

**EKSPERIMENTALNO ODREĐIVANJE RADNE KRIVE FOTOPOLIMERA ZA MSLA STEREOLITOGRAFIJU****EXPERIMENTAL DETERMINATION OF POLYMER WORKING CURVE FOR MASKED STEREOLITHOGRAPHY**

Milica Mojsilov, *Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad*

**Oblast – GRAFIČKO INŽENJERSTVO I DIZAJN**

**Kratak sadržaj** – U radu je eksperimentalno određena radna kriva komercijalnog fotopolimera koji se koristi u stereolitografiji osvetljavanjem celog sloja (MSLA- Masked Stereolithography). Za merenje iradijancije LCD ekrana 3D štampača, izrađen je uređaj na bazi Arduino elektronske platforme, a zatim su odštampane merne pločice korišćenjem komercijalnog fotopolimera, Elegoo Water Washable Grey. Na osnovu izmerenih debljina pločica i aktiničkih ekspozicija, primenom regresione analize dobijena je radna kriva fotopolimera.

**Gljučne reči:** 3D štampa, stereolitografija, radna kriva fotopolimera.

**Abstract** – This work deals with experimental determination of polymer working curve for a commercial resin used in Masked Stereolithography (MSLA). For the measurement of LCD screen irradiation, Arduino-based device was constructed. A series of ten plates were printed using Elegoo Water Washable Grey resin and ten different exposure times. Based on the measured plates thicknesses and the actinic exposures, regression analysis was used to generate the working curve for this resin.

**Keywords:** 3D printing, MSLA, polymer working curve.

**1. UVOD**

Kao najstariji postupak 3D štampe, laserska stereolitografija je tokom protekle tri decenije našla veliku primenu u različitim granama industrije. Međutim, zbog visoke cene uređaja i materijala, dugi niz godina je njena primena bila ograničena samo na veće kompanije koje su mogle da podnesu visoke troškove nabavke i eksploatacije ove opreme. Do značajne promene je došlo u periodu 2013-2015, sa prestankom važenja patenata za različite tehnologije. Time je otpočela masovnija proizvodnja različitih tipova uređaja koji su svojom cenom i dimenzijama postali interesantni za širi krug korisnika, od akademije i istraživačkih ustanova, do pojedinaca koji te mašine koriste kao entuzijasti ili u komercijalne svrhe.

S tim u vezi, pored laserske SLA, danas u širokoj primeni i SLA uređaji koji koriste osvetljavanje celog sloja tečnog fotopolimera, a koji kao izvor zračenja koriste DLP projektore ili kombinaciju matričnih UV izvora svetlosti i LCD ekrana. Tačnost i rezolucija ovakvih uređaja umnogome zavise od njihove kalibracije, za koju se koristi radna kriva fotopolimera, koja je tema rada.

**NAPOMENA:**

Ovaj rad proistekao je iz master rada čiji mentor je bio dr Ognjan Lužanin, red.prof.

**2. PREGLED LITERATURE**

U okviru studije koja se bavila primenjivošću provodljivih polianilinskih/akrilnih fotopolimernih formulacija u DLP SLA 3D štampi, Goreti i ostali [1] su kreirali radne krive fotopolimera za 12 različitih formulacija. Na osnovu ovako dobijenih radnih krivih, za svaku testiranu formulaciju su odredili dubinu prodiranja ( $D_p$ ), kao i kritičnu aktiničku ekspoziciju ( $E_c$ ), i na taj način su definisali najbolje teoretske uslove za DLP SLA štampu, tj. dubinu očvršćavanja ( $C_d$ ) i maksimalnu aktiničku ekspoziciju ( $E_{max}$ ) koju treba obezbediti na slobodnoj površini tečnog fotopolimera.

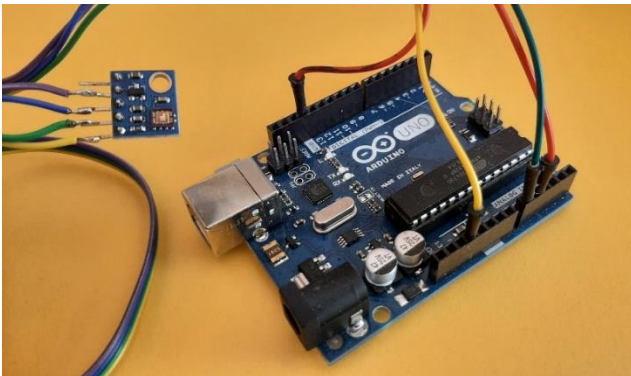
Benet [2] je razvio posebnu metodologiju koja omogućava izlaganje fotopolimera aktiničkom zračenju kao i merenje rezultujućeg efekta očvršćavanja, u cilju utvrđivanja dva ključna parametra fotopolimerizacije, kritične aktiničke ekspozicije ( $E_c$ ) i dubine prodiranja ( $D_p$ ). U ovom eksperimentu je korišćeno 5 komercijalno raspoloživih formulacija fotopolimera za lasersku SLA, i one su ozračivane laserima talasnih dužina od 365 nm do 405 nm, korišćenjem različitih gustina snage i energija. Benet je koristio tri različita postupka za određivanje debljine očvršlog fotopolimera: merenje korišćenjem standardnog pomičnog kljunastog merila, taktilnu profilometriju i konfokalnu mikroskopiju. Na osnovu toga su konstruisane radne krive fotopolimera za svih pet formulacija fotopolimera, koje su pokazale na koji način promena talasne dužine utiče na ponašanje fotopolimera, tj. na promenu  $E_c$  i  $D_p$ .

Rehbajn i ostali [3] su ispitivali zavisnost viskoelastičnih svojstava komercijalnog fotopolimera Loctite 3D 3830, od procesa očvršćavanja. Fotopolimer Loctite 3D 3830 se koristi za DLP SLA. U ovoj studiji, radna kriva fotopolimera je generisana uz pomoć posebno napravljene eksperimentalne platforme, koju su činili izvor UV zračenja i reometar. Izvor UV zračenja je doveden na ulaz u reometar, što je omogućilo da se u relanom vremenu registruje promena viskoznosti fotopolimera, od tečnog ka čvrstom stanju, u zavisnosti od gustine snage UV zračenja i trajanja ekspozicije.

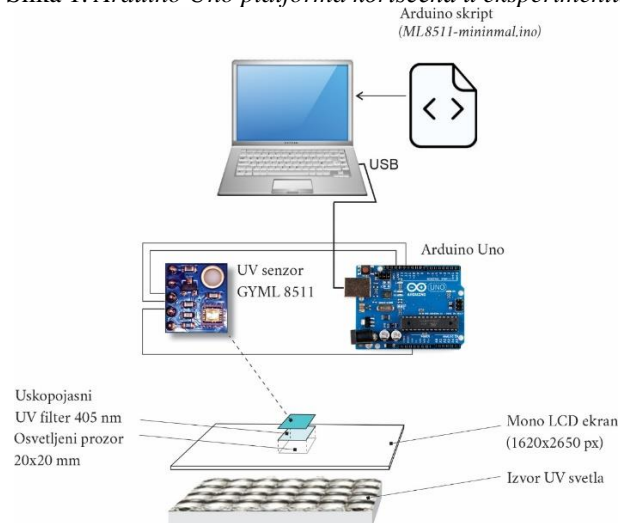
Iz ovog kratkog pregleda se vidi da su vrednosti dubine očvršćavanja ( $D_p$ ) i kritične aktiničke ekspozicije ( $E_c$ ), koji se očitavaju sa radne krive fotopolimera, bitne za kalibraciju 3D štampača, pa je u ovom radu određena radna kriva komercijalnog fotopolimera za koji nisu javno dostupni podaci o  $C_d$  i  $D_p$ .

### 3. MERENJE IRADIJANCIJE IZVORA SVETLOSTI 3D ŠTAMPAČA ELEGOO MARS PRO 2

Za potrebe merenja iradijancije MSLA 3D štampača Elegoo Mars 2 Pro, korišćen je radiometar koji je napravljen na osnovu senzora ML8511 i Arduino platforme (slika 1). Upravljački program koji izmerene naponske vrednosti pretvara u vrednost iradijancije [ $\text{mW}/\text{cm}^2$ ] preuzet je sa Interneta i korišćen je bez modifikacija. U cilju izdvajanja samo onog dela svetlosnog spektra na koji su fotoinicijatori fotopolimera najosetljiviji (405nm), korišćen je optički filter čija je deklarirana centralna talasna dužina  $400 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ , a širina spektralnog pojasa, FWHM=20 nm.



Slika 1. Arduino Uno platforma korišćena u eksperimentu



Slika 2. Šema eksperimentalnog merenja iradijancije MSLA 3D štampača, Elegoo Mars 2 Pro

Tok merenja bio je sledeći:

1. Kada je merna oprema bila konfigurisana kao na slici 2, na računaru je startovano izvršavanje skripta (ML8511-minimal.ino);
2. Štampač je pušten u rad, bez radne platforme i kadice za fotopolimer, kako bi senzoru bio omogućen neposredan pristup gornjoj površini LCD ekrana;
3. Ekspoziran je prvi sloj, potreban za štampanje cilindra prečnika 20 mm;
4. Senzor je ručno primaknut samoj površini LCD ekrana, i postavljen tako da bude u centru osvetljenog kruga (sl.3), a vrednost izmerenog signala je prikazana na ekranu laptop računara.

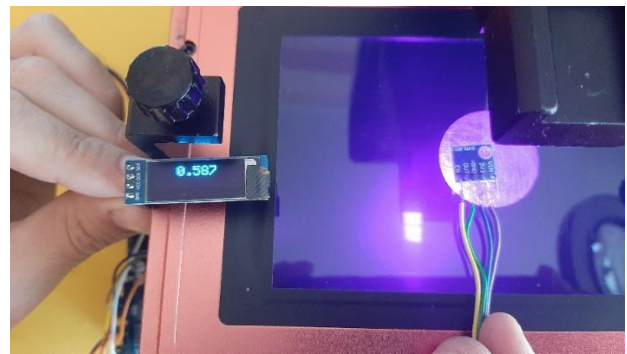
5. Zatim je postavljen optički filter na sredinu osvetljenog kvadrata i merenje je ponovljeno kako bi bila zabeležena i vrednost filtriranog signala (sl.4).

Vrednost iradijancije koja je izmerena bez filtriranja (sl.3), i koja uključuje zračenje i neaktiničkih talasnih dužina, iznosi:

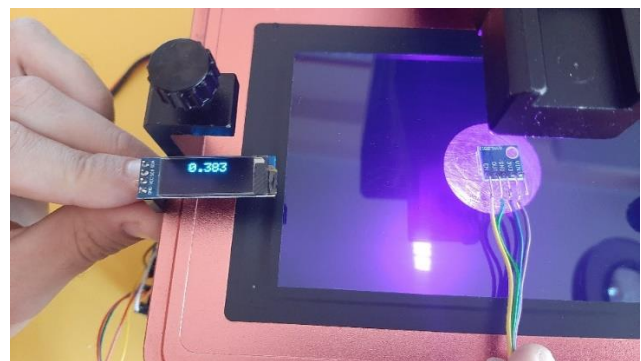
$$I_{uk.}=0.587 \text{ mW}/\text{cm}^2$$

Iradijancija koja je izmerena uz primenu optičkog filtera (sl.4), iznosi:

$$I_{filtr.}=0.383 \text{ mW}/\text{cm}^2$$



Slika 3. Merenje iradijancije bez primene optičkog filtera



Slika 4. Merenje iradijancije sa primenom optičkog filtera

Za korekciju izmerene iradijancije uz primenu optičkog filtera, korišćen je dijagram osetljivosti senzora ML8511 [4]. S obzirom da je senzor najosetljiviji na svetlosno zračenje talasne dužine  $\lambda=365 \text{ nm}$ , osetljivost mu je znatno niža na  $\lambda=405 \text{ nm}$ . Iz tog razloga je filtriranu, očitanu vrednost, potrebno podeliti sa faktorom relativne osetljivosti koji će biti očitana sa dijagrama [4]. Očitana je vrednost 0.25 i na osnovu toga je vrednost iradijancije na talasnoj dužini  $\lambda=405 \text{ nm}$  izračunata kao količnik filtrirane iradijancije ( $I_{filtr.}$ ) i faktora osetljivosti ( $F_{oset.}$ ):

$$I [\text{mW}/\text{cm}^2]= I_{filtr.}/F_{oset.} \quad (1)$$

Zamenom izmerenih i očitanih vrednosti u (1) dobija se:

$$I_{405} = 0.383/0.25=1,53 [\text{mW}/\text{cm}^2] \quad (2)$$

Na osnovu vrednosti dobijene u (2), izračunate su vrednosti aktiničke ekspozicije ( $E$ ) za svih deset mernih tačaka iz tabele 1, korišćenjem sledećeg izraza:

$$E [\text{mJ}/\text{cm}^2]= I_{405} \cdot t \quad (3)$$

gde je:  $t [s]$  vreme ozračivanja.

Izračunate vrednosti su prikazane u Tabeli 1.

Tabela 1. Aktiničke ekspozicije izračunate za 10 mernih tačaka.

Br.eksp.	Dužina ozračivanja [s]	Aktinička ekspozicija [ $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ]
1.	30	46.08
2.	25	38.40
3.	20	30.72
4.	15	23.04
5.	10	15.36
6.	7	10.752
7.	5	7.680
8.	3	4.608
9.	2.5	3.840
10.	2	3.072

#### 4. IZRADA MERNIH PLOČICA I MERENJE DEBLJINA

Kružne pločice za merenje debljine očvršćavanja, prečnika 15 mm, izrađene su na osnovu plana eksperimenta koji je prikazan u tabeli 1. Eksperiment je krenuo od najdužeg vremena ekspozicije (30 s) koje se u realnoj MSLA štampi koristi za osvetljavanje prvih nekoliko slojeva, kako bi bilo obezbeđeno što bolje prijanjanje modela za radnu ploču. Nakon toga je vreme ekspozicije bilo smanjivano za 5 s, da bi potom dekrement bio variran kako bi se prilagodio vrlo tankim pločicama. Za izradu pločica korišćen je fotopolimer *Elegoo Grey Water Washable*, koji se može čistiti vodom. Za ovakvu vrstu štampe nije bilo moguće koristiti radnu platformu štampača, budući da bi mala vremena ekspozicije (5, 3, 2.5 i 2 s) bila nedovoljna da omoguće prijanjanje radnog predmeta za platformu. Umesto toga, pločice su štampane direktno na FEP foliji, odnosno na dnu kade sa tečnim fotopolimerom. Po završetku ekspozicije, platforma je skidana sa štampača, fotopolimer je pražnjen u plastičnu menzuru a pločica je pažljivo odvajana žiletom, kako ne bi došlo do oštećenja FEP folije i izrađene pločice.

##### 4.1 Merenje debljina mernih pločica

Na slici 5. je prikazan komparator na mernom stalku. Platforma za oslanjanje pločica improvizovana je od standardnih čeličnih elemenata.



Slika 5. Komparator postavljen na univerzalni stalak, u kontaktu sa polimernom mernom pločicom

Za svaku pločicu je obavljeno po pet merenja i na osnovu toga je izračunata srednja vrednost (Tab.2). Komparator je doveden u kontakt sa mernom platformom (čelični disk) i visinski je podešen tako da postoji malo prednaprezanje mernog pipka. U tom položaju je izvršeno nulovanje komparatora i na taj način je komparator bio spreman za merenje. S obzirom da su sve pločice bile submilimetarskih debljina, bilo je najjednostavnije uvući ih ispod mernog pipka, primenom aksijalne sile.

Na ovaj način je pipak opterećivan u pravcu u kojem se sili suprotstavlja stalak komparatora, što je onemogućilo svako pomeranje nosećeg sistema, osim željenog pomeranja pipka u vertikalnom pravcu.

Nakon što je pločica pozicionirana tako da se svojim centrom nađe ispod ispod mernog pipka, očitavana je izmerena vrednost, koja je uvek imala negativan predznak. Merenja su ponavljana, pri čemu je pre svakog narednog merenja, komparator bio iznova nulovan.

Tabela 2: Plan eksperimenta za merenje zavisnosti dubine očvršćavanja od vremena ekspozicije.

Eks. [s]	Izmerena debljina [mm]					
	1.	2.	3.	4.	5.	$\bar{x}$
30	0.465	0.454	0.452	0.459	0.453	0.457
25	0.417	0.420	0.418	0.422	0.424	0.420
20	0.402	0.401	0.394	0.415	0.392	0.401
15	0.387	0.366	0.361	0.354	0.367	0.367
10	0.309	0.338	0.306	0.295	0.308	0.311
7	0.248	0.266	0.262	0.233	0.254	0.253
5	0.226	0.205	0.213	0.201	0.206	0.210
3	0.138	0.134	0.136	0.138	0.137	0.137
2.5	0.111	0.116	0.11	0.113	0.114	0.113
2	0.089	0.088	0.086	0.083	0.087	0.087

#### 5. IZRADA DIJAGRAMA RADNE KRIVE

Za izradu dijagrama radne krive fotopolimera potrebno je na ordinatu naneti vrednosti dubina očvršćavanja ( $C_d$ ) koje su dobijene kao srednje vrednosti pet merenja (Tabela 2), dok vrednosti na apscisi ovog dijagrama predstavljaju odgovarajuće doze ozračivanja - aktiničke ekspozicije (Tabela 1). Na slici 6 je prikazan dobijeni polulogaritamski dijagram. Kritična aktinička ekspozicija,  $E_c$ , koja teoretski odgovara nultoj dubini očvršćavanjem, nalazi u preseku zamišljenog produžetka radne krive i apscise.



Slika 6. Radna kriva fotopolimera Elegoo Grey Water Washable

Druga važna karakteristika fotopolimera jeste dubina prodiranja,  $D_p$ , i ona se može očitati sa dijagrama kao gradijent (nagib) radne krive fotopolimera.

## 6. ANALIZA REZULTATA

Rezultate merenja koji su dobijeni eksperimentalnim putem za iradijanciju LCD ekrana 3D štampača Elegoo Mars 2 Pro, kao i za komercijalni fotopolimer Elegoo Ceramic Grey – Water Washable, nije moguće direktno uporediti sa vrednostima za nazivnu dubinu prodiranja i kritičnu aktiničku ekspoziciju, jer ih proizvođač nije javno deklarirao, niti je u direktnom kontaktu sa proizvođačem bilo moguće saznati te vrednosti. Dubine očvršćavanja koje su dobijene eksperimentalnim putem (Tab.2) predstavljaju objektivnu vrednost koja je dobijena merenjem debljina mernih pločica, tako da gradijent (nagib) dobijene radne krive fotopolimera sigurno odgovara stvarnom nagibu krive.

Međutim, položaj krive na dijagramu, odnosno, vrednost kritične aktiničke ekspozicije, može značajnije da odstupa od realne vrednosti, s obzirom da je izračunat na osnovu primene optičkog filtra i primenom faktora koji je usvojen sa dijagrama osetljivosti senzora ML8511. Iz tog razloga, verifikacija je sprovedena na osnovu indirektnog poređenja sa rezultatima koji su dobijeni iz drugih izvora. U tu svrhu su iskorišćena dva nezavisna izvora podataka. Podaci koji se odnose na 3D štampač *Anycubic Photon Mono X* i preporučeno vreme ekspozicije za fotopolimer *Elegoo Ceramic Grey - Water Washable*, preuzeti su iz nezavisnog izvora [5], dok je iradijancija za isti model 3D štampača preuzeta iz [6].

Preporučeno vreme ekspozicije za ovaj model štampača iznosi  $t=2$  ms, za debljinu sloja od 0.05 mm [5]. Izmerena iradijancija 3D štampača *Anycubic Photon Mono X*, iznosi  $1.9 \text{ mW/cm}^2$  u centru ekrana [6], gde su štampane i merne pločice u ovom radu. Na osnovu ovoga sledi da aktinička ekspozicija  $E$ , korišćena za očvršćavanje slojeva debljine 0.05 mm, na 3D štampaču *Anycubic Photon Mono X*, iznosi:

$$E=It = 1.9 \text{ mW/cm}^2 \cdot 2s$$

$$E=3.8 \text{ mJ/cm}^2$$

Ako se gornja vrednost,  $E=3.8 \text{ mJ/cm}^2$  uzme kao  $E_0$ , a umesto  $E_c$  i  $D_p$  usvoje već izračunate vrednosti kritične ekspozicije i dubine prodiranja za *Elegoo Ceramic Grey - Water Washable Grey*, sledi:

$$D_p \cdot \ln\left(\frac{E_0}{E_c}\right) = 0.137 \cdot \ln\left(\frac{3.80}{1.66}\right) \quad (4)$$

$$C_d = 0.11346 \text{ mm}$$

Dubina očvršćavanja iznosi približno 0.113 mm, što odgovara srednjoj vrednosti koja je eksperimentalno dobijena (Tab.2). Na ovaj način je potvrđena ispravnost postupka koji je omogućio definisanje radne krive fotopolimera u ovom eksperimentu.

## 7. ZAKLJUČCI

U ovom radu je eksperimentalno određena radna kriva komercijalnog fotopolimera Elegoo Ceramic Grey Water Washable Grey, koja opisuje kinetiku očvršćavanja ovog fotopolimera, odnosno, približno opisuje zavisnost dubine očvršćavanja polimera od upadne aktiničke ekspozicije koja dospeva na slobodnu površinu fotopolimera. Pored drugih savremenih metoda za određivanje kinetike očvršćavanja fotopolimera koji se koriste u stereolitografiji, radna kriva fotopolimera i dalje ostaje značajno sredstvo za ispitivanje novih fotopolimera, kako komercijalno dostupnih, tako i eksperimentalnih formulacija. Sličan problem se javlja i kod formulacija koje su već duže vreme prisutne na tržištu, gde proizvođači, iz različitih razloga, ne daju potrebne podatke. Bez poznavanja vrednosti  $E_c$  i  $D_p$ , nije moguće pouzdano odrediti približno optimalno vreme ekspozicije u zavisnosti od izabrane debljine sloja, od kojeg zavise dovoljno čvrst spoj između slojeva, mehaničke karakteristike i potrebna dimenziona tačnost izrađenih delova.

## 8. LITERATURA

- [1] A-F Goretti, et al. "Printability Study of a Conductive Polyaniline/Acrylic Formulation for 3D Printing." *Polymers* 13.13 (2021): 2068.
- [2] J. Bennet, "Measuring UV Curing Parameters of Commercial Photopolymers used in Additive Manufacturing", *Additive manufacturing* 18, pp. 203-212, 2017
- [3] Rehban et al., "Temperature and degree of cure -dependent viscoelastic properties of photopolymer resins used in digital light processing", *Progress in Additive Manufacturing*, pp. 1-14, June 2021
- [4] LAPIS Semiconductor, FED8511-05, March 2013
- [5] <https://docs.google.com/spreadsheets/d/1beFBopQ1j78AqSa6msUfLdHC3AYFZJWbNbfUb9WTsY/edit#gid=0> (pristupljeno u septembru 2021)
- [6] <https://www.3dresyns.com/pages/3d-printing-guidelines-process-for-getting-the-optimum-printing-settings>: (pristupljeno u septembru 2021)

### Adrese autora za kontakt:

MSc Milica Mojsilov – [micymojsilov@gmail.com](mailto:micymojsilov@gmail.com)