ПРИБОРЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА, 2020, № 6, с. 105–108

ЛАБОРАТОРНАЯ ТЕХНИКА

УДК 53.072.8+54.116+53.06

УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ТРЕХМЕРНОЙ КРИОПЕЧАТИ

© 2020 г. А. В. Миронов[a,*], П. Ю. Алгебраистова[c], В. С. Комлев[a,b], О. А. Миронова[a], В. К. Попов[a]

[a] Институт фотонных технологий ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН
Россия, 108840, Москва, Троицк, ул. Пионерская, 2

[b] Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
Россия, 119334, Москва, Ленинский просп., 49

[c] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, 1

*e-mail: scftlab@gmail.com

Поступила в редакцию 19.04.2020 г.
После доработки 08.05.2020 г.
Принята к публикации 11.05.2020 г.

Описана установка, позволяющая изучать физико-химические процессы структурообразования, протекающие при температурно-индуцированных агрегатных переходах жидких и гелеобразных композиций в ходе трехмерной печати в условиях значительных температурных градиентов. Основу установки составляют трехмерная координатная система с обогреваемым пневматическим дозатором вязкотекучих композиций и подложка, охлаждаемая до –190°С. Для охлаждения подложки предусмотрено использование жидкого азота, твердого диоксида углерода или встроенной системы охлаждения на элементе Пельтье. Установка оснащена средствами контактного температурного контроля и видеофиксации.

DOI: 10.31857/S0032816220050328

Для большинства видов трехмерной (3D) печати ключевым звеном технологического процесса является метод понижения текучести материала от значений, позволяющих дозировать его с необходимой точностью, до значений, обеспечивающих сохранение формы изготавливаемого объекта. В той или иной форме этот процесс реализуется практически во всех базовых технологиях аддитивного производства. При печати гидрогелями [1, 2] или термоэкструзионной печати [3] кинетика отверждения материала критически важна для получения заданной геометрии изделия, тогда как для стереолитографии [4, 5], струйной печати [6, 7] или селективного лазерного спекания [8, 9] форма и структура образца поддерживаются за счет неизрасходованного исходного материала.

Быстрый переход текучих материалов в твердое агрегатное состояние может быть обеспечен быстрым охлаждением материала в условиях значительного локального градиента температуры от положительных значений у инжекционного сопла до отрицательных – у рабочей подложки. Такой процесс носит название криопечати [10, 11] и используется для формирования структур из материалов, для которых невозможна смена агрегатного состояния иным путем, например, химической сшивкой. Традиционным подходом является комбинирование криопечати с последующей сублимационной сушкой, что позволяет получать объекты произвольной формы и с высокопористой структурой.

Для расширения области возможных применений вышеописанного подхода нами разработана на современной элементной базе установка, позволяющая в лабораторных условиях проводить исследования различных физико-химических процессов в ходе трехмерной печати в условиях градиентов температуры до 200°С/мм (рис. 1).

Принцип работы установки основан на формировании трехмерного объекта путем нанесения водных растворов или коллоидов через сопла *5* различного диаметра (100–1000 мкм) на охлаждаемую до –190°С подложку. Дозирование материалов осуществляется с помощью обогреваемого пневматического экструдера *4*, в качестве резервуара в котором используются одноразовые полимерные шприцы объемом 2–10 мл. Заполненный материалом резервуар герметично закрывается пробкой, которая одновременно является поршнем, что позволяет заранее готовить,

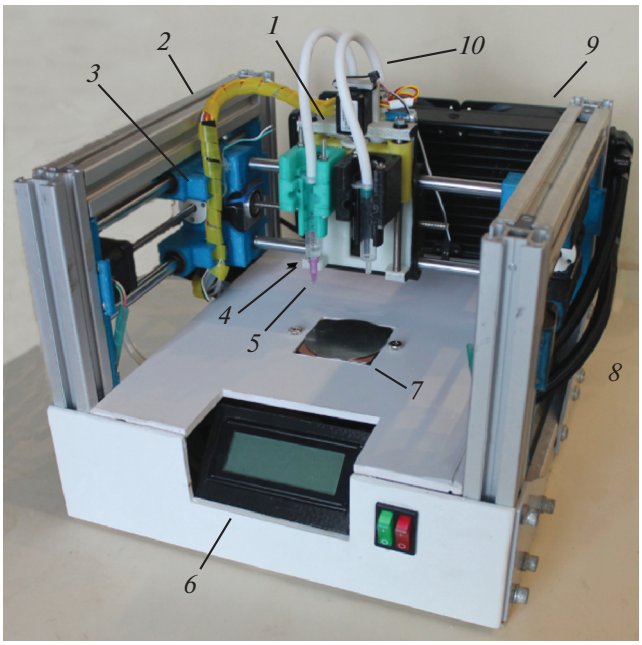

Рис. 1. Установка для трехмерной криопечати. *1* – привод вертикального позиционирования; *2* – рама установки; *3* – приводы горизонтального позиционирования; *4* – печатающее устройство; *5* – резервуар с соплом; *6* – жидкокристаллический экран; *7* – охлаждаемый столик с камерой охлаждения; *8* – гидролинии охлаждающей жидкости; *9* – радиатор жидкостного охлаждения; *10* – пневмолинии системы дозирования.

стерилизовать и осуществлять быструю смену резервуара в процессе печати.

После установки в принтер резервуара поршень перемещается в нем под действием сжатого воздуха, давление которого регулируется в пределах 0.01–0.60 МПа. На резервуар устанавливается электрорезистивный обогреватель мощностью 12 Вт, температура измеряется с помощью двух терморезисторов Epcos 100k, установленных: один – под обогревателем, а второй – на сопле экструдера.

Позиционирование экструдера по заданным в компьютерной модели координатам осуществляется трехкоординатной системой перемещений, состоящей из алюминиевого шасси *2* и парных несущих цилиндрических направляющих с линейными шариковыми подшипниками, а также шаговых двигателей с винтовыми передачами *1*, *3*, обеспечивающих перемещение печатной головки массой 150 г с ускорениями до 100 мм/с при минимальном шаге 2.5 мкм и точности позиционирования ~25 мкм.

Рабочий столик (рис. 2), обеспечивающий быструю заморозку печатаемой структуры, состоит из подложки из нержавеющей стали *1* и камеры для жидкого азота или твердого диоксида углерода в медной “рубашке” *3*, охлаждаемой однокаскадным элементом Пельтье TEC1-12709 (*6*) с холодопроизводительностью 80 Вт и перепадом температур до 65°C. Для предотвращения обмерзания подложки на установку может быть установлена система поддува сухого азота от внешнего источника.

Контроль температурного режима печати обеспечивается набором основных и вспомогательных термометров на основе терморезисторов, подключенных к микроконтроллеру установки. Для измерений криогенных температур в конструкции столика использованы терморезисторы

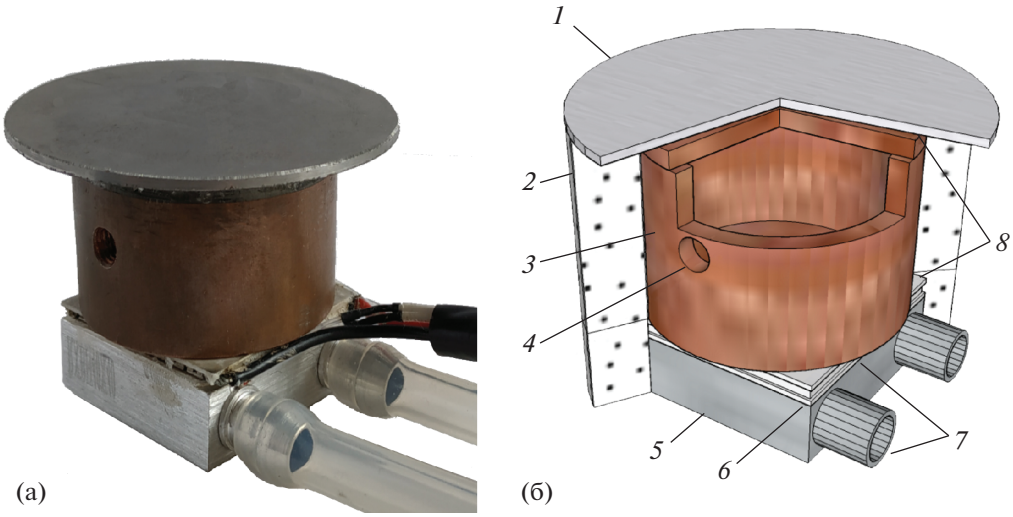

Рис. 2. Общий вид (**а**) и устройство (**б**) охлаждаемого столика установки для трехмерной криопечати. *1* – рабочая поверхность; *2* – термоизоляционный кожух; *3* – камера-“рубашка” для хладагента; *4* – штуцер компенсатора давления; *5* – жидкостный теплообменник элемента Пельтье; *6* – элемент Пельтье; *7* – точки установки вспомогательных терморезисторов Epcos 100k; *8* – точки установки низкотемпературных терморезисторов Rotronic RMS-T10-0001.

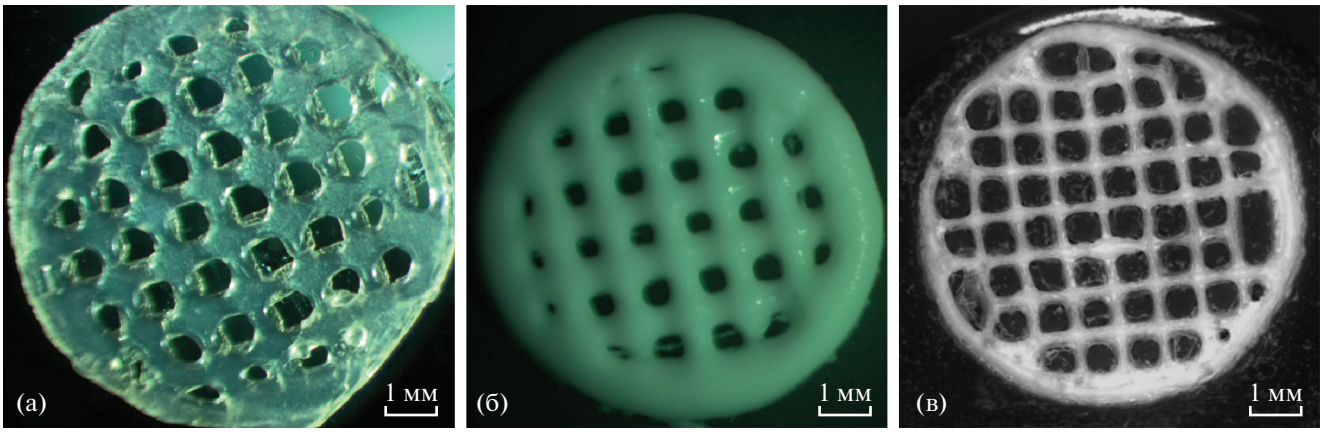

Рис. 3. Образцы биосовместимых матриксов, изготовленных с помощью разработанной установки 3D-печати: **а** – из водных растворов альгината натрия; **б** – из водных растворов альгината с содержанием мелкодисперсного фосфата кальция; **в** – из водных растворов альгината натрия после сублимационной сушки.

Rotronic RMS-T10-0001 (*8*) с диапазоном измерений от –196 до 25°C. Для нормального функционирования установки ряд вспомогательных терморезисторов (Epcos 100k) обеспечивает измерение температур в системе теплоотвода *5* элемента Пельтье.

Все терморезисторы подключены через делители напряжения к 10-битным аналогово-цифровым преобразователям основного модуля управления установки, выполненного на микроконтроллере Atmel ATMega 2560. Точность измерения температуры не хуже 1.0°C для терморезисторов Rotronic и 0.5°C для Epcos 100k. Этот же модуль осуществляет управление пятью электромеханическими приводами установки через дополнительную плату RAMPS 1.4.

Управление установкой обеспечивается компьютером с помощью свободно распространяемого программного обеспечения фирмы Repetier Host (Hot-World GmbH & Co. KG, Германия) или собственной разработки. Используемое программное обеспечение позволяет подготовить управляющую программу по данным компьютерной трехмерной модели, что дает возможность в автоматическом режиме осуществлять послойную печать требуемого объекта, а также обеспечивает режим ручного управления и отображение текущих рабочих параметров установки.

Для удобства оператора и осуществления функций обратной связи при печати установка оснащена цифровой камерой. В случае использования программного обеспечения собственной разработки с помощью этой камеры можно контролировать геометрию потока в зоне экструзии.

На рис. 3 приведены изображения экспериментальных образцов биосовместимых матричных структур, напечатанных на разработанной установке. Представленные образцы в виде решетчатых дисков диаметром 7–10 мм предназначены для первичных клеточных испытаний трехмерных матриксов, полученных из вязкотекучих композиций на основе водных растворов альгината натрия. В качестве исходных материалов для печати использовались гидрогели на основе альгинатов натрия (Fluka, Химмед), а также композиции на их основе, содержащие мелкодисперсный трикальцийфосфат.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части разработки процессов трехмерной печати и РФФИ (18-29-11081_мк) в части получения и исследования свойств гидрогелевых композиций и мелкодисперсных наполнителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lee J.M., Yeong W.Y.* // Adv. Healthc. Mater. 2016. V. 5. № 22. P. 2856. https://doi.org/10.1002/adhm.201600435
2. *Li J., Wu C., Chu P.K., Gelinsky M.* // Mater. Sci. Eng.: R: Reports. 2020. V. 140. https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100543
3. *Long J., Gholizadeh H., Lu J., Bunt C., Seyfoddin A.* // Curr. Pharm. Des. 2016. V. 23. Issue 3. P. 433. https://doi.org/10.2174/1381612822666161026162707
4. *Dudova D.S., Bardakova K.N., Kholkhoev B.C., Ochirov B.D., Gorenskaia E.N., Farion I.A., Burdukovskii V.F., Timashev P.S., Minaev N.V., Kupriyanova O.S.* // J. Appl. Polym. Sci. 2018. V. 135. Issue 27. https://doi.org/10.1002/app.46463

5. *Manapat J.Z., Chen Q., Ye P., Advincula R.C.* // Macromol. Mater. Eng. 2017. V. 302. Issue 9. https://doi.org/10.1002/mame.201600553
6. *Ke D., Bose S.* // Addit. Manuf. 2018. V. 22. P. 111. https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.04.020
7. *Dini F., Ghaffari S.A., Jafar J., Hamidreza R., Marjan S.* // Met. Powder Rep. 2020. V. 75. Issue 2. P. 95. https://doi.org/10.1016/j.mprp.2019.05.001
8. *Koo J.H., Ortiz R., Ong B., Wu H.* // Laser Addit. Manuf.: Mater. Des. Technol. Appl. / Ed by Milan Brandt. Woodhead Publishing, 2017. P. 205. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100433-3.00008-7
9. *Минаев Н.В., Миронов А.В., Минаева С.А., Миронова О.А., Сячина М.А., Krumins E., Howdle S., Попов В.К.* // ПТЭ. 2020. № 2. С. 153. https://doi.org/10.31857/S0032816220020135
10. *Munir N., Larsen R.S., Callanan A.* // Bioprinting. 2018. V. 10. https://doi.org/10.1016/j.bprint.2018.e00033
11. *Kam D., Chasnitsky M., Nowogrodski C., Braslavsky I., Abitbol T., Magdassi S., Shoseyov O.* // Colloids and Interfaces. 2019. V. 3. № 2. P. 46. https://doi.org/10.3390/colloids3020046