

Aleksandra SŁUŻAŁEK<sup>1</sup>, Artur FUJARSKI<sup>1</sup>, Beata ROZWADOWSKA<sup>2</sup>, Klaudia KUBIK<sup>1</sup>, Andrzej SWINAREW<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Uniwersytet Śląski, Instytut Nauki o Materiałach, ul. 75 Pułku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów.

<sup>2</sup>Zakład Badań Strukturalnych Skóry, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej w Sosnowcu, Uniwersytet Medyczny w Katowicach, ul. Kasztanowa 3, 41-200 Sosnowiec.

## Nowoczesne materiały do szybkiego prototypowania

**Streszczenie:** Niektóre spośród projektów naukowych wymagają nieszablonowego podejścia do problemu oraz nietypowego sprzętu laboratoryjnego. Stworzenie nowych prototypowych urządzeń coraz częściej staje się warunkiem koniecznym dla przeprowadzenia badań. Dzięki szybkiemu rozwojowi technologii projektowania i druku 3D możliwe jest rozbudowanie zaplecza technologicznego placówek badawczych. Podczas prac skupiono się na skonstruowaniu komory ciśnieniowej, która ma wiele zastosowań. Wspomniana komora (Rys. 1) została zaprojektowana przy pomocy oprogramowania CAD Autodesk Inventor Professional 2015. Komora składa się jedynie z kilku elementów, co ułatwia jej późniejsze złożenie przy pomocy prostych powszechnie dostępnych narzędzi. Komora ciśnieniowa jest zbudowana z poliwęglanu zmodyfikowanego różnymi dodatkami zmieniającymi właściwości filamentu. Jedną z możliwych modyfikacji jest dodatek nanokrzemionki, który posiada właściwości antybakteryjne. Umożliwia to wykonanie komory próżniowej wykorzystywanej np.: do sterylizacji narzędzi chirurgicznych. Wszystkie próbki użyte w tym projekcie przeszły testy szczelności wykonane metodą PALS (z ang. Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy).

**Słowa kluczowe:** druk 3D, poliwęglan, nanokrzemionka

### MODERN MATERIALS FOR RAPID PROTOTYPING.

**Abstract:** Some of the scientific projects require outside the box approach to the problem and non-standard laboratory equipment. Creating a new prototype devices are increasingly becoming a prerequisite to conduct the research. Thanks to the rapid development of technology, design and 3D printing, make it possible to develop the technological facilities of research institutes. During the studies the main focus was on building the pressure chamber, which has various applications. Mentioned pressure chamber (Figure 1) was designed by the use of Autodesk Inventor Professional 2015 CAD software. The chamber consists of only few elements which facilitates the future assembling by using simple and commonly available tools. The pressure chamber is made of polycarbonate modified by various additives which change properties of filament. One of the possible modifications is nanosilicon additive which have antibacterial properties. It allows to use vacuum chamber for sterilization e.g. surgical instruments. All samples used in this project passed the tightness test associated with Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS).

**Keywords:** 3D printing, polycarbonate, nanosilica

### 1. WSTĘP

Druk 3D w technologii FDM (z ang. *Fused Deposition Modeling*) jest powszechnie stosowany na świecie w wielu dziedzinach życia i przemysłu. Między innymi w medycynie – druk organów z komórek własnych pacjenta, w przemyśle motoryzacyjnym – wydruk części do budowy pojazdów, czy elementów silnika

rakietowego stworzonych za pomocą druku 3D. Ponadto, możliwy jest także druk protez. W ostatnich latach zostało opracowanych wiele metod poprawiających wytrzymałość mechaniczną wydrukowanych elementów. Wpływają na nią przede wszystkim odpowiedni dobór materiałów oraz parametrów druku. [1]

Oprogramowanie Autodesk Inventor Professional 2015, przy użyciu którego powstał projekt

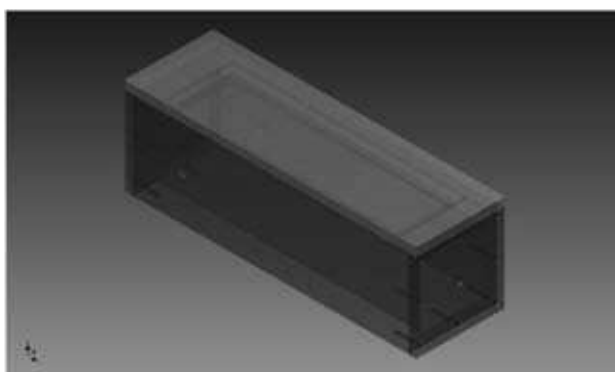
komory 3D, to zintegrowany pakiet mechaniczny komputerowego wspomaganie inżynierii oprogramowania. Umożliwia on jednoczesne stworzenie danego modelu oraz analizę naprężeń mechanicznych (moduł obliczeniowy MES). Moduł ten daje możliwość prowadzenia obliczeń wytrzymałościowych z zastosowaniem metody elementów skończonych. [9]

Prezentowana komora ciśnieniowa będzie używana jako sterylizator dla np.: narzędzi chirurgicznych. Dlatego niezwykle ważnym jest aby posiadała właściwości antybakteryjne. W celu określenia odpowiedniego materiału do budowy komory zostało przeprowadzonych kilkatestów. Metoda PALS – Spektroskopia czasów życia pozytonów okazała się niezwykle użytecz-

na przy badaniu stopnia zdefektowania materiałów. To bardzo istotny czynnik, ponieważ komora musi być hermetyczna. Właściwości antybakteryjne zbadano stosując pomiar aktywności przeciw bakteryjnej na wydrukowanych powierzchniach. Zbadano również indeks zażółcenia (z ang. Yellownes Index) próbek po starzeniu światłem UV.

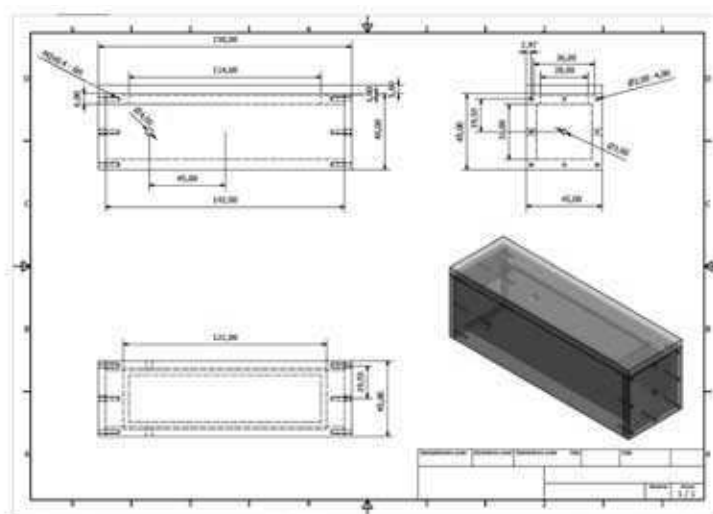
## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Celem prowadzonych badań było zaprojektowanie i stworzenie łatwej do wykonania, za pomocą metody druku przestrzennego, komory ciśnieniowej z użyciem specjalnie zmodyfikowanych materiałów.



Rys. 1 Komora ciśnieniowa (projekt 3D).

Fig. 1 Pressure chamber (3D project).



Rys. 2 Komora ciśnieniowa (projekt 2D).

Fig. 2 Pressure chamber (2D project).

W projekcie zostało wykorzystanych kilka narzędzi. Najważniejszym był program do projektowania wspomaganego komputerowo (CAD). Model 3D komory ciśnieniowej (Rys. 1) wraz z rysunkiem technicznym (Rys. 2) został wykonany przy użyciu oprogramowania Autodesk Inventor – Inventor Professional 2015.

Po wykonaniu projektowy drukowano rzeczywisty model komory za pomocą oprogramowania Slic3r oraz Repetier-Host. Pierwszy program zredukował cały model 3D do warstw, natomiast drugi umożliwił sterowanie drukarką 3D. [2]

Komora ciśnieniowa składa się z kilku części, części te można łatwo połączyć ze sobą za pomocą prostych narzędzi, budowa taka umożliwi jej bezproblemowe czyszczenie. Wieko komory nie jest połączone z podstawą

za pomocą śrub czy innych narzędzi, gdyż podciśnienie w komorze spowoduje zassanie wieka powodując tym samym uszczelnienie komory. To wszystko prowadzi do uproszczenia procesu tworzenia urządzenia.

Komora ciśnieniowa (Rys. 3) została wykonana z poliwęglanu z różnymi dodatkami wpływającymi na właściwości materiału. Poliwęglan jest materiałem wysoce odpornym na czynniki mechaniczne, co jest zaletą w przypadku późniejszego użycia w komorze nadciśnienia i podciśnienia. Komora wykonana z poliwęglanu (PC) i poliuretanu (PU), których włókno charakteryzuje się przejrzystością umożliwia obserwację jej zawartości nie tylko przez pokrywę. Komora z dodatkiem srebra lub krzemu odznaczać się będzie właściwościami przeciwbakteryjnymi, co w tym przypadku było wysoce pożądane.



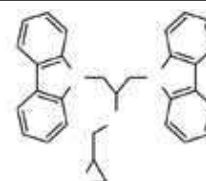
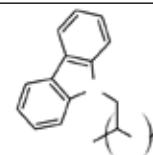
Rys. 3 Wydrukowany model komory ciśnieniowej.

Fig. 3 Printed model of pressure chamber.

Tab. 1 Charakterystyka próbek

Tab. 1 Characteristics of samples

Próbka	Charakterystyka
PC PEPK	Poliwęglan domieszkowany polimerem zawierającym jako grupy boczne pochodną karbazolu w ilości 300mg na 1000g PC
PC AS <sub>6</sub>	Poliwęglan domieszkowany monomerem będącym pochodną karbazolu 20mg na 1000g PC



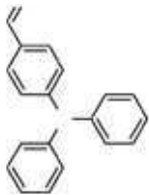
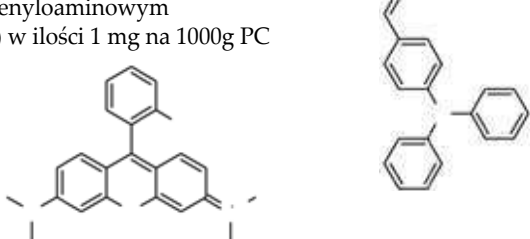
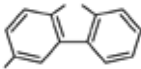
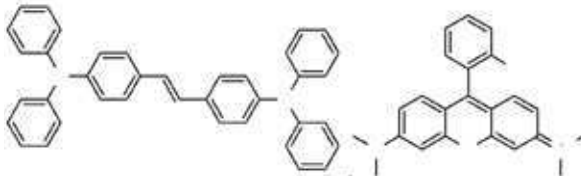
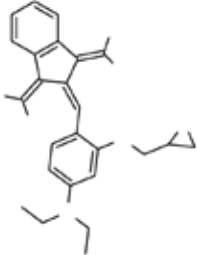
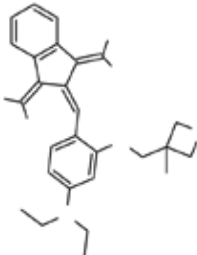
PC ANPH <sub>3</sub>	Poliwęglan domieszkowany aldehydem trifeniloaminowym w ilości 5mg na 1000g PC	
PC A NPH <sub>3</sub> RHO	Poliwęglan domieszkowany aldehydem trifeniloaminowym w ilości 5mg na 1000g PC oraz (rodaminą b) w ilości 1 mg na 1000g PC	
PC PO	Ślepa próba: dodatek polioliu celem sprawdzenia możliwości druku oraz właściwości smarnych otrzymanej struny 10 ml PO na 1000g PC	
PC BrCzbz	Poliwęglan domieszkowany 3-bromokarbazolem w ilości 25mg na 1000g PC	
PC 500 PU Ag	Poliwęglan modyfikowany nanosrebrem, sześcioramiennym poliuretanem oraz sześcioramiennym poliolem w proporcjach 0,05g : 25g : 10ml na 1000 g PC	
NPh <sub>3</sub> PH <sub>3</sub>	Poliwęglan domieszkowany sprzężoną pochodną trifeniloaminy w ilości 5mg na 1000g PC oraz rodaminą b w ilości 1 mg na 1000g PC ,	
PC Vz 661	Poliwęglan domieszkowany organicznym monomerem w ilości o dobrych właściwościach absorpcyjnych 0,1 mg na 1000g	
PC VZ 681	Poliwęglan domieszkowany organicznym monomerem w ilości o dobrych właściwościach absorpcyjnych 0,1 mg na 1000g	
PC Si	Poliwęglan modyfikowany nanokrzemionką oraz sześcioramiennym poliolem w proporcjach 0,25g : 10ml na 1000 g PC	

Table. 1 przedstawia spis materiałów (wraz z ich charakterystyką), testowanych pod kątem użycia w budowie komory ciśnieniowej (Rys. 1).

Badanie właściwości antybakteryjnych wybranego materiału zostało przeprowadzone z wykorzystaniem międzynarodowej normy ISO22196:2007(E) „Tworzywa sztuczne Pomiar aktywności przeciwbakteryjnej napowierzchniach z tworzyw sztucznych” (Tab. 2).

**Tab. 2 Wyniki badań mikrobiologicznych**

**Tab. 2 The Results of Microbiological Test**

Aktywność antybakteryjna	%
<i>Staphylococcus aureus</i>	81
<i>Escherichia coli</i>	25

Użyty tworzywem był Makrolon2.605 zmodyfikowany kompleksami nanokrzemionki (PC Si) zgodnie z procedurą patentową, która jest w toku zatwierdzania przez Urząd Patentowy o nazwie „Metoda przygotowania zmodyfikowanych poliestrów, w szczególności poliwęglanu o właściwościach antybakteryjnych do druku 3D”. W badaniu właściwości

antybakteryjnych wykorzystano szczepy referencyjne *Staphylococcus aureus* (ATCC25923) oraz *Escherichia coli* (ATCC25922). Neutralizator wybrano zgodnie z normą PNISO18593: 2005; PNISO14562: 2006. [7]

Próby szczelności przeprowadzono za pomocą metody PALS. Metoda ta, dostarcza informacji na temat wolnej objętości w polimerze na poziomie atomowym. Wolna przestrzeń w modelu jest związana z żywotnością o-Ps (stan związany elektronów i pozytonów) z między- i wewnątrz-cząsteczkowym obszarem, co pozwala na określenie wielkości tych miejsc. [3] Zmierzony czas życia pozytonów jest związany z gęstością elektronów w punkcie, w którym anihiluje. Ponadto, zmiany chemiczne, temperaturowe, ciśnienia lub innych parametrów mają wpływ na gęstość elektronów w danym miejscu i anihilację o-Ps. Czułość metody PALS, względem wolnych przestrzeni, które często determinują właściwości mechaniczne polimerów, sprawia, że ta metoda jest bardzo użytecznym narzędziem do charakteryzowania tych materiałów. [4]

**Tab. 3 Indeks żółżenia próbek**

**Tab. 3 Yellowness index of samples**

Próbka	Przed starzeniem światłem UV				Po starzeniu światłem UV			
	YI	L	a	b	YI	L	a	b
PC PEPK	1,69	84,19	+0,15	+0,73	10,64	85,22	+0,14	+5,12
PC AS <sub>6</sub>	0,10	82,32	+0,27	-0,06	8,08	83,38	+0,35	+3,68
PC ANPH <sub>3</sub>	1,72	73,76	+0,06	+0,70	10,77	75,77	+0,13	+4,69
PC ANPH <sub>3</sub> RHO	1,11	82,88	+0,21	+0,43	8,63	84,13	+0,42	+3,95
PC PO	0,59	81,40	+0,18	+0,20	8,38	82,92	+0,28	+3,84
PC BrCzb	-0,45	83,37	+0,27	-0,31	7,49	84,62	+0,29	+3,47
PC 500 PU Ag	10,78	75,31	+1,45	+4,12	18,15	76,94	+1,65	+7,55
NPH <sub>3</sub> PH <sub>5</sub>	4,34	72,23	+1,85	+1,05	11,03	72,12	+1,91	+3,86
PC Vz 661	-14,34	73,82	+4,34	-7,40	-6,33	74,99	+4,32	-4,30
PC VZ 681	-13,67	76,98	+3,78	-7,12	-5,44	78,09	+3,72	-3,80
PC Si	17,60	44,72	+0,47	+4,38	14,62	44,31	+0,41	+4,29

Kolejnym przeprowadzonym badaniem było badanie wskaźników zażółcenia materiałów. Próbki wydrukowano metodą druku przestrzennego, a każda z nich miała w swoim składzie różne dodatki. Do oznaczenia kolorów wykorzystano spektrofotometr SP 62 firmy X-Rite o geometrii 8/d.

Współrzędne  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  oznaczono z przestrzeni barw CIELab zgodnie z ISO 7724-2:2003 Farby i lakiery. Kolorymetria. Część 2: Pomiar barwy.

Indeks zażółcenia zgodny z ASTM E 313:2015 Standardowa Praktyka dla Obliczania indeksów zażółcenia i bieli otrzymanych przy pomocy zmierzonych współrzędnych kolorów. Wyniki przedstawiono w Tab. 3.

Kolor „idealnie biały” ma stuprocentowy współczynnik odbicia w całym spektrum widzialnym oraz posiada wartości kolorymetryczne  $L^* = 100.00$ ,  $a^* = 0.00$ ,  $b^* = 0.00$ . W przypadku elementu nie idealnie białego wartość  $L^*$  jest niższa, jego wymiar chromatyczny jest przesunięty do barwy od zielonej do magenty ( $a^*$ ), a barwy od niebieskiej do żółtej ( $b^*$ ). Indeks bieli determinuje idealną biel oraz zależy od przesunięcia barw w obszarze od niebieskiej do żółtej barwy ( $b^*$ ). YI jest głównie używany do oznaczania tej ilościowej zmiany przez podanie pojedynczej wartości.

### 3. WYNIKI

Ocena wpływu starzenia w naturalnych warunkach (poprzez kontrolę zmiany koloru), jest wymagana w badaniach produktów kolorowych takich jak materiały polimerowe. Przyspieszone starzenie laboratoryjne materiałów polimerowych jest przeznaczone do prognozowania zmian właściwości materiałów poddanych długoterminowym warunkom atmosferycznym.

Działanie procesów niszczących zależy od rodzaju polimeru, obecności zanieczyszczeń, dodatków oraz barwników w tym polimerze. [5]

Pogorszenie wyglądu jest oceniane przez zmianę koloru ( $\Delta E$ ), którą można obliczyć wykorzystując wzór (1). [8]

$$\Delta E = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2} \quad (1)$$

Tab. 4 Zmiany współrzędnych chromatycznych  
Tab. 4 Changes of chromatic coordinates

Próbka	$\Delta E$
PC PEPK	4,51
PC AS <sub>6</sub>	3,89
PC ANPH <sub>3</sub>	4,47
PC A NPH <sub>3</sub> RHO	3,74
PC PO	3,95
PC BrCzbz	3,98
PC 500 PU Ag	3,80
NPh <sub>3</sub> PH <sub>5</sub>	2,81
PC Vz 661	3,31
PC VZ 681	3,50
PC Si	0,42

Tab. 4 przedstawia zmiany współrzędnych chromatycznych  $a^*$ ,  $b^*$  i  $L^*$  poszczególnych próbek. Współczynnik  $\Delta E$  jest odwrotnie proporcjonalny do odporności próbki na działanie promieniowania UV. Zgodnie z otrzymanymi wynikami w zakresie zmian zachodzących na powierzchni materiału, najmniejszy spadek odporności w funkcji czasu cechuje materiał z krzemem. To dowodzi, że próbka PC Si jest najbardziej odporna na starzenie światłem UV.

Starzenie polimerów systematycznie prowadzi do trudnodwracalnych lub nieodwracalnych zmian właściwości i struktury, co w konsekwencji negatywnie wpływa na użyteczność tych produktów, a w szczególności na funkcjonalność, trwałość i niezawodność. [6] Wyniki zmiany indeksów zażółcenia są przedstawione w Tab. 5. Mniejsza różnica pomiędzy próbką przed i po starzeniu promieniami UV oznacza mniejsze zmiany koloru. Wyniki wyraźnie wskazują, że najlepsze parametry (najmniejszy spadek odporności w funkcji czasu) posiada próbka PC Si.

**Tab. 5 Zmiany indeksów żółżenia**  
**Tab. 5 Changes of yellowness index**

Próbka	YI	YI po starzeniu UV
PC PEPK	1,69	10,64
PC AS <sub>6</sub>	0,10	8,08
PC ANPH <sub>3</sub>	1,72	10,77
PC A NPH <sub>3</sub> RHO	1,11	8,63
PC PO	0,59	8,38
PC BrCbz	-0,45	7,49
PC 500 PU Ag	10,78	18,15
NPh <sub>3</sub> PH <sub>3</sub>	4,34	11,03
PC Vz 661	-14,34	-6,33
PC VZ 681	-13,67	-5,44
PC Si	17,60	14,62

Z uwagi na najlepsze wyniki uzyskane przez materiał Makrolon 2.605 zmodyfikowany kompleksami nanokrzemionki (PC Si), został on wybrany do budowy komory ciśnieniowej. Nie stwierdzono konieczności przeprowadzenia badań pod kątem właściwości antybakteryjnych dla pozostałych materiałów. Wyniki testów mikrobiologicznych (Tab. 2) jednoznacznie dowodzą, że materiał PC Si posiada właściwości antybakteryjne. Odznacza się on większą skutecznością przeciwbakteryjną dla szczepu *S. aureus* niż dla *E. coli*.

#### 4. WNIOSKI

Próbka PC Si jest najbardziej odporna na starzenie UV. Zmiana współrzędnych chromatycznych jest mniejsza niż 1, a różnica w kolorze jest niezauważalna. Ponadto, próbka ta ma najmniejszą zmianę YI. Wynika to z zastosowania odpowiednich modyfikacji w tym dodania nanokrzemionki, która posiada właściwości absorbujące promienie UV.

Nanokrzemionka, która została użyta do budowy komory ciśnieniowej wykazuje wyraźną aktywność przeciwbakteryjną, która może być bardzo użyteczna w zastosowaniach medycznych takich jak między innymi sterylizator dla narzędzi chirurgicznych.

Ze względu na wszystkie powyższe wyniki badań, materiał PC Si został wybrany jako tworzywo do budowy komory ciśnieniowej.

#### REFERENCJE

- Omar M., Syed M., Jahar B., Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects, "Advances in Manufacturing", 2015, 3, 42–53.
- Bakar N., Alhakari M., Boejang H. Analysis on fused deposition modelling performance, "Journal of Zhejiang University-SCIENCE A (Applied Physics & Engineering)", 2010, 11, 972–977.
- Dryzek J. Charakterystyki procesu anihilacji pozytonów w fazie skondensowanej, Wyd. 1, Kraków, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, 2005, ISBN 83-23-32029-2.
- Peng H., Vallery R., Liu M., Skalsey M., Gidley D. Depth-profiled positronium annihilation lifetime spectroscopy on porous film, "Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects", 300, 2007, 154–161.
- Brzozowska-Stanuch A., Rabiej S., Sarna E., Maślanka M.: Wpływ promieniowania UV na właściwości poliamidu PA6 – metody starzenia materiałów polimerowych, Polimery i kompozyty konstrukcyjne: praca zbiorowa (Red. G. Wróbel), Wydawnictwo Logos Press, Cieszyn, 2010, 48–57.
- Jachowicz T., Sikora R.: "Metody prognozowania zmian właściwości wytworów z tworzyw polimerowych", POLIMERY 2006, 51, nr 3.
- ISO 22196:2007, Plastics – Measurement of antibacterial activity on plastics surfaces.
- Thompson B., Schottland P., Zong K., Reynolds J., In Situ Colorimetric Analysis of Electrochromic Polymers and Devices, Chem. Mater., 2000, 12 (6), 1563–1571.
- R. Shih. Tools for Design Using AutoCAD 2015 and Autodesk Inventor 2015., SDC Publications, 2014. ISBN 1585038733

Publikację przyjęto do druku 20–11–15