. Inprimaketaren tenperatura maximoa

Disoluzioek gogortzean lor zezaketen tenperatura maximoa zehazteko, disoluzio bakoitza saio-hodi batean sartu zen termopare batekin eta 405 nm eta 19 mW/cm²-ko UM lanpara batekin gogortu zen 5 cm-ko distantzian (3. irudia).

2.4. 3D inprimaketa

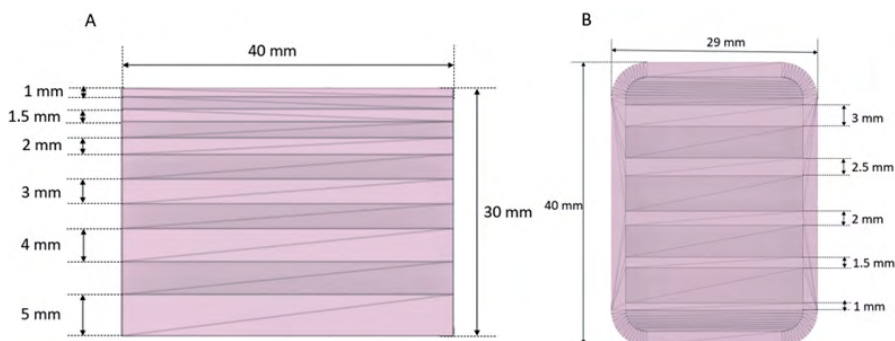
3D inprimaketa guztiak Phrozen Sonic Mini LCD inprimagailuarekin egin ziren (4. irudia). Inprimagailu honek 62.5 μm-ko bereizmena eskaintzen du xy planoan eta geruzaren lodiera z ardatzean 10 eta 300 μm artekoa izan daiteke. Argi-iturria 405 nm-ko UM LED-ez osaturiko pantaila bat da (ParaLED 2.0).

Piezak *Fusion 360 (Autodesk)* CAD softwarea erabiliz diseinatu ziren eta STL fitxategi moduan esportatu ziren. Ondoren, *Chitobox* softwarea erabiliz 3D geometriak geruzatan birtualki moztu eta inprimaketa-fitxategiak prestatu ziren. Azkenik, azken horiek inprimagailura transferitu eta piezak fabrikatu ziren. Inprimatu ostean, piezak alkohol isopropilikoan sartu ziren 15 minutuz erretxina hondarrak kentzeko, eta jarraian, labean sartu ziren 2 egunez 60 °C-tara piezak beroarekin ontzen amaitzeko.



4. irudia. 3D inprimaketarako erabilitako LCD inprimagailua (A) estalkiarekin eta (B) estalkirik gabe.

Inprimaketa-parametroei dagokienez, tintaren arabera geruzen esposizio denbora desberdinak ezarri ziren. Hala ere, gainerako parametroak berdin mantendu ziren inprimaketa guztietarako. Zehazki, pieza guztien geruza-altuera 30 μm -koa zen, behe-geruza kopurua 1 eta igoera-abiadura 80 mm/min.



5. irudia. Inprimaketaren kalitatea zehazteko erabilitako piezen neurriak (A) 1. pieza eta (B) 2. pieza izanda.

3D inprimaketaren gaitasunak eta mugak hobeto ulertzeko, lodiera desberdineko hormak zituzten bi pieza desberdin inprimatu ziren (5A eta 5B irudiak). Horrela, inprimatu ostean hormen zabalerak neurtu ziren eta jatorrizko dimentsioekin alderatuz inprimaketaren kalitatea determinatu zen.

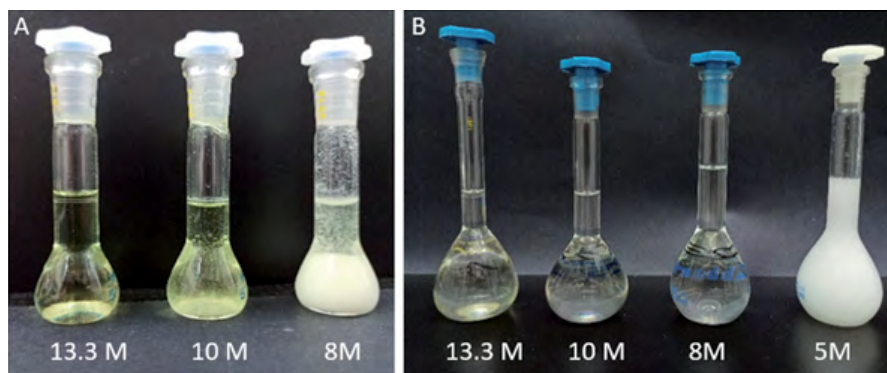
3. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

3.1. Tinten formulazioak

Aurretik azaldutako moduan, lan honen helburua 3D inprimaketarako tinta berriak garatzea zen. Horretarako, oinarritzat polimero eta oligomero akrilikoen nahastea den erretxina komertzial bat hartu zen (SC-801 Clear).

Beraz, hori dela eta, azido akriliko monomero bezala erabili zen. Helburua ahalik eta kontzentrazioarik txikiena eta ur kopuru handieneko formulazioa erabiltzea zen, toxikotasuna murrizteko eta biodegradagarritasuna sustatzeko, nahiz eta horrek argiaren difusioa mugatu. Beraz, efektu hau aztertu zen azido akriliko kontzentrazio desberdinak erabiliz, hain zuzen ere, 13.3, 10, 8, 5 eta 3 M.

Gogorketa hobetzeko eta gurutzamendu-maila altuagoak lortzeko, PEGDA erretikulazio-agente moduan erabiltzea proposatu zen. Honek propietate mekanikoetan zeukan eragina aztertzeko, PEGDA/AA 0.0109 eta 0.0003 erabili ziren.



6. irudia. Fotohastarazleen disolbagarritasuna azido akrilikoan (A) BAPO eta (B) TPO izanda.

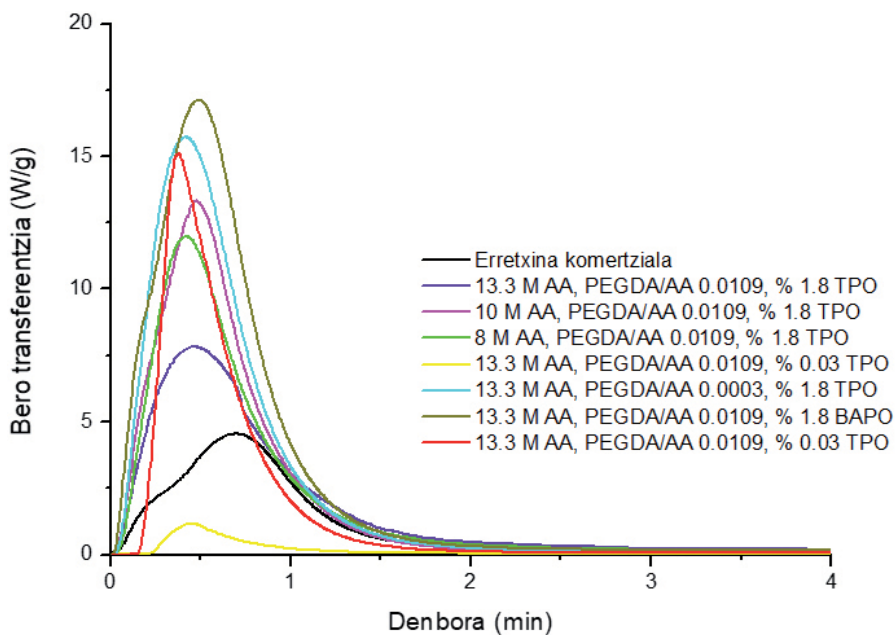
Horrez gain, *in situ* polimerizazioa lortzeko bi fotohastarazle desberdin erabili ziren. Kasu honetan, Daehoon *et al.*-ek erabilitako fotohastarazleaz gain (BAPO), beste bat ere proposatu zen: TPOa. Hasteko, haiek erabilitako kantitate berarekin (% 1.8) probatu zen, eta gero, azido akriliko

3 M-eko disoluzioarekin haren ehuneko optimizatu zen, erabil zitekeen ftohastarazle ehuneko minimora arte jaitsiz. Ftohastarazle hauen disolbagarritasunak uretan oso baxuak direnez, azido akriliko kontzentrazio altua zuten disoluzioetan disolbatzen ziren bakarrik. Konkrétuki, 13.3 eta 10 M AA-ko disoluzioetan BAPOren kasuan (6A. irudia) eta 13.3, 10, eta 8 M AA-koetan TPOren kasuan (6B. irudia). Hori dela eta, uretan disolbagarriak diren TPO nanopartikula komertzialak erabili ziren ftohastarazlea disolbatzen ez zen disoluzioetan; hots, azido akriliko kontzentrazioa 5 eta 3 M zen disoluzioetan.

3.2. Tinten fotopolimerizazioen azterketa

Tinten fotopolimerizazioa foto-DSC bitartez aztertu zen (2.3.1. atala), eta zenbait aldagai aztertu ziren, hala nola ontze-denbora, monomero kontzentrazioa eta ftohastarazle mota eta kontzentrazioa.

Hasteko, ontze-denbora aztertzeko, inprimatuko ziren formulazioen fotokalorimetriak egin ziren (7. irudia).

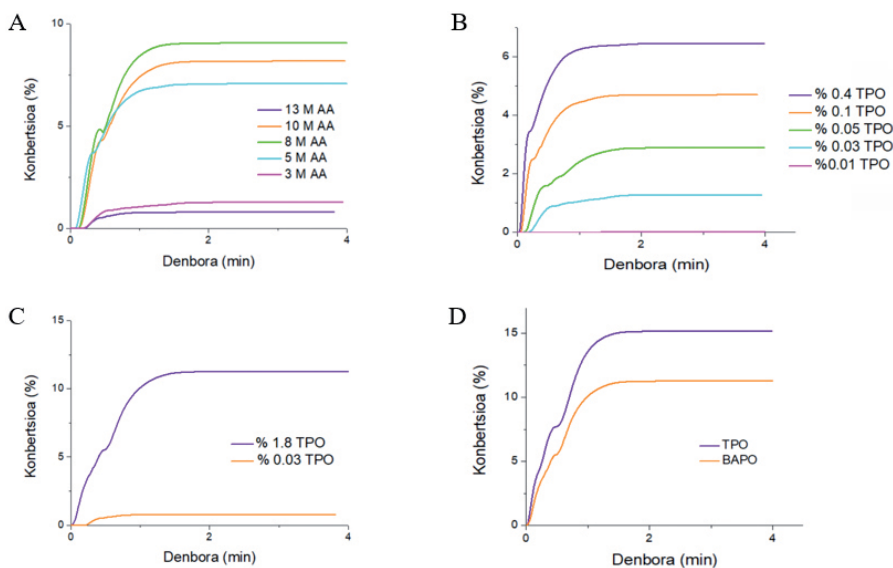


7. irudia. Fotokalorimetriaren bitartez neurtutako tinten polimerizazioaren bero transferentzia.

7. irudiari begiratu, ikus daiteke kasu guztietan erreakzioa exotermikoa dela, eta maximo bat duten kurbak direla. Maximo hori gogorketa ma-

ximoari dagokio, eta ontze-denbora zehaztuko du; hau da, 3D inprimaketan geruzen artean behar den esposizio denbora. Kasu guztietan ontze-denbora minutu bat baino gutxiagokoa da, eta hortaz, sintetizatutako formulazio guztiak 3D inprimaketarako tinta moduan aproposak direla ondoriozta daiteke. Gainera, azido akrilikoko formulazioak erretxina komertzialarekin alderatuz, esan daiteke azido akrilikokoak exotermikoagoak direla.

Jarraian, monomero eta ftohastarazleen eragina aztertzeko fotokalorimetria desberdinak egin ziren, eta formulazio bakoitzaren bihurtze-maila determinatu zen 2.3.1. atalean azaldutako moduan. Monomeroaren kasuan, PEGDA/AA 0.0109 eta % 0.03 TPO zuten disoluzioak erabili ziren, eta emaitzak 8A. irudian ikus daitezke. Ftohastarazlea aztertzeko, PEGDA/AA 0.0109 izanik kasu guztietan, azido akriliko kontzentrazioa 3 M izan zen 8B. irudiaren kasuan eta 13.3 M 8C. irudiaren kasuan. Azkenik, erabilitako bi ftohastarazleen arteko konparaketa egiteko, 13.3 M AA, PEGDA/AA 0.0109 eta % 1.8 ftohastarazleko formulazioak erabili ziren, bakoitza ftohastarazle desberdin batekin (8D. irudia).



8. irudia. Formulazio desberdinen konbertsioak (A) azido akriliko kontzentrazioaren eragina, (B) eta (C) 3 M eta 13.3 M AA izanda, hurrenez hurren, ftohastarazle kontzentrazioaren eragina eta (D) ftohastarazleen arteko konparaketa izanik.

8A. irudia behatuz, esan daiteke konbertsioa monomero kontzentrazioarekin handitzen dela monomero kontzentrazio batera heldu arte; kasu honetan 10 M AA. Hortik aurrera, konbertsioak jaisten hasten dira, eta mo-

numero kontzentrazioa altuagoa izan ahala, bihurtze-maila baxuagoa da. Horren arrazoia gehiegizko monomeroak eragindako monomero-transfereztzia izan daiteke. Izan ere, erradikal askeen bidezko polimerizazioan, espero diren erreakzioez gain, beste batzuk ere gertatzeko aukera dago. Erreakzio hauen artean kate-transferentziako erreakzioak daude; hots, erradikal polimerikoak espezie kimiko batekin erreakzionatzen du bere hazkundea amaitzeko. Baina, amaiera-erreakzioan ez bezala, non erradikalak galtzen diren, kasu honetan erradikal aske bat sortzen da, kate polimeriko berri bat has dezakeena. Erradikal polimeriko batek honako espezie kimiko hauekin erreakziona dezake: monomeroa, ftohastarazlea, polimeroa eta disolbatzailea. Monomero-transfereztziaren eskema zinetikoa hurrengo ekuazioaren bidez (5. ekuazioa) deskriba daiteke [18].



8B. eta 8C. irudian ikus daitekeenez, espero zen bezala, ftohastarazlearen kontzentrazioa zenbat eta handiagoa izan, konbertsio-maila ere hainbat eta / orduan eta altuagoa da, aktibatutako monomeroen kontzentrazioa altuagoa baita.

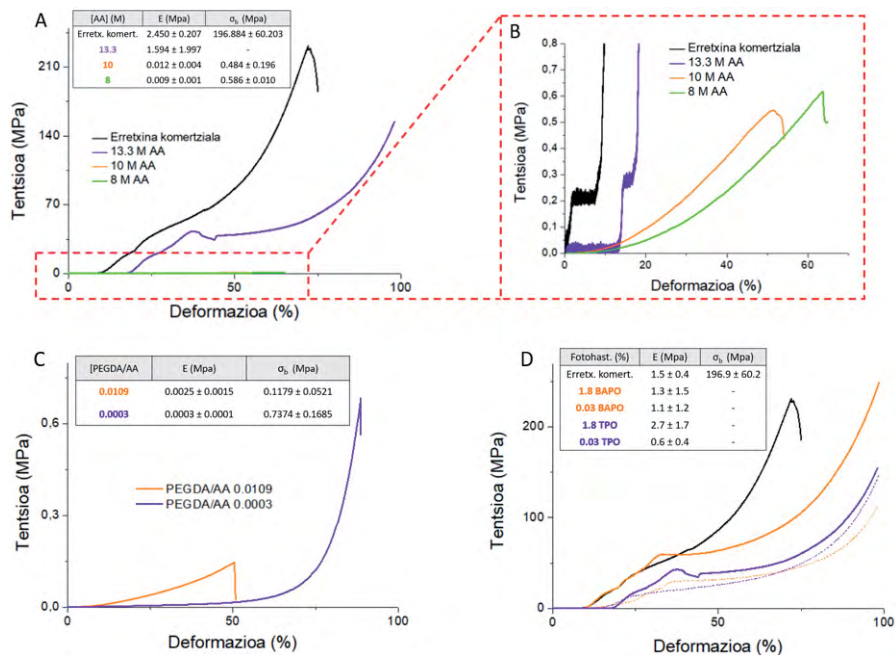
8D. irudiari erreparaturaz, ez dago desberdintasun nabarmenik ftohastarazlearen artean. Beraz, biak egokiak direla ondoriozta daiteke. Dena den, TPOren konbertsioa apur bat altuagoa denez, BAPO baino hobea dela esan daiteke.

3.3. Fotopolimerizatutako materialen propietate mekanikoak

Polimero gurutzatuen propietate mekanikoak aztertzeko, konpresio probak? burutu ziren. Hasteko, monomero kontzentrazioa aztertzeko, PEGDA/AA 0.0109 eta % 1.8 TPO zituzten hiru disoluzioak erabili ziren, azido akriliko kontzentrazioa 13.3, 10 eta 8 M izanik. Lortutako tentsio-deformazio diagramak 9A. irudian ikus daitezke. Erretikulazio-agenteari dagokionez, parametro honen eragina aztertzeko 3M azido akriliko eta % 0.03 TPO zituzten bi disoluzioak aukeratu ziren, PEGDA/AA 0.0109 eta 0.0003 izanik (9C. irudia). Azkenik, ftohastarazlea aztertzeko, monomero eta gurutzatzaile kantitatea berdin mantenduz kasu guztietan, 13.3 M AA eta PEGDA/AA 0.0109 hurrenez hurren, % 1.8 eta 0.03 ftohastarazleko formulazioen konpresio probak? burutu ziren (9D. irudia).

9A. irudiari erreparaturaz esan daiteke erretxina komertzialak zurruntasun handiena aurkezten duela, 2.5 ± 0.2 MPa-ko Young-en modulua izanik eta 196 ± 60 MPa-ko apurketarako tentsioa duelarik. Proposatutako formulazioetatik, hari gehien hurbiltzen zaiona 13.3 M azido akrilikoko tinta da, Young-en modulua 1.6 ± 2.0 MPa izanik, baina lortutako materiala deformagarriagoa da apurtzen ez zelako. Horren arrazoia gehitutako gurutzatzaile elastikoa (PEGDA) da. 9B. irudia behatuz esan daiteke azido

akriliko kontzentrazio gutxiagoko formulazioek ere joera berari jarraitzen diotela, baina beste eskala batean. Hau da, monomero kontzentrazioa txikiagoa izan ahala, materiala deformagarriagoa da, nahiz eta Young-en moduluak antzekoak izan; 0.012 ± 0.0004 MPa 10 M azido akriliko duen formulaziorako eta 0.009 ± 0.001 MPa 8M azido akrilikorako.



9. irudia. Konpresioiko tentsio-deformazio progak (A) erretxina komertziala eta azido akriliko molartasan desberdineko formulazioak (B) %0-70 deformazio tartearen handipena (C) gurutzatzaile proportzio desberdineko formulazioak eta (D) ftohastarazle mota eta kantitate desberdineko formulazioak izanda.

9C. iruditik ondoriozta daiteke propietate mekanikoak gurutzatzailearen menpe daudela. Izan ere, PEGDA kantitatea txikiagoa denean (lerro morea), erretikulazio-maila txikiagoa izango da eta, beraz, polimeroaren katek konprimatzeko ahalmen handiagoa izango dute materiala elastikoa delako; hots, Young-en modulu txikiagoa eta deformazio handiagoa duelako.

9D. irudian ikusten den bezala, propietate mekanikoak ez daude ez ftohastarazle motaren ez haren kontzentrazioaren menpe. Izan ere, aztertutako bi motak zein bi ehunekoez eraginkortasun bera dute fotopolimerizazioaren hasiera-pausoan, monomero kontzentrazioa berdina den bitartean.

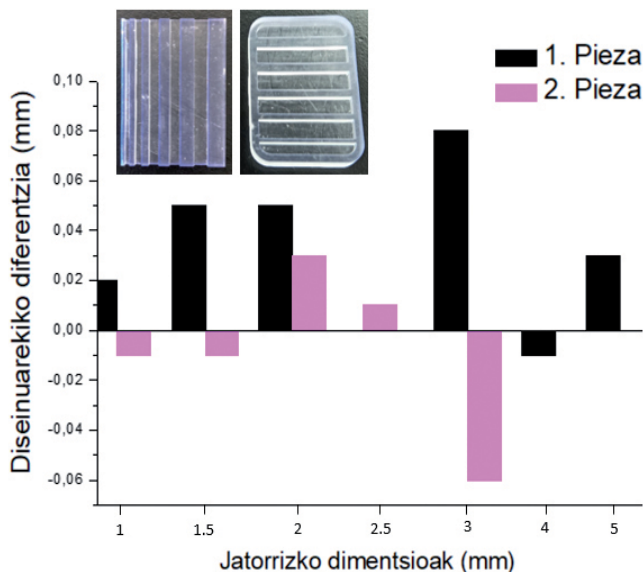
3.4. 3D inprimaketa

Atal honetan Phrozen Sonic Mini 3D inprimagailua erabiliz inprimatutako pieza guztien inprimaketa eta karakterizazioa azalduko da, bai erretxina komertzialarekin bai prestatutako azido akrilikoko disoluzioekin.

3D inprimagailuaren fluoroetileno-propileno (FEP) filmaren zerbitzuko tenperatura maximoa 204 °C denez [19], garrantzia handikoa zen disoluzioek gogortzean lor zezaketen tenperatura maximoa jakitea. Horregatik, 2.3.3. atalean azaldutako prozedurari jarraituz, tinta bakoitzaren tenperatura maximoa gogortzean neurtu zen.

2.4. atalean azaldutako moduan, tinta komertziala eta prestatutako azido akrilikozko zenbait disoluzio 3D inprimaketarako tinta moduan erabili ziren, monomero, gurutzatzaile eta ftohastarazlearen eragina aztertzeko. Tinta bakoitzaren inprimaketa-kalitatea determinatzeko asmoz, lodiera desberdineko hormak zituzten bi kontrol-piezak inprimatu ziren.

Erretxina komertzialaren kasuan, pieza guztiak 25 s-ko esposizio denborarekin inprimatu ziren. 10. irudian ikusten den bezala, erretxina komertzialarekin inprimatutako piezen zehaztasuna egokia izan zen eta garatutako tinten inprimaketaren kalitaterako erreferentzia bezala erabili zen. Izan ere, jatorrizko dimentsioekiko izandako diferentzia oso txikia da, diferentziarik handiena 0.06 mm izanik.



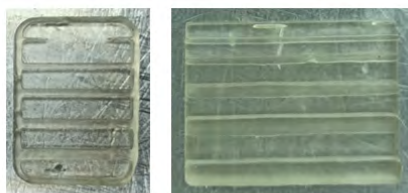
10. irudia. Erretxina komertzialarekin inprimatutako bi piezen analisi dimentsionala.

Prestatutako tinte dagokienez, hasteko, geruzen arteko esposizio denbora optimizatu zen. Hau 13.3 M AA, PEGDA/AA 0.0109 eta % 1.8 TPO zuen formulazioarekin burutu zen, pieza berdinak esposizio denbora desberdinekin inprimatuz (11. irudia).

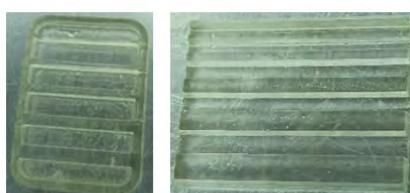
Behe-geruzaren esposizio denbora: 160 s
Gainerako geruzen esposizio denbora: 150 s



Behe-geruzaren esposizio denbora: 110 s
Gainerako geruzen esposizio denbora: 100 s



Behe-geruzaren esposizio denbora: 20 s
Gainerako geruzen esposizio denbora: 25 s



Behe-geruzaren esposizio denbora: 25 s
Gainerako geruzen esposizio denbora: 25 s

11. irudia. Geruzen arteko esposizio denboraren optimizazioa.

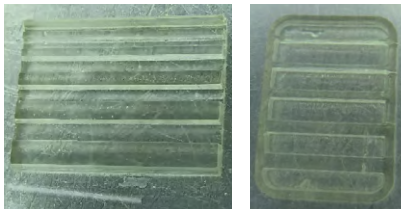
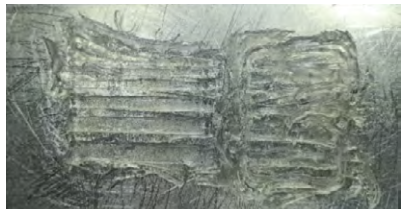

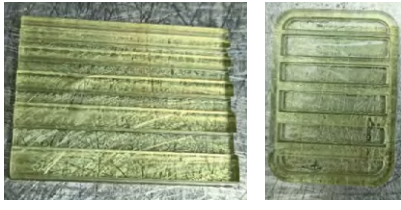
11. irudian ikus daiteke geruzen arteko esposizio denborak eragin handia duela inprimatzerako orduan. Denbora gehiegi jarriz gero, argiaren difusioa gertatuko da eta marrazkiaren alboko zonaldea ere gogortuko da. Aldiz, denbora gutxiegi jarriz gero, zehaztasun handiagoko zatiak ez dira inprimatzen. Hala ere, formulazio bakoitzerako esposizio denbora optimo bat dago, eta horregatik, parametro hau tinta bakoitzerako optimizatu behar da.

Bestalde, monomeroaren kontzentrazioa (13.3, 10 eta 8 M) optimizatu zen gurutzatzaile eta ftohastarazle kantitateak konstante mantenduz, PEGDA/AA 0.0109 eta % 1.8 TPO, hurrenez hurren. Gainera, kasu bakoitzean geruza bakoitzerako beharrezkoa zen esposizio denbora ere optimizatu zen.

PEGDAren kantitatearen eragina ere aztertu zen 13.3 M AA eta % 1.8 TPO zituzten bi disoluzioekin, PEGDA/AA 0.0109 eta 0.0003 izanik. Ftohastarazlearen ehunekoaren eragina aztertzeko, 13.3 M azido akriliko, PEGDA/AA 0.0109 eta % 0.03 TPO zuen disoluzioarekin inprimatu zen.

Azkenik, ftohastarazleen arteko konparaketa egiteko, BAPOrekin ere inprimatu zen. 13.3 M AA, PEGDA/AA 0.0109 eta % 1.8 BAPOko formulazioarekin. Lortutako pieza guztien argazkiak 3. taulan ikus daitezke.

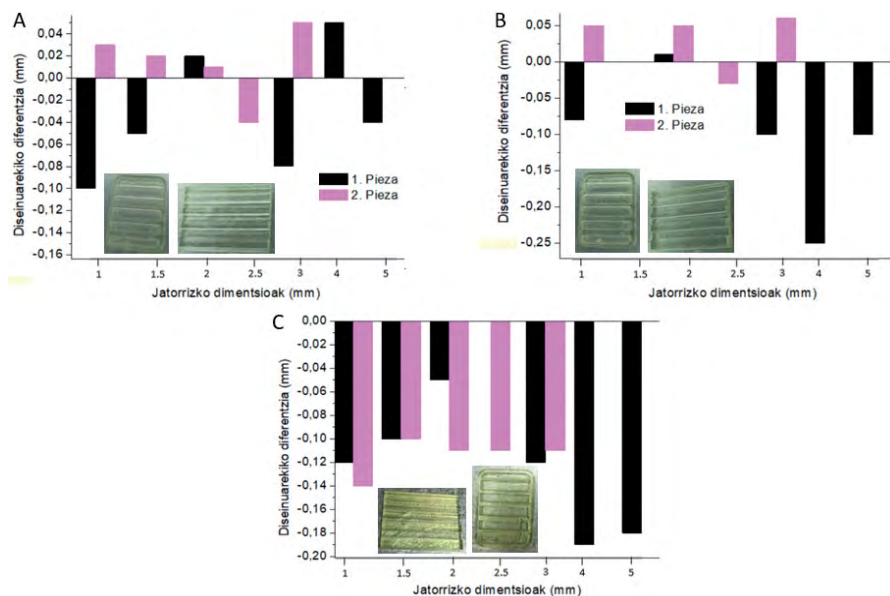
3. taula. Garatutako tinten 3D-inprimaketa.

AA (M)	PEGDA (baliok.)	Fotohast. (%)	T _{max} (°C)	3D inprimaketa
13.3	0.0109	1.8 TPO	199.6 ± 2.2	
10			157.0 ± 3.8	
8			123.4 ± 3.3	
13.3			0.0003	143.5 ± 6.6
	0.0109	0.03 TPO	—	X
		1.8 BAPO	178.2 ± 2.3	
	0.03 BAPO	—	X	

3. taulako irudietatik ondoriozta daiteke 3D inprimaketa monomero eta ftohostarazlearen kontzentrazioaren menpe dagoela, baina gurutzatzailearen eragina ez dela nabarmena. Pieza eraikuntza-plataforman itsastea garrantzitsua dela beha daiteke; egia esan, 13.3 M AAekin itsaspen perfektua lortzen da, baina gainerako formulazioetan, azido akriliko kontzentrazioa txikitzen den heinean, diluituagoak direnez, eraikuntza plataformarekiko itsaspena ere murrizten da, inprimaketaren kalitatea gutxituz. Beraz, polimero hidrofilikoa izanda, monomero kontzentrazioa jaitsi ahala (uraren edukia handiagoa) inprimatzen den heinean, puzkea gero eta ageriagoa da erretikulazio-maila baxuagoa delako, inprimaketaren dimentsioak aldatuz eta geruzak mugituz inprimaketa prozesuan zehar.

Ftohostarazleari dagokionez, haren ehunekoa altua denean bakarrik inprima daiteke. Izan ere, ftohostarazle ehunekoa baxuegia bada, polimerizazioa hasteko eraginkorra ez dela behatu da. Erabilitako bi ftohostarazleen arteko konparaketa eginez, 3. taulako argazkietan ikus daiteke piezen kalitatea berdina dela bi kasuetan, bi ftohostarazleak 3D inprimaketarako proposak izanik.

Inprimaketaren kalitatearen azterketa kuantitatiboa egiteko, ondo inprimatutako piezen hormak neurtu ziren eta jatorrizko dimentsioekiko konparaketa egin zen (12. irudia).



12. irudia. Formulazio akrilikoekin inprimatutako piezen analisi dimentsionala (A) 13.3 M AA, PEGDA/AA 0.0109 eta % 1.8 TPO (B) 13.3 M AA, PEGDA/AA 0.0003 eta % 1.8 TPO eta (C) 13.3 M AA, PEGDA/AA 0.0109 eta % 1.8 BAPO izanik.

12. irudia ikusita, 13.3 M AA disoluzioekin inprimatutako pieza guztien kalitatea egokia izan dela esan daiteke, jatorrizko dimentsioekiko duten desberdintasuna oso handia ez delako eta tinta komertzialaren antzekoa delako. Beraz, ondoriozta daiteke azido akriliko formulazio horiek 3D inprimaketarako aproposak direla. Hala ere, bi ftohastarazleen arteko konparaketa eginez, 12. irudian beha daiteke TPO ftohastarazlearekin lortutako emaitzak apur bat hobekak direla.

4. ONDORIOAK

Lan honetan, UM arigiaren bidez ontzen duten zenbait formulazio desberdin garatu dira 3D inprimaketarako akrilato-erretxina komertzial batean oinarrituz, eta monomero, gurutzatzaile eta ftohastarazle kontzentrazioen eragina aztertu da.

Egindako optimizazioetatik ondorioztatu da 3D inprimaketa monomero eta ftohastarazle kantitateen menpe dagoela, baina ez, aldiz, gurutzatzailearen menpe, zeinak propietate mekanikoetan eragiten duen barrik. Emaitzarik onenak 13.3 M azido akriliko formulazioekin aurkitu dira, gainontzekoetan erretxinaren puzketak inprimaketaren kalitatea murrizten baitu. Ftohastarazleari dagokionez, ez da erabilitako bi ftohastarazle moten artean desberdintasunik behatu, baina honen kontzentrazioak badu inprimaketan eragina. Aztertutakoaren arabera, % 0.03 ftohastarazlekin ez da fotopolimerizazioa suertatzen, baina ehunekoa % 1.8raino handituz, aldiz, piezak modu egokian inprimatzen dira. Horrez gain, optimizatutako beste parametro garrantzitsu bat geruzen arteko esposizio denbora da. Erretxina denbora gehiegi emanaz argiaren dispersioa gertatzen da eta diseinatu den piezaren kanalak gehiegiz ontzen dira emaitza ez egokia lortuz.

ESKER ONAK

Egileek sostengu ekonomikoa eskertzen dute (IT1756-22 eta ELKARTEK: KK-2021/00040, KK-2021/00025).

BIBLIOGRAFIA

- [1] MELCHELS, F. P. W.; FEIJEN, J.; GRIJPM, D. W. 2010. «A Review on Stereolithography and Its Applications in Biomedical Engineering». *Biomaterials*, **31** (24), 6121-6130.
- [2] ATALA, A. 2020. «Introduction: 3D Printing for Biomaterials». *Chem. Rev.*, **120** (19), 10545-10546.

- [3] MENDES-FELIPE, C.; BARBOSA, J. C.; GONÇALVES, S.; PEREIRA, N.; COSTA, C. M.; VILAS-VILELA, J. L.; LANCEROS-MENDEZ, S. 2020. «High Dielectric Constant UV Curable Polyurethane Acrylate/Indium Tin Oxide Composites for Capacitive Sensing». *Compos. Sci. Technol.*, **199**.
- [4] DERAKHSHANFAR, S.; MBELECK, R.; XU, K.; ZHANG, X.; ZHONG, W.; XING, M. 2018. «3D Bioprinting for Biomedical Devices and Tissue Engineering: A Review of Recent Trends and Advances». *Bioact. Mater.*, **3** (2), 144-156.
- [5] SOTOV, A.; KANTYUKOV, A.; POPOVICH, A.; SUFIAROV, V. 2021. «LCD-SLA 3D Printing of BaTiO₃ Piezoelectric Ceramics». *Ceram. Int.*, **47** (21), 30358-30366.
- [6] SALEH, E.; WOOLLIAMS, P.; CLARKE, B.; GREGORY, A.; GREEDY, S.; SMARTT, C.; WILDMAN, R.; ASHCROFT, I.; HAGUE, R.; DICKENS, P.; TUCK, C. 2017. «3D Inkjet-Printed UV-Curable Inks for Multi-Functional Electromagnetic Applications». *Addit. Manuf.*, **13**, 143-148.
- [7] A. ENDRUWEIT, M. S. JOHNSON, A. C. L. 2008. «Curing of Composite Components by Ultraviolet Radiation: A Review». *Polym. Polym. Compos.*, **16** (2), 101-113.
- [8] ZAHOUILY, K.; DECKER, C. 2007. «High-Performance UV-Cured Composite and Nanocomposite Materials». *JEC Compos. Mag.*, **44** (32), 75-79.
- [9] SMEDS, K. A.; GRINSTAFF, M. W. 2000. «Photocrosslinkable Polysaccharides for in Situ Hydrogel Formation».
- [10] PAN, J.; DENG, J.; YU, L.; WANG, Y.; ZHANG, W.; HAN, X.; CAMARGO, P. H. C.; WANG, J.; LIU, Y. 2020. «Investigating the Repair of Alveolar Bone Defects by Gelatin Methacrylate Hydrogels-Encapsulated Human Periodontal Ligament Stem Cells». *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **31** (1).
- [11] MONTEIRO, N.; THRIVIKRAMAN, G.; ATHIRASALA, A.; TAHAYERI, A.; FRANÇA, C. M.; FERRACANE, J. L.; BERTASSONI, L. E. 2018. «Photopolymerization of Cell-Laden Gelatin Methacryloyl Hydrogels Using a Dental Curing Light for Regenerative Dentistry». *Dent. Mater.*, **34** (3), 389-399.
- [12] CELERINO, I. 2010. «Influence of the Photoinitiator System and Light Photoactivation Units on the Degree of Conversion of Dental Composites». **24** (4), 475-481.
- [13] CHIU, C. C. 2010. «Liquid Bis-Acylphosphine Oxide (BAPO) Photoinitiators».
- [14] BAGHERI, A.; JIN, J. 2019. «Photopolymerization in 3D Printing».
- [15] HAN, D.; FARINO, C.; YANG, C.; SCOTT, T.; BROWE, D.; CHOI, W.; FREEMAN, J. W.; LEE, H. 2018. «Soft Robotic Manipulation and Locomotion with a 3D Printed Electroactive Hydrogel». *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10** (21), 17512-17518.
- [16] LLORENTE, O.; FERNÁNDEZ-BERRIDI, M. J.; GONZÁLEZ, A.; IRUSTA, L. 2016. «Study of the Crosslinking Process of Waterborne UV Curable Polyurethane Acrylates». *Prog. Org. Coatings*, **99**, 437-442.
- [17] ANGIOLINI, L.; CARETTI, D.; ROSSETTI, S.; SALATELLI, E.; SCOPONI, M. 2005. «Radical Polymeric Photoinitiators Bearing Side-Chain Camphorquinone

- Moieties Linked to the Main Chain through a Flexible Spacer». *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **43** (23), 5879-5888.
- [18] O'BRIEN, J. L.; GORNICK, F. 1955. «Chain Transfer in the Polymerization of Methyl Methacrylate. I. Transfer with Monomer and Thiols. The Mechanism of the Termination Reaction at 60°1». *J. Am. Chem. Soc.*, **77** (18), 4757-4763.
- [19] LIU, F.; GRAINGER, D. W. 2013. *Fluorinated Biomaterials*, Elsevier.