

# Photocrosslinkable Resins for 3D Printing Applications

Polymerization

Quarterly, 2023

Volume 13, Number 3

Pages 3-13

ISSN: 2252-0449

Mehdi Sheikhi<sup>1\*</sup> and Shaghayegh Vakili<sup>2</sup>

1. Polymer Chemistry Group, Department of Chemistry, University of Isfahan,

Postal Code 81746-73441, Isfahan, Iran

2. Polymer Chemistry Group, Department of Chemistry, University of Zanjan,

Postal Code 45195-313, Zanjan, Iran

Received: 13 April 2022, Accepted: 26 June 2022

## Abstract

Three dimensional printing (3D) is a process of fabricating 3D objects through depositing layers of materials (such as polymers) on previous layers. Currently is considered one of the most important research fields in academic and industrial research centers. Among the various approaches to 3D printing, photopolymerization is of great interest due to the wide range of monomers/oligomers prone to photopolymerization reactions (photopolymers). Photoinitiators and monomers/oligomers are two important components of resins applied for 3D process, which affect not only the possibility of resin printing, but also the functional properties of the part such as mechanical strength, dimensional accuracy, transparency, modulus and others. In this article, the most important group of photopolymers used in the 3D printing process is reviewed from the point of view of reaction chemistry and their advantages and disadvantages. It is obvious that the design and manufacture of photocurable resins requires knowledge about the types of resins available and the challenges associated with them. Therefore, this article can be a good source for active researchers in this field.

## Key Words

3D printing,  
resin,  
photopolymer,  
acrylate,  
epoxy

(\*) To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: sheikhi.m89@gmail.com

# رزین‌های قابل شبکه‌ای شدن نوری برای کاربردهای چاپ سه بعدی

بسپارش  
فصلنامه علمی  
سال سیزدهم، شماره ۳،  
صفحه ۱۳-۱۴۰۲  
ISSN: 2252-0449

مهدی شیخی<sup>\*</sup>، شقایق وکیلی<sup>۲</sup>

۱- اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی، گروه شیمی پلیمر، کد پستی ۸۱۷۴۶۷۳۴۴۱

۲- زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده شیمی، کد پستی ۳۸۷۹۱۴۵۳۷۱

دریافت: ۱۴۰۱/۱/۲۴، پذیرش: ۱۴۰۱/۴/۵

چاپ سه بعدی فرایندی است که طی آن اجسام سه بعدی با افزودن لایه‌های متوالی مواد (مانند پلیمرها) روی هم ساخته می‌شوند. در حال حاضر، این فرایند از مهم‌ترین زمینه‌های پژوهشی در مراکز پژوهشی دانشگاهی و صنعتی به‌شمار می‌رود. در میان رویکردهای مختلف برای چاپ سه بعدی، پلیمر شدن نوری به دلیل گستره وسیع مونومرها-اولیگومرها قابل پلیمر شدن نوری (نورپلیمرها) بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این روش، دو جزء آغازگرهای نوری و مونومرها-اولیگومرها مهم‌ترین اجزا برای چاپ سه بعدی هستند که نه تنها امکان چاپ رزین، بلکه بر خواص کاربردی قطعه مانند استحکام مکانیکی، دقت ابعادی، شفافیت، مدول و سایر موارد اثرگذارند. در این مقاله، مهم‌ترین دسته از نورپلیمرهای استفاده شده در فرایند چاپ سه بعدی از نقطه نظر شیمی واکنش و مزایا و معایب آن‌ها مرور می‌شود. بدیهی است، طراحی و ساخت رزین‌های پخت پذیر نوری نیازمند داشتن دانش درباره انواع رزین‌های موجود و چالش‌های مرتبط با آن است. از این رو، این مقاله می‌تواند منبع مناسبی برای پژوهشگران فعال در این زمینه باشد.

## چکیده



مهدی شیخی



شقایق وکیلی

## واژگان کلیدی

چاپ سه بعدی،  
رزین،  
نورپلیمر،  
آکریلات،  
اپوکسی

چاپ سه‌بعدی که با عناوین تولید افزایشی یا نمونه‌سازی سریع (fast prototyping) شناخته می‌شود، فرایند ساخت لایه‌به‌لایه اشیاء از طریق داده‌های مدل سه‌بعدی با رایانه است. در این فناوری تلاش بر این است که با کاهش ضایعات تولید و در عین حال دستیابی به دقت هندسی مطلوب، اشیاء طراحی و تولید شوند [۱]. در چند سال اخیر، این فناوری نویدبخش به سرعت توسعه یافته و کاربردهای متعددی در زمینه‌های مختلف مانند جواهرسازی [۲]، دندان‌پزشکی [۳]، صنایع غذایی [۴]، دارورسانی [۵]، جراحی [۶] و مهندسی بافت [۷] پیدا کرده است. روش‌های مختلفی برای فرایند چاپ سه‌بعدی به کار گرفته شده که هر یک از آن‌ها دارای محاسن و معایب ویژه‌ای هستند. در این میان رویکرد نورشیمیایی، به دلیل قابلیت تولید اجسام از طریق پلیمرشدن نوری (یا شبکه‌ای شدن نوری) رزین نورحساس مایع در محیط بدون حلال فرار با بستر اقتصادی مناسب (برای مثال مصرف انرژی کم) بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۸].

در چاپ سه‌بعدی مبتنی بر تابش نور، مواد چاپ‌پذیر به‌طور عمده از مونومرها، اولیگومرها و آغازگرهای نوری تشکیل شده‌اند. در هنگام فرایند، گونه‌های آغازگر (مانند ترکیبات رادیکالی یا کاتیونی) طی واکنش نورشیمیایی تولید می‌شوند و سپس با واحدهای مونومری و اولیگومری واکنش می‌دهند [۹]. بهینه‌سازی ترکیب، عامل تعیین‌کننده‌ای در سرعت انجام واکنش و در نتیجه موفقیت یک ترکیب پلیمری در فرایند چاپ است. برای مثال، مونومرها و اولیگومرهای برپایه (متا)آکریلات یا اپوکسید تحت تابش دهی به سرعت در دمای محیط به جامد تبدیل می‌شوند. از این رو، این فرایند به دلیل دمای واکنش با محیط‌های زیستی سازگار بوده و برای حفظ آسان شرایط سترون در کاربردهای پزشکی، مناسب است [۱۰].

روش‌های عمده چاپ سه‌بعدی از طریق پلیمرشدن نوری مبتنی بر روش‌های لیتوگرافی سه‌بعدی (SLA) و پردازش نور دیجیتال (DLP) است که امکان ساخت سامانه‌های پیچیده سه‌بعدی را با وضوح عالی و ویژگی‌های شیمیایی و مکانیکی قابل کنترل فراهم می‌کنند. فناوری SLA، از اولین فناوری‌های چاپ سه‌بعدی است. در این فناوری، از نور فرابنفش برای آغاز واکنش زنجیری در لایه‌ای از رزین یا محلول مونومر استفاده می‌شود. پیش‌مواد (به‌طور عمده برپایه آکریلیک یا اپوکسی) در برابر تابش فرابنفش فعال هستند و پس از تولید رادیکال بلافاصله شبکه‌ای شدن و واکنش پخت رخ می‌دهد. روش کار SLA بدین صورت است که براساس

مقادیر از پیش معین، لایه بسیار نازکی از رزین نورپلیمر به ضخامت  $0.05$  mm تا  $0.15$  mm پخت می‌شود. DLP نوع دیگری از فرایندهای موجود در چاپ سه‌بعدی بوده که عملکرد آن مشابه فرایند لیتوگرافی سه‌بعدی است. با این تفاوت که در DLP به جای استفاده از تابش لیزر، از منبع نور معمولی مانند لامپ‌های الکتريکی استفاده می‌شود. همچنین برخلاف روش SLA، در این روش نور تنها در یک نقطه منحصربه‌فرد به رزین برخورد نمی‌کند، بلکه تمام سطح یک لایه هم‌زمان شکل می‌گیرد. اساس روش DLP براساس وجود تعداد زیادی آینه میکرونی روی برد DLP است که می‌توانند تغییر جهت دهند و نور را به نقطه مدنظر برسانند. این روش دارای دقت زیادی است و می‌توان از آن برای تولید قطعات بسیار ظریف در جواهرسازی استفاده کرد.

با توجه به افزایش پژوهش‌ها در زمینه چاپ سه‌بعدی مبتنی بر رزین‌های قابل پلیمرشدن نوری (نورپلیمرها)، بررسی جامعی از نقطه نظر شیمی پلیمر ضروری به نظر می‌رسد. در این مقاله، سامانه پلیمری نورحساس استفاده‌شده در فرایند چاپ سه‌بعدی معرفی شده و نکات برجسته در زمینه چاپ هر یک از سامانه‌های چاپ‌پذیر جدید مرور شده است. ترکیبات آکریلاتی، پلیمرهای حاوی گروه‌های تیولی و رزین‌های اپوکسی عمده‌ترین پلیمرهای استفاده‌شده در فرایند چاپ سه‌بعدی هستند.

### مونومرها و اولیگومرها در چاپ سه‌بعدی

دسته گسترده‌ای از مونومرها و اولیگومرها را می‌توان با وجود آغازگرهای نوری مناسب پلیمری یا شبکه‌ای کرد که نوع آن‌ها افزون بر تعیین پارامترهای فرایند مانند سرعت، خواص نهایی اشیاء چاپ‌شده سه‌بعدی را تعیین می‌کند. فرمول رزین‌های چاپ سه‌بعدی تجاری محرمانه بوده و به‌طور عمده برپایه آکریلات‌ها هستند. به‌عنوان مثال، رزین تجاری VeroWhite حاوی یورتان آکریلات، اپوکسی آکریلات و مونومر-اولیگومر آکریلیک است، در حالی که رزین TangoBlack حاوی اولیگومر یورتان آکریلات-متاکریلات و رزین پلی‌یورتان بوده که جزئیات فرمول‌بندی و ساختار شیمیایی مونومرها و اولیگومرها در آن‌ها فاش نشده است [۱۱]. با این حال، خواص مورد نیاز برای قطعات چاپ‌شده باید برحسب کاربرد نهایی بهینه شود. این مسئله مستلزم توسعه طراحی و مونومرها و اولیگومرهای جدید رزین‌های مختلف است. در ادامه، سامانه‌های مختلف قابل‌استفاده در چاپ سه‌بعدی با جزئیات بیشتری ارائه می‌شود.

## رزین‌های (متا) آکریلاتی

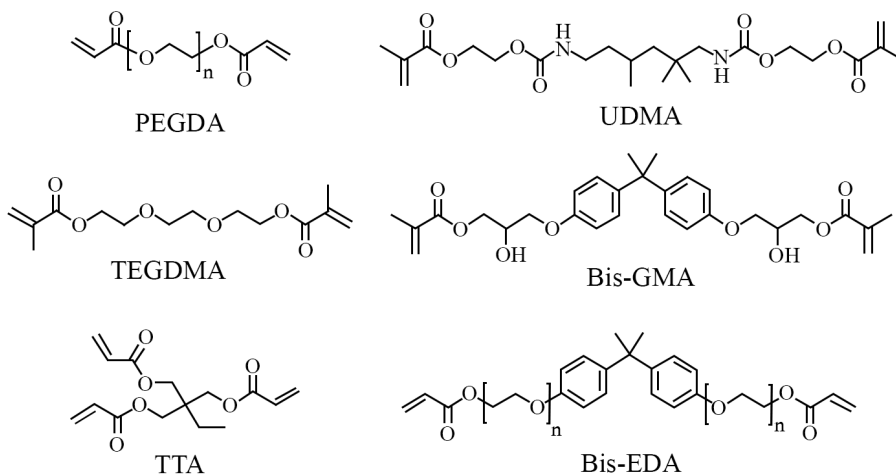
دارند. از سوی دیگر، استفاده از آکریلات‌های خالص سبب جمع‌شدگی و واپیچش در جسم چاپ‌شده می‌شود [۱۶]. از این رو، سامانه‌های متشکل از هر دو نوع مونومر آکریلات و متاکریلات کارایی مطلوب‌تری دارند. برای مثال، رزین حاوی دی‌آکریلات (برپایه اپوکسی یا یورتان) حل‌شده در تری‌متیلول پروپان تری‌متاکریلات (TTMA) یا هگزان دی‌ال دی‌متاکریلات به‌عنوان سامانه‌ای برای چاپگر سه‌بعدی معرفی شده است. مونومر NVP دارای سرعت پخت زیاد بوده و استحکام خام (green strength) را فراهم می‌کند. این خاصیت به اثر ترکیبی مونومرها اشاره دارد و برای حفظ پایداری در طول فرایند لازم است. گفتنی است، بهینه‌سازی ترکیب رزین نقش کلیدی دارد و دستیابی به آن به‌طور معمول با آزمون و خطا انجام می‌شود. برای مثال، با استفاده از Darocur 1173 و Irgacure 184 به‌عنوان آغازگر، نسبت مونومرهای آکریلات: متاکریلات: NVP بین ۷:۶:۶ و ۱۴:۳:۳ بهترین نتیجه را نشان می‌دهد [۱۵].

رزین‌های برپایه یورتان-آکریلات و بیس فنول A دی‌گلیسیدیل اتر (DGEBA) به‌دلیل خواص مکانیکی زیاد ایجادشده در اثر گروه‌های عاملی ویژه آن‌ها به‌طور معمول در ثبت اختراع‌های مربوط به لیتوگرافی سه‌بعدی گزارش شده‌اند. یورتان-آکریلات‌ها از واکنش هیدروکسی آکریلات‌ها (مثل هیدروکسی اتیل متاکریلات یا هیدروکسی اتیل آکریلات) با ایزوسیانات‌ها سنتز می‌شوند. اولیگومرهای پلی‌یورتان با مقدار جزئی اضافی مولکول ایزوسیانات پیش از واکنش با پلی‌ال تشکیل می‌شوند. درشت‌مونومرهای یورتان-آکریلات به‌طور تجاری نیز در دسترس هستند. این مواد اغلب برای استفاده مستقیم در فرایند چاپ بیش از حد گران‌رو

اغلب فرایندهای پلی‌مردن نوری در فرایند 3D برپایه مونومرها- اولیگومرهای (متا) آکریلات بوده که مبتنی بر پلی‌مردن رادیکالی است. بسیاری از آغازگرهای نوری تجاری، ضمن قرارگیری در معرض تابش نور متحمل واکنش شکست نوریش نوع I قرار می‌گیرند و گونه‌های رادیکالی قابل استفاده در فرایند چاپ را تولید می‌کنند [۱۲].

رزین‌های برپایه (متا) آکریلات‌ها به‌دلیل آب‌گریزی زیاد، دقت عالی و هزینه کم، مورد توجه بسیاری از مطالعات قرار گرفته‌اند. این نوع رزین‌ها با انواع چاپگرهای تجاری موجود سازگار هستند. در این راستا در زمینه‌های مختلف مانند چاپ سه‌بعدی پلیمرهای حافظه‌شکلی، شبکه پلیمری هیبریدی برپایه سیلوکسان، نورپلیمرهای انعطاف‌پذیر و پیش‌مواد برای کاربردهای زیستی استفاده شده‌اند. پلی (اتیلن گلیکول) (PEGDA)، تری‌اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات (TEGDMA)، بیس فنول A گلیسیدیل متاکریلات (BisGMA)، تری‌متیلول پروپان تری‌آکریلات (TTA) و بیس فنول A اتوکسیلات از متداول‌ترین مونومر-اولیگومرهای (متا) آکریلات به‌کاررفته در چاپ سه‌بعدی هستند (شکل ۱) [۱۴-۱۲]. به‌عنوان یک نمونه مناسب در لیتوگرافی سه‌بعدی، Murphy و همکاران در سال ۱۹۸۸ ثبت اختراعی را منتشر کردند. در این ثبت اختراع از یک رزین شامل ترکیب اولیگومر دی‌آکریلات یا دی‌متاکریلات با گران‌روی زیاد استفاده شده که در آکریلات مایع و مونومر N-وینیل (مانند N-وینیل پیرولیدون (NVP)) به‌عنوان رقیق‌کننده فعال حل شده بود [۱۵].

متاکریلات‌ها در مقایسه با آکریلات‌ها سرعت واکنش آهسته‌تری



شکل ۱- ساختار مونومرهای (متا) آکریلاتی متداول در فرایند چاپ سه‌بعدی [۱۲].

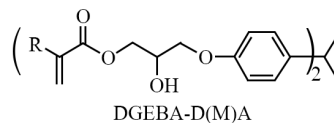
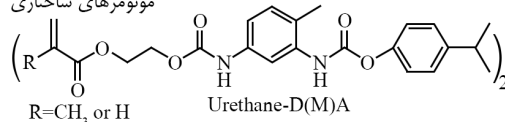
تقریباً ۱۲٪ را نشان می‌دهد [۱۹]. از راهکارهای مؤثر برای کاهش جمع‌شدگی و واپچسب، استفاده از اولیگومرهای آکریلاتی با وزن مولکولی زیاد است. در این حالت، مشکل افزایش گرانروی را می‌توان با گرمادهی رزین در طول فرایند جبران کرد. محدودیت دیگر پلیمرشدن رادیکال آزاد (متا) آکریلات‌ها، اثر بازدارندگی اکسیژن است که مانع از تکمیل واکنش و چاپ موفق قطعه می‌شود. برای مقابله با این چالش، استفاده از افزودنی‌هایی مانند آمین نوع سوم یا تری‌فنیل فسفین در ترکیب رزین‌های استفاده‌شده در فرایندهای با مخزن رزین باز (در مجاورت جو) است [۱۶]. با این حال، استفاده از آمین‌های نوع سوم ممکن است به تغییر رنگ مواد پخت‌شده منجر شود. سامانه‌های پلیمرشدن برپایه شیمی تیول-ان دسته دیگری از رزین‌های چاپ‌پذیر را شامل می‌شود. این سامانه‌ها در کنار سایر مزایای آن‌ها از حساسیت کمتری به وجود اکسیژن برخوردارند. در ادامه، شیمی و کارایی رزین‌های حاوی اجزای تیولی و گروه آلکن یا آلکین در فرایند چاپ بررسی می‌شود.

### سامانه‌های برپایه شیمی تیول-ان و تیول-این

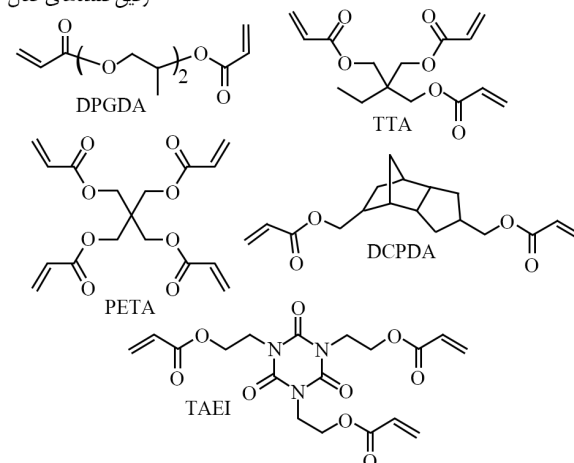
واکنش تیول‌ها با پیوندهای دوگانه کربن-کربن یا آن‌ها از واکنش‌های مورد توجه در سنتز ترکیبات و عامل‌دار کردن اجزای پلیمری است. این واکنش‌ها می‌توانند از طریق پلیمرشدن مرحله‌ای رادیکالی یا واکنش‌های افزایش مایکل انتشار یابند. رزین‌های برپایه تیول-ان (thiol-ene) در مقایسه با رزین‌های برپایه آکریلات، جمع‌شدگی کمتری را نشان می‌دهند. این مزیت به دلیل وقوع نقطه زل‌شدگی در تبدیل زیاد (بیش از ۳۰٪) بوده که خود مرهون رشد مرحله‌ای سامانه‌های تیول-ان است. اما همان‌طور که بیان شد، جمع‌شدگی تنها مشکل آکریلات‌ها نیست و وجود اکسیژن محلول در رزین و جو نیز سبب کندشدن واکنش می‌شود [۲۰]. این مشکل زمانی تشدید می‌شود که مخزن رزین سرباز باشد و سطح پخت در تماس با جو پیرامون قرار گیرد.

در سامانه‌های تیولی، تیول‌ها به‌عنوان هیدروژن‌دهنده برای تولید یک رادیکال پراکسید و یک رادیکال فعال تیل (thiyl) عمل می‌کنند و اثر بازدارندگی اکسیژن را کاهش می‌دهند. از دیگر مزیت‌های سامانه‌های تیولی در مقایسه با شبکه‌های (متا) آکریلاتی، زیست‌سازگاری بیشتر آن‌هاست. این مسئله سبب شده تا شیمی تیول-ان به‌عنوان رویکرد جذاب برای تهیه ساختارهای سه‌بعدی مختلف مانند سازه‌های هیدروژلی باشد [۲۱]. با وجود این مزایا، محدودیت‌هایی نیز وجود دارد که مانع از توسعه بیشتر آن‌ها در کاربردهای فرایند چاپ شده است.

مونومرهای ساختاری



رقیق‌کننده‌های فعال



شکل ۲- ساختار رزین یورتان آکریلات و رقیق‌کننده‌های متداول [۱۷].

بوده و لازم است با رقیق‌کننده فعال دارای گرانروی کم ترکیب شوند. رقیق‌کننده‌های فعال چندعاملی مانند دی‌پروپیلن گلیکول دی‌آکریلات (DPGDA) یا پنتا‌تری‌تول تترآکریلات (PETA) به‌منظور سرعت‌بخشی به شبکه‌ای شدن رزین‌ها استفاده می‌شوند (شکل ۲) [۱۷].

تریس [۲- (آکریلوئیل) اتیل] ایزوسیانات (TAEI) نوعی مونومر مایع فعال آکریلاتی با هسته ناجورحلقه است که می‌تواند به بهبود خواص مکانیکی محصول کمک کند [۱۲]. در چند پژوهش از دی‌آکریلات‌ها با هسته‌های سیکلوآلیفاتیک (مانند DCPDA) به‌عنوان مونومرهایی استفاده شده است که جمع‌شدگی کمتر و مدول بیشتر نسبت به سایر مونومرهای آکریلاتی فراهم می‌کنند [۱۸].

مونومرهای آکریلاتی با وجود مزایایی که دارند، مانند سایر مونومرهای وینیلی در طول پلیمرشدن تحت جمع‌شدگی قرار می‌گیرند. مقدار این جمع‌شدگی به ساختار مولکول بستگی دارد. به‌طور کلی، آکریلات‌های آروماتیک و سیکلوآلیفاتیک جمع‌شدگی کمتری نسبت به رقیق‌کننده‌های رایج دارند. به‌طور مثال، بیس فنول برپایه دی‌متاکریلات و گلیسیدیل متاکریلات حدود ۵٪ جمع‌شدگی دارد. در حالی که تری‌اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات جمع‌شدگی

رشد مرحله‌ای تشکیل می‌شوند، ساختار منظم‌تری نیز دارند. البته باید گفت، وجود پل‌های تیولی انعطاف‌پذیر در شبکه‌های تیول-ان به نرم‌شدگی بیش از حد و کمتر از محدوده دمایی استفاده‌شده مواد منجر می‌شود. Dias و همکاران، مشکل کاهش چشمگیر مدول را با سنتز اولیگویورتان‌های عامل‌دارشده با نوربورنن و پلیمرشدن آن‌ها با تری‌متیل‌پروپان تریس (مرکاپتوپروپیونات) رفع کردند. اعتقاد بر این است، پیوند هیدروژنی میان زنجیرهای پلیمر، سبب افزایش صلبیت شبکه سست تیول-ان می‌شود [۲۴]. یکی دیگر از رویکردها به منظور بهبود خواص مکانیکی رزین‌های تیول-ان، استفاده از مونومرهای سه‌عاملی از جمله تیول‌ها با آلایل‌اترها و متاکریلات‌هاست که در این صورت پلیمرهای حاصل مدول بیشتر و جمع‌شدگی کمتری خواهند داشت [۲۵].

فعالیت در زمینه ارتقای کارایی سامانه‌های تیولی در چاپ سه‌بعدی از موضوع‌های روزآمد گروه‌های پژوهشی است. Leonards و همکاران، اهمیت استوکیومتری را در رزین‌های تیول-ان برای کاربرد در چاپ سه‌بعدی به منظور کنترل و بهبود عمق پخت نشان دادند [۲۶]. Joshi و همکاران یک رنگ‌ساز دوفوتونی (۶-بنزوتیازول-۲-ایل-۲-نفتیل)-دی‌فنیل آمین را به رزین تجاری NOA 72 (رزین برپایه مرکاپتواسترها و تتراهیدروفوران متاکریلات) اضافه و از این فرمول‌بندی برای چاپ قطعات میکروسکوپ نوری استفاده کردند [۲۷]. رزین‌های NOA از لحاظ اپتیکی شفاف هستند و پلیمرهایی با ضریب شکست بیشتر نسبت به رزین‌های آکریلاتی ایجاد می‌کنند. تری‌آلیل ایزوسیانات که به‌عنوان جزئی از رزین‌های چندگانه NOA 61 به‌کاربرده می‌شود (شکل ۴)، توسط Sun و همکاران برای ساخت عدسی‌های نوری استفاده شد [۲۸، ۲۹]. تری‌متیل‌پروپان تریس (۳-مرکاپتوپروپیونات) (TMPMP)، پنتا‌تری‌تول تتر (۳-مرکاپتوپروپیونات) (PETMP)، تریس [۲]- (۳-مرکاپتوپروپیونیلوکسی) اتیل [ایسوسیاناتک (TMI) و پنتا‌تری‌سیتریک (۳-مرکاپتوپروپیونات) (PE-1) از مونومرهای تیول مناسب برای چاپ سه‌بعدی هستند (شکل ۴).

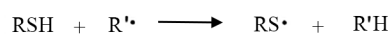
بررسی‌های بیشتر در زمینه شیمی تیول نشان می‌دهد، واکنش افزایشی آلکیل تیول‌ها با ترکیبات آلکین انتهایی از سرعت واکنش زیادی برخوردار بوده و با پلیمرشدن افزایشی آلکن‌ها قابل مقایسه است. مزیت شیمی تیول-این (thiol-yne) این است که دو تیول می‌توانند با هر گروه آلکین واکنش دهند و موادی با دمایی انتقال شیشه‌ای زیاد نسبت به شبکه‌های تیول-ان ایجاد کنند. سامانه تیول-این نیز تمایل به کاهش جمع‌شدگی دارد. با این حال، تبدیل نهایی در این سامانه‌ها ممکن است در حد انتظار نباشد و محدودیت‌هایی

ماندگاری ضعیف (به دلیل تشکیل پیوند دی‌سولفید اکسایشی) و بوی ناخوشایند ترکیبات تیولی از مهم‌ترین محدودیت‌های آن‌هاست. افزون بر این، این رزین‌ها شبکه‌های همگن (از طریق سینتیک رشد مرحله‌ای) با پیوندهای انعطاف‌پذیر تیواتر تشکیل می‌دهند که ممکن است به تشکیل موادی با مدول کم منجر شود. با این حال، مدول کم را می‌توان با افزودن مونومر متاکریلات به رزین‌های تیول-ان بهبود بخشید و نوعی سامانه ترکیبی ایجاد کرد [۲۲].

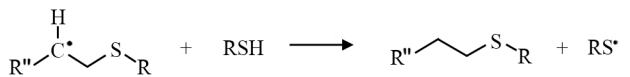
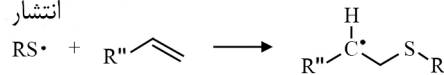
اولین سامانه تیول-ان بررسی‌شده به‌عنوان جایگزین آکریلات‌ها، نمونه‌ای بود که جزء آن در آن یک دی‌نوربورنن بوده و از حلقه‌زایی دیلز-آلدلر یک دی‌آکریلات (دی‌ال آکریلات‌های متنوع شامل هگزان دی‌ال دی‌آکریلات) با سیکلوپنتادی‌ان تشکیل شده بود. در نسبت مولی برابر با پلی‌تیول (پنتا‌تری‌تول تترامرکاپتوپروپیونات)، این رزین با دوز تابش بسیار کمتر در مقایسه با DGEBA پخت‌پذیر است. تیول‌ها می‌توانند با اهدای یک اتم هیدروژن و تشکیل رادیکال پروکسید بازدارندگی اکسیژن را کاهش دهند که در طی آن یک رادیکال فعال تیل حاصل می‌شود (شکل ۳). افزودنی دیگری که برای کاهش بازدارندگی اکسیژن در SLA آزمایش شده است، ترکیب تری‌فنیل فسفین است. اگرچه تیول‌ها و فسفین‌ها هر دو می‌توانند پخت نوری را در مجاورت جو داشته باشند، اما در فرمول‌بندی، آکریلات‌ها پایداری زیادی ندارند. در این مورد، می‌توان با استفاده از یک بافر و یک بازدارنده رادیکالی پایداری را بهبود بخشید [۲۳].

پلیمرهای برپایه تیول-ان نسبت به شبکه‌های آکریلاتی، شکنندگی کمتری دارند. این مواد برای برخی از کاربردهای که نیازمند نرمی، مناسب هستند. نتایج نشان داده است، شبکه‌های تیول-ان که با سینتیک

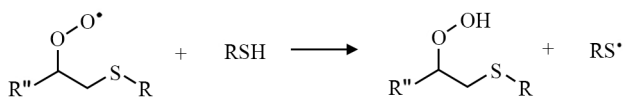
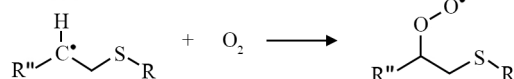
آغاز



انتشار



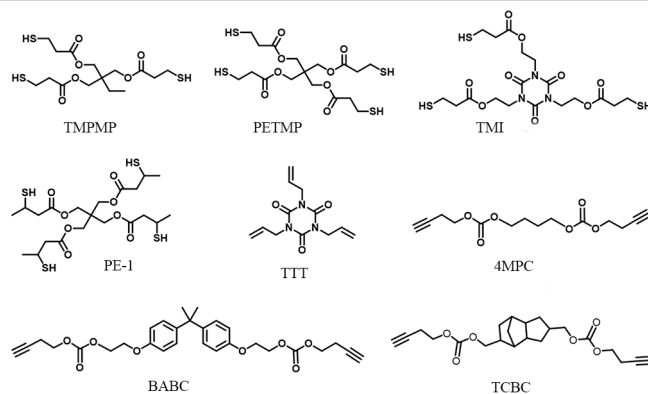
واکنش با اکسیژن



شکل ۳- واکنش‌های تیول-ان [۲۲].



اپوکسیدها یکی از رایج‌ترین مونومرهای استفاده‌شده در سامانه‌های چاپ کاتیونی هستند که به‌طور درخور توجهی در طول شبکه‌ای شدن نوری، جمع‌شدگی کمتری (حجمی ۲ تا ۳٪) نسبت به آکریلات‌ها نشان می‌دهند. این ویژگی به باز شدن حلقه اپوکسی در طول فرایند نسبت داده می‌شود [۳۳]. در این راستا، AlMousawi و همکاران، به‌منظور کاهش اثر جمع‌شدگی مشاهده‌شده در اجسام چاپ‌شده از طریق پلیمر شدن رادیکال آزاد، استفاده از آزا هلیسن‌ها (azahelicenes) را در ترکیب با هگزافلوروفوسفات بیس (۴-ترشیاری بوتیل فنیل)-یدونیوم (Iod) به‌عنوان آغازگر نور مرئی برای آغاز پلیمر شدن کاتیونی EPOX برای ساخت اشیای چاپ‌شده سه‌بعدی گزارش کردند که جمع‌شدگی به‌مراتب کمتری نسبت به سامانه‌های آکریلاتی مشاهده شد [۳۴]. سرعت واکنش نیز عامل دیگری در موفقیت رزین و جمع‌شدگی آن بود و در این زمینه دستیابی به ترکیب مناسب، نیازمند بهینه‌سازی اجزای سامانه است. بسته به ساختار مولکولی مونومرها، واکنش‌پذیری آن‌ها نیز متفاوت است. به‌طور کلی، مونومرهای دارای اپوکسیدهای سیکلوآلیفاتیک مانند ۴-وینیل سیکلو هگزن دی‌اکسید (VCDE) که در شکل ۶ نشان داده شده است، به‌دلیل فشار حلقه مستعد واکنش سریع هستند. مونومرهای اپوکسی با گروه‌های هسته‌دوست شامل بخش استری، ممکن است پروتون‌دار شوند و واکنش‌پذیری را کاهش دهند. برای مثال، واکنش‌پذیری مونومر ۴،۳-اپوکسی سیکلو هگزیل متیل-۴،۳-

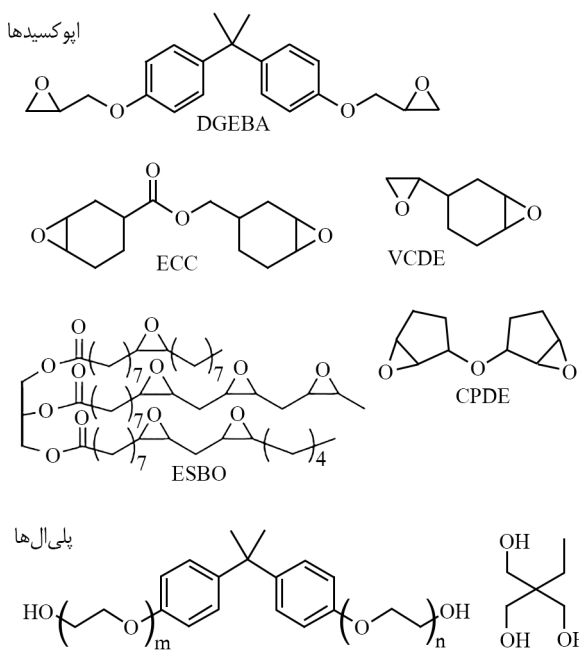


شکل ۴- نمونه‌هایی از ترکیبات تیول-ان/تیول-این در رزین‌های نورحساس تجاری [۲۸].

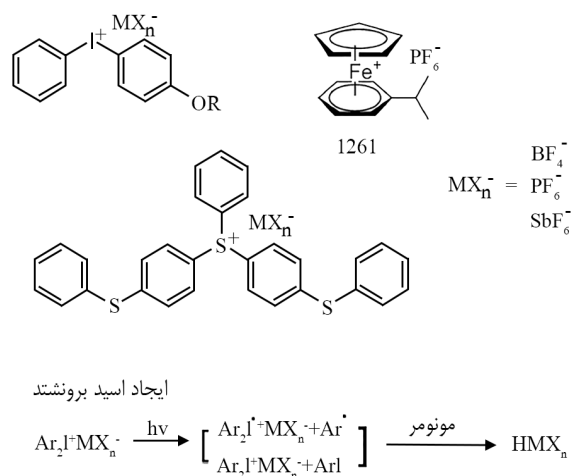
را برای استفاده در فرایند چاپ سه‌بعدی پایه نوری ایجاد کند [۳۰].

### رزین‌های اپوکسی و پلیمر شدن کاتیونی

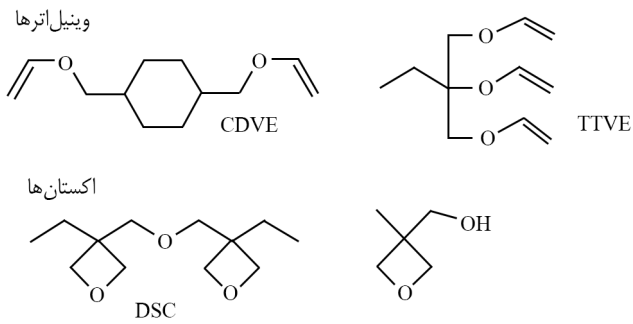
اولین بار در دهه ۱۹۷۰، پلیمر شدن نوری کاتیونی با هدف رفع برخی از کاستی‌های پلیمر شدن رادیکالی گسترش یافت. اولین آغازگرهای نوری کاتیونی موفق، نمک‌های آریل یدونیوم ( $Ar_2I^+X^-$ ) با یک یون همراه ( $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $AsF_6^-$  و  $SbF_6^-$ ) بودند (شکل ۵) [۳۱]. این ترکیبات پایدار گرمایی بوده و با قرارگیری در معرض تابش فرابنفش مخلوطی از کاتیون‌ها، رادیکال کاتیون‌ها و واسطه‌های رادیکالی را تشکیل می‌دهند. واکنش بیشتر حد واسطه‌ها با حلال یا مونومر سبب تشکیل سوپر اسید  $HMX_n$  می‌شود که به‌عنوان اصلی‌ترین عامل برای پلیمر شدن کاتیونی عمل می‌کند [۳۲]. پلیمر شدن کاتیونی افزون بر استفاده در پوشش‌ها، در کاربرد چاپ سه‌بعدی نیز با استفاده از مونومرهای اپوکسی تجاری مانند DGEBA نیز درخور توجه است.



شکل ۶- مونومرهای اپوکسید و زنجیرهای پلی‌ال در پلیمر شدن کاتیونی [۱۸].



شکل ۵- آغازگرهای کاتیونی و نمای پلیمر شدن کاتیونی نوری [۳۱].

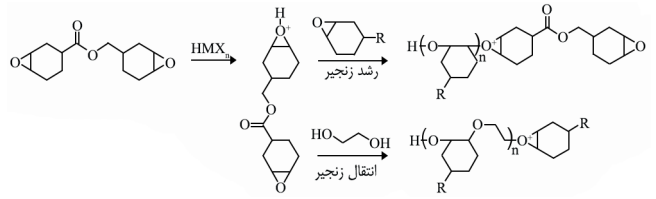


شکل ۸- مونومرهای رایج وینیل اتر و اکستان گزارش شده در پژوهش‌های مربوط به SLA [۳۸].

افزایش سرعت پلیمر شدن می‌شود، بلکه این مونومرها در طول فرایند ساخت افزایشی به اندازه کافی سخت می‌شوند و استحکام مطلوبی را فراهم می‌کنند. مزیت استفاده از این نوع رزین‌های هیبریدی دوپختی (dual-cure) از ابتدای آغاز فناوری SLA مورد توجه بوده است. رزین‌های برپایه یک مونومر با واکنش پذیری زیاد (آکریلات یا وینیل اتر) سبب جمع‌شدگی و واپیچش قطعه می‌شود و مخلوط کردن با مونومرهایی که واکنش پذیری کمتری دارند (مانند اپوکسیدها) سبب می‌شود، عامل واپیچش به‌طور درخور ملاحظه‌ای کاهش یابد [۳۸].

آکریلات‌ها و اپوکسی‌ها در شرایط مختلف پلیمر می‌شوند و تمایل زیادی به واکنش با یکدیگر ندارند. بنابراین، طی واکنش آن‌ها کوپلیمر تشکیل نمی‌شود، بلکه یک شبکه پلیمری درهم‌نفضی (IPN) حاصل می‌شود. در سامانه‌های متشکل از DGEBA و ECC، بخش آکریلات سریع‌تر واکنش نشان داده، در حالی که بخش اپوکسی با قطع منبع تابش نیز به واکنش ادامه می‌دهد. افزون بر اپوکسیدها، مونومرهای اکستان دوجانشینی (DSO) نیز می‌توانند پلیمر شدن نوری کاتیونی انجام دهند. این مونومرها، نه تنها جمع‌شدگی کمی در حد اپوکسیدها دارند، بلکه بسیار فعال‌تر از اپوکسیدها هستند و سرعت فرایند را افزایش می‌دهند (شکل ۸). از دیگر مزیت‌های اکستان‌ها، افزایش مقاومت سازه در برابر آب است که به دلیل افزایش چگالی شبکه رخ می‌دهد [۳۹].

سامانه‌های هیبریدی برپایه ترکیب اپوکسی با سیلیکون‌ها و اپوکسی-آکریلات با سیلیکون‌ها نیز گزارش شده است. این سامانه‌ها، افزون بر سرعت زیاد فرایند چاپ، به دلیل وجود مولکول‌های سیلیکونی، سبب پایداری گرمایی زیاد و خواص مکانیکی مطلوبی در قطعه ایجاد می‌شوند [۴۰]. شکل ۹ سنتز یک رزین هیبریدی اپوکسی، سیلیکون و آکریلات موسوم به BETMS



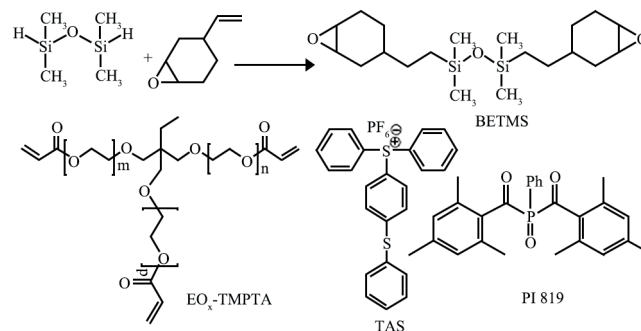
شکل ۷- رشد زنجیری در پلیمر شدن کاتیونی مونومرهای دی‌اپوکسید و انتقال زنجیر به دی‌ال‌ها [۳۶].

اپوکسی سیکلوهگزان کربوکسیلات (ECC) ده مرتبه آهسته‌تر از سایر مشتقات اپوکسیدهای بدون گروه‌های هسته‌دوست است [۳۵]. از جمله اپوکسیدهای رایج استفاده شده در SLA می‌توان به مشتقات بیس فنول A (مانند DGEBA)، ECC و اپوکسید الکل‌های آلیفاتیک مثل تری‌متیلول پروپان اشاره کرد [۱۸].

اپوکسی‌های پخت‌شده با روش کاتیونی به‌طور اساسی با رزین‌های اپوکسی پخت‌شده با آمین‌های متداول متفاوت‌اند. در حالی که پخت کاتیونی از مسیر رشد زنجیر انجام می‌شود، پخت با آمین از طریق پلیمر شدن مرحله‌ای است که به تفاوت درخور توجهی در ساختار پلیمر منجر می‌شود (شکل ۷). شبکه پخت‌شده با روش کاتیونی دارای تعداد زیادی نقاط اتصال در طول زنجیر پلیمری است که موجب افزایش شکنندگی نمونه می‌شود. برای مقابله با چگالی شبکه‌ای زیاد، از الکل‌ها به‌عنوان عامل انتقال زنجیر استفاده می‌کنند. پلی‌استر و پلی‌اتر دی‌ال‌هایی (شکل ۶) در ثبت اختراع‌ها گزارش شده‌اند که در غلظت‌های wt % ۲۰-۵ استفاده شده‌اند [۳۶].

پلیمر شدن نوری مونومرهای اپوکسید بسیار آهسته‌تر از مونومرهای آکریلات بوده و بدین دلیل اپوکسیدها به‌ندرت به‌تنهایی در رزین‌های چاپ‌پذیر استفاده می‌شوند. اولین کاربرد اپوکسیدها در SLA نیز در ترکیب با مونومرهای فعال وینیل اتر پلیمر شده به روش کاتیونی بوده است. مونومرهای وینیل اتر واکنش‌پذیر مانند ۴،۱-سیکلوهگزان دی‌متانول دی‌وینیل اتر را می‌توان در ترکیب با اپوکسیدها برای تسریع واکنش پلیمر شدن استفاده کرد [۳۷]. سنتز وینیل اترها مشابه سنتز اپوکسیدها بوده و در هر دو از یک نوع دی‌ال (مثل بیس فنول A)، تری‌ال‌ها و پلی‌ال به‌عنوان خوراک اولیه استفاده می‌شود. این کار سبب تولید محصولاتی چون ۴،۱-سیکلوهگزان دی‌متانول دی‌وینیل اتر (CDVE)، بیس فنول A دی‌وینیل اتر، پلی‌یورتان دی‌وینیل اترها و تری‌متیلول پروپان تری‌وینیل اتر (TTVE) می‌شود (شکل ۷) [۳۸]. استفاده از وینیل اترها در ترکیب با اپوکسیدها نه تنها موجب





شکل ۹- نمایی از فرایند سنتز BETMS و ساختارهای نورپلیمرها و آغازگرهای نوری [۴۱].

را نشان می‌دهد که توسط Zhao و همکاران گزارش شده است [۴۱]. چالش اصلی در این گونه سامانه‌ها، عدم سازگاری سیلیکون با آغازگرهای کاتیونی بوده که ناشی از تفاوت قطبیت آن‌هاست. یک فرایند پخت ترکیبی نوری-گرمایی می‌تواند راهکاری برای رفع این چالش باشد [۴۲].

## نتیجه‌گیری

تولید افزایشی به فرایند ساخت اجسام سه‌بعدی از روی مدل‌های گرافیکی از پیش معین اتلاق می‌شود که به کمک رایانه و با افزودن متوالی و لایه‌به‌لایه مواد انجام می‌شود. سه‌بعدی لیتوگرافی که در آن اجسام سه‌بعدی از طریق انجماد نورپلیمر مایع بر اثر تابش فرابنفش

تولید می‌شوند، یکی از اساسی‌ترین فناوری‌های توسعه‌یافته است. ملزومات اصلی برای نورپلیمرهای استفاده‌شده در چاپ سه‌بعدی شامل سرعت پخت زیاد، پایداری و زمان انبارداری مناسب، گرانروی کم، عدم سمیت و خواص مکانیکی مطلوب پس از پخت است. نورپلیمرها را می‌توان با توجه به سازوکار واکنش پلیمرشدن به دو دسته رادیکال آزاد و نورپلیمرهای یونی تقسیم کرد. نورپلیمرهای رادیکال آزاد، مبتنی بر مونومرها یا اولیگومرهای است که به‌وسیله گروه‌های وینیل عامل‌دار می‌شوند. این مواد دارای سرعت پخت زیاد و از چقرمگی مناسبی برخوردار بوده اما اثر بازدارندگی اکسیژن و جمع‌شدگی زیاد از محدودیت‌های اصلی آن‌ها به‌شمار می‌رود. نورپلیمرهای کاتیونی به‌طور عمده برپایه اپوکسیدها یا اکستان‌ها بوده و نسبت به اکسیژن حساسیتی ندارند. همچنین، میزان جمع‌شدگی کمتری را نشان می‌دهند. با این حال، سرعت پخت کمی دارند که برای فرایند چاپ مناسب نیست. نورپلیمر هیبریدی متشکل از رزین‌های اپوکسی و آکریلات‌ها به‌صورت تجاری توسعه یافته، اما جزئیات ساختاری آن‌ها محرمانه است. تلاش‌هایی که امروزه در حال انجام است، طراحی رزینی با چقرمگی و استحکام بسیار زیاد است که بتواند جایگزینی برای قطعات فلزی باشد. جایگزینی مرحله تابش‌دهی رزین با سایر فرایندها مانند پخت گرمایی، یکی دیگر از موضوعات روز گروه‌های پژوهشی بوده که به‌ویژه در زمینه چاپ نمونه‌های زیستی حائز اهمیت است.

## مراجع

- Kumar P., Rajak D.K., Abubakar M., Ali S.G.M., and Hussain M., 3D Printing Technology for Biomedical Practice: A Review, *J. Mater. Eng. Perform.*, **30**, 5342-5355, 2021.
- Korium M. and Heikki H., *Development of a Metal 3D Printing Process for Jewelry Production Utilizing Titanium*, MSc Thesis, Finland, LUT University, June 2019.
- Han X., Yang D., Yang C., Spintzyk S., Scheideler L., Li P., and Rupp F., Carbon Fiber Reinforced PEEK Composites Based on 3D-Printing Technology for Orthopedic and Dental Applications, *J. Clin. Med.*, **8**, 240, 2019.
- Jagadiswaran B., Alagarasan V., Palanivelu P., Theagarajan R., Moses J.A., and Anandharamkrishnan C., Valorization of Food Industry Waste and By-Products Using 3D Printing: A Study on the Development of Value-Added Functional Cookies, *Future Food.*, **4**, 100036, 2021.
- Kotta S., Nai A., and Alsabeelah N., 3D Printing Technology in Drug Delivery: Recent Progress and Application, *Curr. Pharm. Des.*, **24**, 5039-5048, 2018.
- Zamborsky R., Kilian M., Jacko P., Bernadic M., and Hudak R., Perspectives of 3D Printing Technology in Orthopaedic Surgery, *Bratisl. Lek. Listy*, **120**, 498-504, 2019.
- Pavan Kalyan B.G. and Kumar L., 3D Printing: Applications in Tissue Engineering, Medical Devices, and Drug Delivery, *AAPS PharmSciTech*, **23**, 1-20, 2022.
- Layani M., Wang X., and Magdassi S., Novel Materials for 3D Printing by Photopolymerization, *J. Adv. Mater.*, **30**, 1706344, 2018.
- Fu J., Yin H., Yu X., Xie C., Jiang H., Jin Y. et al., Combination of 3D Printing Technologies and Compressed Tablets for Preparation of Riboflavin Floating Tablet-in-Device (TiD)

- Systems, *Int. J. Pharm.*, **549**, 370-379, 2018.
10. Mondschein R.J., Kanitkar A., Williams C.B., Verbridge S.S., and Long T.E., Polymer Structure-Property Requirements for Stereolithographic 3D Printing of Soft Tissue Engineering Scaffolds, *Biomaterials*, **140**, 170-188, 2017.
  11. Mao Y., Yu K., Isakov M.S., Wu J., Dunn M.L., and Jerry Q.-H., Sequential Self-Folding Structures by 3D Printed Digital Shape Memory Polymers, *Sci. Rep.*, **5**, 1-12, 2015.
  12. Ligon S.C., Liska R., Stampfl J., Gurr M., and Mühlaupt R., Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing, *Chem. Rev.*, **117**, 10212-10290, 2017.
  13. Zirak N., Shirinbayan M., Benfriha K., Deligant M., and Tcharkhtchi A., Stereolithography of (Meth)Acrylate-based Photocurable Resin: Thermal and Mechanical Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **139**, 52248, 2022.
  14. Pala N.B., Mangadlao J.D., de Leon A.C.C., Palaganas J.O., Pangilinan K.D., Lee Y.J. et al., 3D Printing of Photocurable Cellulose Nanocrystal Composite for Fabrication of Complex Architectures via Stereolithography, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 34314-34324, 2017.
  15. Murphy E.J., Ansel R.E., and Krajewski J.J., Method of Forming a Three-Dimensional Object by Stereolithography and Composition Therefore, *US Pat. 4,942,001*, 1990.
  16. Hull C.W., Spence S.T., Lewis C.W., Vinson W., Freed R.S., and Smalley D.R., Stereolithographic Curl reduction, *US Pat. 5,772,947*, 1998.
  17. Ueda, M., Takase K., and Kurosawa T., Stereolithography Resin Compositions and Three-Dimensional Objects Made Therefrom, *US Pat. 12/531,948*, 2010.
  18. Steinmann B., Wolf J.P., Schulthess A., and Hunziker M., Photosensitive Compositions, *US Pat. 5,476,748*, 1995.
  19. Kim L.U., Kim J.W., and Kim C.K., Effects of Molecular Structure of the Resins on the Volumetric Shrinkage and the Mechanical Strength of Dental Restorative Composites, *Biomacromolecules*, **7**, 2680-2687, 2006.
  20. McNair O.D., Janisse A.P., Krzeminski D.E., Brent D.E., Gould T.E., Rawlins J.W. et al., Impact Properties of Thiol-Ene Networks, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 11004-11013, 2013.
  21. Qin X.H., Gruber P., Markovic M., Plochberger B., Klotzsch E., Stampfl J. et al., Enzymatic Synthesis of Hyaluronic Acid Vinyl Esters for Two-Photon MicroFabrication of Biocompatible and Biodegradable Hydrogel Constructs, *Polym. Chem.*, **5**, 6523-6533, 2014.
  22. Senyurt A.F., Wei H., Phillips B., Cole M., Nazarenko S., Hoyle C.E. et al., Physical and Mechanical Properties of Photopolymerized Thiol-Ene/Acrylates, *Macromolecules*, **39**, 6315-6317, 2006.
  23. Ligon S.C., Husar B., Wutzel H., Holman R., and Liska R., Strategies to Reduce Oxygen Inhibition in Photoinduced Polymerization, *Chem. Rev.*, **114**, 557-589, 2013.
  24. Dias A.J.A.A., Houben E.J.E., Steeman P.A.M., and Wei H., Radiation Curable ThiolEne Composition, *Eur. Pat. 1477511A1*, 2004.
  25. Patel R., Rhodes M., and Zhao Y., Photocurable Compositions, *US Pat. 8,097,399*, 2012.
  26. Ahmed K., Naga N., Kawakami M., and Furukawa H., Extremely Soft, Conductive, and Transparent Ionic Gels by 3D Optical Printing, *Macromol. Chem. Phys.*, 1800216, 2018.
  27. Joshi M.P., Pudavar H.E., Swiatkiewicz J., Prasad P.N., and Reianhardt B.A., Three-Dimensional Optical Circuitry Using Two-Photon-Assisted Polymerization, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 170-172, 1999.
  28. Zhang J. and Xiao P., 3D Printing of Photopolymers, *Polym. Chem.*, **9**, 1530-1540, 2018.
  29. Berglund G.D. and Tkaczyk T.S., Enabling Consumer-Grade 3D-Printed Optical Instruments-A Case Study on Design and Fabrication of a Spectrometer System Using Low-Cost 3D Printing Technologies, *Opt. Contin.*, **1**, 516-526, 2022.
  30. Park H.Y., Kloxin C.J., Scott T.F., and Bowman C.N., Stress Relaxation by Addition-Fragmentation Chain Transfer in Highly Cross-Linked Thiol-yne Networks, *Macromolecules*, **43**, 10188-10190, 2010.
  31. Crivello J.V., The Discovery and Development of Onium Salt Cationic Photoinitiators, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **37**, 4241-4254, 1999.
  32. Crivello J.V. and Dietliker K., *Photoinitiators for Free Radical Cationic and Anionic Photopolymerisation*, John Wiley and Sons, Chichester, 1998.
  33. Lapin S.C., Snyder J.R., Sitzmann E.V., Barnes D.K., and Green G.D., Stereolithography Using Vinyl Ether-Epoxy Polymers, *US Pat. 5,437,964*, 1995.
  34. Al Mousawi A., Dumur F., Garra P., Toufaily J., Hamieh T., Goubard F. et al., Azahelicenes as Visible Light Photoinitiators for Cationic and Radical Polymerization: Preparation of Photoluminescent Polymers and Use in High Performance LED Projector 3D Printing Resins, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **55**, 1189-1199, 2017.
  35. Crivello J.V. and Varlemann U., *Photopolymerization: Fundamentals and Applications*, Scranton A.B., Bowman C.N., and Pfeiffer R.W. (Eds.), ACS Symposium Series, 82-94, 1997.
  36. Steinmann B. and Schulthess A., Liquid, Radiation-Curable Composition, Especially for Stereolithography, *US Pat. 5,972,563*, 1999.
  37. Lapin S.C., Snyder J.R., Sitzmann E.V., Barnes D.K., and Green G.D., Stereolithography Using Vinyl Ether-Epoxy Polymers, *US Pat. 5,437,964*, 1995.
  38. Lapin S.C. and Brautigam R.J., Stereolithography Using Vinyl

- Ether Based Polymers, *US Pat. 5,506,087*, 1996.
39. Yamamura T., Watanabe T., Takeuchi A., and Ukachi T., Photo-Curable Resin Composition Used for Photo-Fabrication of Three-Dimensional Object, *US Pat. 5,981,616*, 1999.
40. Putzien S., Louis E., Nuyken O., Crivello J.V., and Kühn F.E., UV Curing of Epoxy Functional Hybrid Silicones, *J. Appl. Polym. Sci.*, **126**, 1188-1197, 2012.
41. Zhao T., Yu R., Li X., Zhang Y., Yang X., Zhao X. et al., A Comparative Study on 3D Printed Silicone-Epoxy/Acrylate Hybrid Polymers via Pure Photopolymerization and Dual-Curing Mechanisms, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 5101-5111, 2019.
42. Gupta A. and Ogale A.A., Dual Curing of Carbon Fiber Reinforced Photoresins for Rapid Prototyping, *Polym. Compos.*, **23**, 1162-1170, 2002.