

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПОСТОБРАБОТКИ ИЗДЕЛИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ 3D-ПЕЧАТИ

ЕЗЕРСКАЯ А.А., ПИВОВАР М.Л.

Витебский государственный ордена Дружбы народов медицинский университет, г. Витебск, Республика Беларусь

Вестник ВГМУ. – 2019. – Том 18, №2. – С. 96-101.

DETERMINING OPTIMAL CONDITIONS FOR THE POSTPROCESSING OF PRODUCTS OBTAINED BY 3D-PRINTING

EZERSKAYA A.A., PIVOVAR M.L.

Vitebsk State Order of Peoples' Friendship Medical University, Vitebsk, Republic of Belarus

Vestnik VGMU. 2019;18(2):96-101.

Резюме.

Цель – изучить влияние различных органических растворителей на изделия, полученные путем 3D-печати; определить оптимальные условия постобработки изделий.

Материал и методы. В исследовании были использованы изделия из полилактида и акрилонитрилбутадиенстирола. Органические растворители представлены различными классами органических соединений (предельные одноатомные спирты, простые эфиры, сложные эфиры, алкилгалогениды, насыщенные кетоны, насыщенные углеводороды, арены, нитрилы, амиды, гетероциклические соединения, сульфоксиды). Методом данного исследования являлось моделирование процесса постобработки изделий из разных пластиков, напечатанных по технологии FDM. Первым этапом являлось растворение детали путем погружения в органический растворитель. Второй этап эксперимента представлял собой растворение поверхностных слоев детали в парах органического растворителя.

Результаты. Изучено влияние более 20 органических растворителей на изделия из разных видов пластика, установлены наиболее подходящие растворители для постобработки деталей из полилактида – 1,2-дихлорэтан и хлороформ, определены время постобработки и качество получаемой детали. Для постобработки деталей из акрилонитрилбутадиенстирола наиболее приемлемыми являлись следующие органические растворители – метиленхлорид, хлороформ или ацетон. Определены время постобработки изделий и качество получаемой детали. Заключение. Проведен обзор применения 3D-печати в медицине и фармации, в статье обозначены наиболее перспективные направления использования 3D-печати. В результате экспериментальных работ были оптимизированы условия постобработки изделий, напечатанных с помощью 3D-принтера по технологии FDM. Установлены наиболее подходящие для вышеуказанных целей растворители: лучшими органическими растворителями для постобработки изделий из PLA являются 1,2-дихлорэтан и хлороформ, для постобработки изделий из ABS пластика – ацетон, метиленхлорид, хлороформ.

Ключевые слова: аддитивные технологии, PLA-пластик, ABS-пластик, органические растворители.

Abstract.

Objectives. To study the effect of various organic solvents on products obtained using 3D-printing; to determine the optimal conditions for postprocessing of these products.

Material and methods. In the study polylactide and acrylonitrile-butadiene-styrene products were used. Organic solvents were represented by various classes of organic compounds (saturated monohydric alcohols, ethers, esters, alkyl halides, saturated ketones, saturated hydrocarbons, arenes, nitriles, amides, heterocyclic compounds, sulfoxides). The method of this study was modelling of the postprocessing of 3D-parts from different plastics printed using FDM technology. At the first phase we dissolved the part by immersing it in an organic solvent. At the second phase we dissolved the surface layers of the part in vapors of an organic solvent.

Results. The effect of more than 20 organic solvents on products from different plastics was studied. The most suitable solvents for the postprocessing of parts from polylactide – 1,2-dichloroethane and chloroform were established. The time for the postprocessing of the products and the quality of the obtained part were determined. The organic solvents that were most acceptable for the postprocessing of components from acrylonitrile-butadiene-styrene included methylene chloride, chloroform and acetone.

Conclusions. The review of the use of 3D-printing in medicine and pharmacy has been done; the article indicates the most promising directions of the 3D-printing use. As a result of experimental work, a model of the postprocessing of products printed with a 3D-printer using FDM technology has been developed. The most suitable solvents for the above-mentioned purposes have been established.

Key words: additive technologies, PLA-plastic, ABS-plastic, organic solvents.

Аддитивные технологии (AM – Additive Manufacturing, AF – Additive Fabrication) – это технологии, позволяющие изготавливать изделия за счет послойного синтеза по цифровой 3D-модели [1]. В медицине аддитивные технологии наиболее широкое применение получили в стоматологии и хирургии (при протезировании, создании имплантов и создании полномасштабных моделей) [2, 3].

В настоящее время широко используются следующие технологии 3D-печати:

- технология послойного наплавления (англ. fused deposition modeling – FDM);
- лазерная стереолитография (англ. laser stereolithography – SLA);
- производство произвольных форм электронно-лучевой плавкой (англ. electron beam freeform fabrication – EBF);
- прямое лазерное спекание металлов (англ. direct metal laser sintering – DMLS);
- электронно-лучевая плавка (англ. electron-beam melting – EBM);
- выборочное тепловое спекание (англ. selective heat sintering – SHS);
- выборочное лазерное спекание (англ. selective laser sintering – SLS);
- изготовление объектов методом ламинирования (англ. laminated object manufacturing – LOM) [4].

Технология SLA основана на полимеризации фотополимеризующейся композиции путем воздействия лазерного излучения или излучения ртутных ламп (фотоиницированная полимеризация). С помощью такой технологии получают точные и прочные модели с высоким уровнем детализированности. Однако в данный момент для медицинских целей все чаще используются технологии 3D-печати FDM в виду относительной простоты 3D-принтеров и относительно низкой стоимости расходных материалов [5]. Данная технология подразумевает создание слоев изде-

лия в результате экструзии материала, способного к быстрому застыванию, в виде струй или микрокапель; материал нагревается до температуры плавления в экструдере, далее материал выдавливается через сопло; для обеспечения печати в трёх плоскостях экструдер приводится в движение, траектория которого находится под контролем программного обеспечения [4].

Персонализированная медицина и пациентоориентированность – одни из наиболее важных и перспективных направлений развития медицины и фармации. Персонализация лекарственных средств, начиная от разработки, заканчивая производством, стала возможной с развитием 3D-печати и технологии FDM [6].

Еще одним направлением использования технологии 3D-печати методом FDM стало обучение медицинского персонала. Персональная 3D-модель челюсти пациента используются для подготовки врачей к высокотехнологичным операциям в челюстно-лицевой хирургии [2].

Вместе с тем, полученные при 3D-печати объекты имеют структурированную особым образом поверхность (волнистость, слоистость, шероховатости), которая обусловлена технологией печати и требует постобработки.

Выделяют 3 основных вида постобработки изделий, полученных путем 3D-печати (распечатанных объектов – РО): механическая, термическая, химическая. Механическая постобработка наиболее трудоемка, особенно в случае детализированных РО, может приводить к изменению их геометрических параметров, что не всегда допустимо. Термическая обработка практически не используется для РО, полученных из пластиков, ввиду изменения конечных свойств РО под воздействием высоких температур. В связи с перечисленным, на практике чаще применим химический вид постобработки РО.

Химический метод постобработки РО ос-

нован на сглаживании. В результате воздействия органического растворителя происходит набухание и частичное растворение поверхностных слоев РО, а под действием силы поверхностного натяжения происходит выравнивание. Преимуществом такой постобработки является увеличение герметичности изделия, повышение прочности, а также эстетичность внешнего вида.

Наиболее часто используемыми растворителями для постобработки РО являются дихлорэтан и дихлорметан (для PLA), ацетон, этилацетат, дихлорэтан и дихлорметан (для ABS) [7, 8].

Цель данной работы – определение и расширение перечня органических растворителей для постобработки РО, выбор оптимальных условий постобработки РО.

Материал и методы

В исследовании использовались следующие материалы:

- РО из PLA-пластика (полилактида);
- РО из ABS-пластика (акрилонитрилбутадиенстирола);
- органические растворители из разных классов органических соединений: предельные одноатомные спирты – этанол, изопропанол, бутанол-1, бутанол-2, изобутанол, изоамиловый спирт; простые эфиры – диэтиловый эфир; сложные эфиры – этилацетат, амилацетат, бутилацетат; алкилгалогениды – метиленхлорид, 1,2-дихлорэтан, хлороформ; насыщенные кетоны – ацетон; насыщенные углеводороды – гексан; арены – бензол, толуол; нитрилы – ацетонитрил; амиды – N,N-диметилформамид; гетероциклические соединения – диоксан, тетрагидрофуран; сульфоксиды – диметилсульфоксид);
- плита нагревательная лабораторная ПЛ-01;
- суховоздушный термостат.

Методом данного исследования являлось моделирование процесса постобработки изделий путем погружения изделия в стеклянные емкости объемом 10 мл, заполненные различными растворителями или равновесной парогазовой фазой.

Результаты

В ходе анализа литературных данных было выяснено, что полилактид хорошо растворяется в следующих органических растворителях: в бутилацетате, метиленхлориде, хлорбензоле, толуоле, тетрахлорметане, 1,3-диметиламинами, хло-

роформе, ацетоне, дихлорэтане, гексахлорэтане, гексафторизопропанол, диоксане [7].

В результате эксперимента была проверена растворимость изделий из PLA в 22 органических растворителях. Делали размером 5x5 мм погружали в стеклянные емкости объемом 10 мл с 5 мл органического растворителя, которые оставляли на термостате (температура поддерживалась на уровне $30 \pm 2^\circ\text{C}$). За растворением детали следили и отмечали время частичного или полного растворения. Установлено, что:

1) предельные одноатомные спирты (этанол, изопропанол, бутанол-1, бутанол-2, изобутанол, изоамиловый спирт) в течение 30 минут не растворяли деталь из PLA;

2) гексан, ацетонитрил, N,N-диметилформамид, тетрагидрофуран, диметилсульфоксид не растворяли РО из PLA пластика в течение 30 минут;

3) при погружении детали в сложные эфиры (этилацетат, амилацетат, бутилацетат), диэтиловый эфир, ацетон, толуол по истечении 30 минут изменение поверхности детали (сглаживание поверхности) не происходило;

4) при погружении РО в бензол и диоксан в течение 8 минут наблюдалось сглаживание слоёв, однако после извлечения и высыхания на поверхности изделия образовывался белый налет;

5) метиленхлорид, 1,2-дихлорэтан, хлороформ полностью растворяли РО из PLA (время растворения – 3 минуты).

Исходя из результатов первого этапа исследования были выбраны растворители для дальнейших исследований: метиленхлорид, 1,2-дихлорэтан, хлороформ, бензол, диоксан.

Исходя из литературных данных акрилонитрилбутадиенстирол растворяется в кетонах (ацетоне), сложных эфирах (этилацетате) и 1,2-дихлорэтане [8].

Растворимость деталей из ABS была проверена в 22 органических растворителях. Детали размером 5x5 мм погружали в пенициллиновый флакон с 5 мл органического растворителя. Пенициллиновые флаконы с растворителем и погружённой в него деталью оставляли на термостате (температура поддерживалась на уровне $30 \pm 2^\circ\text{C}$). За растворением РО следили и отмечали время частичного или полного растворения:

1) спирты (этанол, изопропанол, бутанол-1, бутанол-2, изобутанол, изоамиловый спирт) в течение 30 минут не растворяли деталь из ABS;

2) в сложных эфирах происходило сглажи-

вание слоев РО из ABS (этилацетат – в течение 2 минут, бутилацетат – 4 минут, амилацетат – 20 минут);

3) в органических растворителях метиленхлориде, 1,2-дихлорэтано, хлороформе и ацетоне растворение поверхностных слоев РО наблюдали в течение 4 минут от момента погружения изделия в растворитель;

4) в бензоле через 14 минут наблюдали гладкую поверхность РО, для толуола это время составило 20 минут;

5) в течение 7 минут N,N-диметилформамид растворил часть РО, однако деталь деформировалась;

6) в диоксане поверхностное растворение РО произошло в течение 7 минут;

7) выдерживание детали из ABS в течение 30 минут в тетрагидрофуране, диэтиловом эфире, гексане, ацетонитриле или диметилсульфоксиде не привело к значимым изменениям поверхности изделия.

Исходя из результатов исследований были выбраны растворители для дальнейших экспериментальных работ: этилацетат, метиленхлорид, 1,2-дихлорэтан, хлороформ, ацетон, бензол, диоксан.

Постобработка изделий в жидкой фазе имеет ряд недостатков. После извлечения изделия из емкости растворитель остаётся на поверхности детали, что способствует дальнейшему растворению, приводящему к изменению геометрических параметров РО. Для остановки процесса необходимо дождаться полного испарения растворителя, что увеличивает время постобработки РО.

В связи с вышеперечисленным в качестве альтернативного способа постобработки РО, лишенных указанных недостатков, выбрали постобработку с использованием парогазовой фазы. Для создания среды использовали песчаную баню с регулируемым нагревом, емкость с органическим растворителем и штатив, на котором закрепляли изделие.

Исходя из данных о температурах кипения [9] ($T_{\text{кип(метиленхлорид)}}=40^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип(1,2-дихлорэтан)}}=83,5^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип(хлороформ)}}=61,2^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип(бензол)}}=80,1^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип(диоксан)}}=101^{\circ}\text{C}$) устанавливали температуру нагрева песчаной бани. Изделия из PLA-пластика помещали в пары органического растворителя. Далее приведены результаты эксперимента:

1) в парах бензола и толуола в течение 15 минут не наблюдали изменения поверхности изделия, после высыхания деталь покрывалась бе-

лым налетом;

2) в парах метиленхлорида изменения поверхности детали не наблюдали;

3) в парах 1,2-дихлорэтана, хлороформа наблюдали сглаживание поверхностных слоев РО.

Для РО из ABS-пластика было проведено аналогичное исследование. Исходя из данных о температурах кипения [9] выбранных нами ранее органических растворителей ($T_{\text{кип(этилацетат)}}=77,1^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип(метиленхлорид)}}=40^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип(1,2-дихлорэтан)}}=83,5^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип(хлороформ)}}=61,2^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип(ацетон)}}=56^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип(бензол)}}=80,1^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип(диоксан)}}=101^{\circ}\text{C}$), устанавливали температуры нагрева песчаной бани. РО из ABS-пластика помещали в пары органического растворителя. Были получены следующие результаты:

1) РО из ABS в парах этилацетата, 1,2-дихлорэтана не изменили поверхностную структуру;

2) в парах метиленхлорида, хлороформа, ацетона наблюдали постепенное сглаживание слоев, поверхность детали после высыхания гладкая, глянцевая; геометрия детали не изменялась;

3) с деталью из акрилонитрилбутадиенстирола в парах бензола и диоксана в течение 30 минут не наблюдали видимых изменений, после высыхания деталь покрывалась белым налетом.

Обсуждение

Исходя из первой части экспериментальных работ установлено, что наиболее подходящим растворителем для постобработки деталей из полилактида являются 1,2-дихлорэтан и хлороформ (фактором выбора являлись время постобработки и итоговое состояние детали).

Исходя из второй части экспериментальных работ выяснили, что наиболее подходящими растворителями для РО из акрилонитрилбутадиенстирола являются метиленхлорид, хлороформ и ацетон (в этом случае также ориентировались на время постобработки и итоговое состояние детали).

Заключение

1. Проведен литературный обзор применения 3D-печати в медицине и фармации. В статье обозначены наиболее перспективные направления развития 3D-печати в указанных областях.

2. Было проведено исследование, в результате которого определили перечень органических растворителей для постобработки изделий, изготовленных с помощью 3D-принтера по технологии FDM.

3. Экспериментально доказано, что лучшими органическими растворителями для постобработки РО из PLA являются 1,2-дихлорэтан и хлороформ, для постобработки РО из ABS пластика – ацетон, метиленхлорид, хлороформ. Фактором выбора подходящих растворителей для постобработки изделий являлись время, затраченное на постобработку, и итоговое состояние РО (изменение или сохранение геометрических параметров изделия).

4. Экспериментально доказано и рекомендовано использование парогазовой фазы для постобработки РО.

Литература

1. Аддитивные технологии – динамично развивающееся производство / О. Н. Гончаров [и др.] // Инженер. вестн. Дона. – 2016. – № 4. – С. 3–15.
2. Арапова, И. А. 3D-печать в челюстно-лицевой хирургии / И. А. Арапова, П. А. Кучерова // Глав. врач юга России. – 2017. – № 5. – С. 13–15.
3. Cardiac 3D-printing and its future directions / M. Vukicevic [et al.] // JACC. Cardiovasc. Imaging. – 2017 Feb. – Vol. 10,

N 2. – P. 171–184.

4. Шкуро, А. Е. Технологии и материалы 3D-печати [Электронный ресурс] : учеб. пособие / А. Е. Шкуро, П. С. Кривоногов. – Екатеринбург : Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2017. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
5. Езерская, А. А. Изучение оптимальных условий постобработки органическими растворителями изделий, полученных при 3D-печати / А. А. Езерская, М. Л. Пивовар // Актуальные вопросы современной медицины и фармации : материалы 70-й науч.-практ. конф. студентов и молодых учёных, 25–26 апр. 2018 г. В 2 ч. Ч. 2. – Витебск : ВГМУ, 2018. – С. 752–753.
6. Chya, Y. L. Current and emerging applications of 3D printing in medicine / Y. L. Chya, M. Guvendiren // Biofabrication. – 2017 Jun. – Vol. 9, N 2. – P. 024102.
7. Пырх, Т. В. Свойства разбавленных растворов высокомолекулярного полилактида / Т. В. Пырх, А. А. Мажеева, О. В. Зайцева // Успехи в химии и хим. технологии. – 2008. – Т. 22, № 5. – С. 70–73.
8. Михеенко, Д. Ю. Расходные материалы для 3D печати методом послойного наплавления (FDM/FFF) / Д. Ю. Михеенко, В. М. Михеенко // Знание. – 2016. – № 11-1. – С. 37–43.
9. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / А. Вайсбергер [и др.]. – М. : Изд-во иностран. лит., 1958. – 520 с.

Поступила 08.01.2019 г.

Принята в печать 25.03.2019 г.

References

1. Goncharova ON, Berezhnoy YuM, Bessarabov EN, Kadamov EA, Gaynutdinov TM, Nagopet'yan EM, i dr. Additive technologies - dynamically developing production. Inzhener Vestn Dona. 2016;(4):3-15. (In Russ.)
2. Arapova IA, Kucherova PA. 3D printing in maxillofacial surgery. Glav Vrach Iuga Rossii. 2017;(5):13-5. (In Russ.)
3. Vukicevic M, Mosadegh B, Min JK, Little SH. Cardiac 3D-printing and its future directions. JACC Cardiovasc Imaging. 2017 Feb;10(2):171-184. doi: 10.1016/j.jcmg.2016.12.001
4. Shkuro AE, Krivonogov PS. 3D printing technologies and materials [Elektronnyi resurs]: ucheb posobie. Yekaterinburg, RF: Ural gos lesotekhn un-t; 2017. 1 elektron opt disk (CD-ROM). (In Russ.)
5. Ezerskaya AA, Pivovarov ML. Study of optimal post-

treatment conditions for organic solvents in 3D-printing. V: Aktual'nye voprosy sovremennoi meditsiny i farmatsii: materialy 70-i nauch-prakt konf studentov i molodykh uchenykh, 25–26 apr 2018 g. V 2 ch. Ch 2. Vitebsk, RB: VGMU; 2018. P. 752-3. (In Russ.)

6. Chya YL, Guvendiren M. Current and emerging applications of 3D printing in medicine. Biofabrication. 2017 Jun;9(2):024102. doi: 10.1088/1758-5090/aa7279
7. Pyrkh TV, Mazheeva AA, Zaytseva OV. Properties of dilute solutions of high-molecular polylactide. Uspekhi Khimii Khim Tekhnologii. 2008;22(5):70-3. (In Russ.)
8. Mikheenko DYU, Mikheenko VM. Consumables for 3D layer-by-layer printing (FDM/FFF). Znanie. 2016;(11-1):37-43. (In Russ.)
9. Vaysberger A, Proskauer E, Riddik Dzh, Tups E. Organic solvents. Physical properties and cleaning methods. Moscow, RF: Izd-vo inostran lit; 1958. 520 p. (In Russ.)

Submitted 08.01.2019

Accepted 25.03.2019

Сведения об авторах:

Езерская Анастасия Александровна – магистрант кафедры токсикологической и аналитической химии, Витебский государственный ордена Дружбы народов медицинский университет;
Пивовар М.Л. – к.ф.н., доцент кафедры токсикологической и аналитической химии, Витебский государственный ордена Дружбы народов медицинский университет.

Information about authors:

Ezerskaya A.A. – applicant for a Master's degree of the Chair of Toxicological & Analytic Chemistry, Vitebsk State Order of Peoples' Friendship Medical University;

Pivovar M.L. – Candidate of Pharmaceutical Sciences, associate professor of the Chair of Toxicological & Analytic Chemistry, Vitebsk State Order of Peoples' Friendship Medical University.

Адрес для корреспонденции: Республика Беларусь, 210009, г. Витебск, пр. Фрунзе, 27, Витебский государственный ордена Дружбы народов медицинский университет, кафедра токсикологической и аналитической химии. E-mail: mikle_n@tut.by – Пивовар Михаил Леонидович.

Correspondence address: Republic of Belarus, 210009, Vitebsk, 27 Frunze ave., Vitebsk State Order of Peoples' Friendship Medical University, Chair of Toxicological & Analytic Chemistry. E-mail: mikle_n@tut.by – Mikhail L. Pivovar.