

# Stereolitografideki fotopolimerizasyon sürecinin matematiksel modellenmesi ve simülasyonu

Gökçen Alev ALTUN-ÇİFTÇİOĞLU\*, Ayşegül ERSOY-MERİÇBOYU

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

## Özet

Ultraviyole (UV) ışın etkisi ile bir sıvı reçinenin istenilen geometriye sahip katı cisimlere dönüşümünü sağlayan stereolitografi tekniğinin temel süreci olan fotopolimerizasyon sürecinin anlaşılması, stereolitografi tekniğinin kullanıldığı üretimler için kritik öneme sahiptir. Çalışma koşullarının fotopolimerizasyon sürecine olan etkilerinin belirlenmesi, stereolitografide istenilen boyutta ve kalitede ürünün elde edilmesini sağlamaktadır. Bu çalışmada, stereolitografi cihazında farklı koşullarda gerçekleştirilen fotopolimerizasyon sürecinin simülasyonu için deterministik yaklaşımı temel alan bir matematiksel model geliştirilmiştir. Geliştirilen matematiksel modeli oluşturan iki boyutlu kısmi diferansiyel denklemlerin çözümü COMSOL paket programı yardımıyla sonlu farklar yöntemi uygulanarak belirli sınır koşulları için çözülmüştür. Bu modelde, fotopolimerizasyon sırasında gerçekleşen kimyasal tepkimelere (başlama, yayılma, sonlanma ve yavaşlama) ait kinetik eşitliklerin yanısıra ısı ve kütle aktarım etkilerini temsil eden eşitlikler de göz önünde bulundurulmuştur. Matematiksel modelin, stereolitografide fotopolimerizasyon yoluyla katı cisim oluşma sürecini başarılı bir şekilde tanımlayabildiği görülmüştür. Simülasyonlar UV ışın kaynağının üç farklı tarama hızı ( $2.72 \times 10^{-1}$  m/s,  $2.72 \times 10^{-2}$  m/s ve  $1.18 \times 10^{-2}$  m/s) için yapılmıştır. Simülasyon sonuçları, UV ışın kaynağının tarama hızındaki değişimin tepkime dönüşümüne olan etkisini ve buna bağlı olarak katı cismin boyutlarında meydana gelen değişimi de açıkça ortaya koymuştur. Yapılan simülasyonlar sonucunda UV ışınının reçine içindeki derinliğine bağlı olarak tepkime dönüşüm eğrileri elde edilmiş ve bu eğrilerin yardımıyla fotopolimerizasyon sonucu oluşacak katı cismin boyutları belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Fotopolimerizasyon, matematik modelleme, stereolitografi.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: G.A. ALTUN-ÇİFTÇİOĞLU. gokcen@eng.marmara.edu.tr; Tel: (216) 348 02 92.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Mathematical modeling and simulation of photopolymerization process" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 19.06.2008 tarihinde dergiye ulaşılmış, 17.07.2008 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.07.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Mathematical modeling and simulation of photopolymerization process in stereolithography

### Extended abstract

Stereolithography (SL) is one of the most widely used and cost-effective method for creating three-dimensional objects from thin layers of hardened liquid polymers. Generally, an intense ultraviolet (UV) light source is used to solidify these liquid polymers, which are also known as resins, from a series of consecutive two-dimensional (2-D) cross sections. Often data from computer-aided design software is used to control the precise movements of the UV light source as it builds the object. The resulting product may serve as a prototype for engineering designs before its mass production and for low-volume manufacturing applications.

Photopolymerization, which is the underlying basic reaction mechanism of SL has a wide range of applications such as: creating decorative and protective coatings, fabricating biomedical prostheses, contact lenses, dental restorations, manufacturing electronic components paints or printing inks, composite materials, and making fiber optic coatings. In SL technique a liquid resin is converted to a solid object of desired geometry by photopolymerization process. Thus, the modeling and simulations of the photopolymerization process that takes place in SL is very important for products manufactured by this technique. The determination of the variation of photopolymerization reaction conversion and the gelation time under different conditions is important for manufacturing products with desired qualities. The absorption of the UV light by the photoinitiator molecules mixed into the resin creates highly reactive radicals, and these radicals interact with the functional groups of monomers that compose the resin. This, in turn, converts the monomers into radicals and starts a chain reaction, which causes a large percentage of the monomers in the resin to ultimately become entangled in a highly cross-linked polymeric network. The key advantages of using light-induced photopolymerization are that such processes tend to be less damaging to the environment; because they generally use smaller amounts of solvents or solvent-free formulations, very high reaction rates at room temperature, spatial control of the process, low energy input; thus being generally economic, and chemical versatility since a wide variety of polymers can be polymerized photochemically.

Over the last few decades, a considerable literature has accumulated for the purpose of understanding the kinetics, photoinitiators, polymerization systems, and applications of the photopolymerization process. The most important parameters which govern the photopolymerization process are the temperature, the UV light equipment, the UV light penetration depth, the UV light properties (wavelength and intensity), the functionality and reactivity of the monomer, and initial loading concentration and reactivity of the photoinitiator. The kinetics studies mainly measured and simulated double bond conversion and determined the effect of the parameters just mentioned above on the overall double bond conversion. The effect of these parameters on the cure depth of the sample and photoinitiator loading concentration, in contrast, has not been nearly as well studied.

In this study, the effect of the scanning speed of the UV light source on the photopolymerization process in SL was simulated. For this purpose, a mathematical model consisting of 2-D Partial Differential Equations (PDE) and based on deterministic approach was developed. This model was solved by using COMSOL package software by application of finite element method. Besides the kinetic equations representing the process reactions, the equations that include the heat and the mass transfer effects in the reaction volume were also considered in the model. The resin chosen for the simulation composed of acrylate monomer, which has four functional units, and the photoinitiator, which has high absorption coefficient at the frequency of the UV light used in the simulations. Simulations were performed for three different UV light scanning speeds of 0.272 m/s, 0.0272 m/s and 0.018 m/s. These speeds chosen so that the resulting polymerized solid objects would have different dimensions. The dimensions of these solid objects were calculated and compared by using the model described above. The simulation results showed that the effect of oxygen inhibition reactions are more dramatic at higher UV light scanning speeds. Thus, the dimension of the parts obtained at lower UV light scanning speed of 0.018 m/s were found to be higher than the parts obtained at UV light scanning speed of 0.0272 m/s. In addition, due to the oxygen inhibition effect any polymerized solid parts were not obtained at the highest UV light scanning speed of 0.272 m/s from the simulation of the model.

**Keywords:** Photopolymerization, mathematical modeling, stereolithography.

## **Giriş**

Stereolitografi (SL), bilgisayar destekli tasarımı yapılmış karmaşık geometriye sahip cisimlerin istenilen boyutta ve düzgün yüzeyli olarak üç boyutlu katı prototiplerini hızlı şekilde üretimini sağlayan bir yöntemdir (Cumpston vd., 1999; Jacobs, 1992; Kawata vd., 2001). Bilgisayar kontrollü ultraviyole (UV) ışın kaynağı ve UV ışını etkisi ile polimerleşebilen sıvı reçine bu üretimin temel elemanlarıdır. Sıvı reçine, içerisine yerleştirilmiş ve aşağı yukarı hareket edebilen gözenekli bir platform yardımı ile tabaka tabaka polimerleşerek istenen üç boyutlu katı nesne oluşturulur. Bu süreç esnasında UV ışın kaynağı üretilen cismin geometrisine uygun bir profille bilgisayar kontrolünde reçine yüzeyini tarar. Polimerleşen tabakanın aşağı çekilerek yerine bir sonraki tabaka için polimerleştirilecek sıvı reçinenin dolması işlemi de bilgisayar kontrollü olarak gerçekleştirilir. Ardışık düzende oluşan bu tabakalar, yüzeylerindeki radikal ve çift bağlar sayesinde birbirlerine otomatik olarak yapışır. Süreç sonunda, oluşan cisim SL cihazından alınarak temizlenir ve UV ışını altında bir süre bekletilerek tamamen katılaşması sağlanır (Kawata vd., 2001; Fang vd., 2004; Slopek vd., 2006).

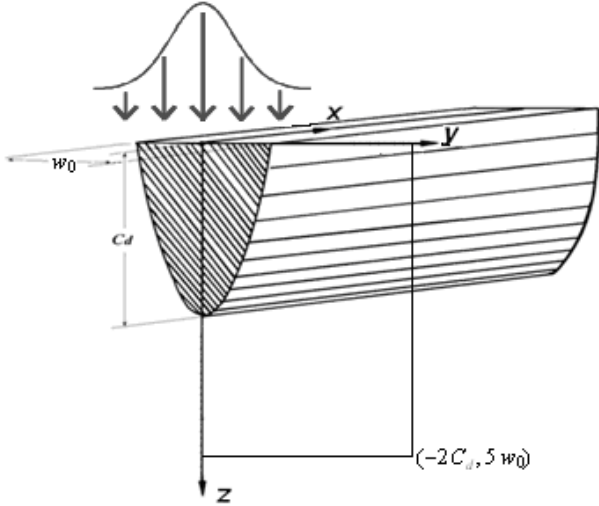
SL ile üretim yöntemindeki temel süreç fotopolimerizasyon sürecidir. Bu nedenle fotopolimerizasyon sürecine etki eden parametrelerin belirlenerek bu etkilerin tanımlanması SL tekniği ile üretilen prototip veya endüstriyel ürünlerin kalite ve maliyetleri için kritik öneme sahiptir. Oksijenin yavaşlatıcı (inhibitör) etkisi nedeniyle, fotopolimerizasyon tepkimelerinin hızları ortamdaki oksijen miktarına bağlı olarak önemli oranda yavaşlayabilmektedir. (Dufaud ve Corbel, 2002; Goodner ve Bowman, 2002; Slopek vd., 2006). Dolayısıyla fotopolimerizasyon sürecinin reçine içerisine nüfuz eden oksijen moleküllerinden nasıl etkilediğinin anlaşılması büyük önem taşımaktadır. Fotopolimerizasyon süreci esnasında meydana gelen ısıl deformasyonlar ve hacimsel küçülmelerden kaynaklanan gerilimler de SL uygulamalarını olumsuz yönde etkileyen diğer önemli problemler arasında sayılabilirler (Hur vd., 2000; Slopek vd., 2006). Bu tür etkiler bilgisayar ile tasarımı yapılmış cismin hedeflenen şeklini ve boyutlarını

nı önemli ölçüde etkilemektedir. Bu tür problemlerin ortadan kaldırılması veya etkilerinin minimuma indirilmesi için genel olarak iki farklı yol izlenmektedir (Brunner ve Ferguson, 1996; Zhou vd., 1999). Birinci yol deneme-yanılma deneyleri ile en mükemmel sonucu verecek çalışma koşullarının belirlenmesidir (Brunner ve Ferguson, 1996; Zhou vd., 1999; Lee vd., 2001; Goodner ve Bowman, 2002). İkinci yol ise, süreç optimizasyonu ile ilgili doğru tahminleri yapabilen matematiksel modeller geliştirilerek sürecin simülasyonunun yapılmasıdır (Onuh ve Hon, 1998; Zhou vd., 1999). SL uygulamalarında fotopolimerizasyon ile reçinenin sıvı fazdan katı faza geçişi sırasında meydana gelen temel tepkimeler; başlatma, yayılma, sonlanma, ve yavaşlatma şeklinde sıralanabilir.

Bu çalışmada, SL cihazında gerçekleştirilen fotopolimerizasyon süreci ile ilgili doğru tahminler yapabilen bir matematiksel model geliştirilmiştir. Geliştirilen modelde iki boyutlu kısmi diferansiyel denklemler kullanılmış ve başlatma, yayılma, sonlanma ve yavaşlatma gibi temel fotopolimerizasyon tepkimelerine ilave olarak ısı ve kütle aktarımı etkileride gözönüne alınmıştır (Hur vd., 2000; Goodner ve Bowman, 2002; Fang vd., 2004). Ayrıca, bu denklemlerdeki hız sabitleri yayılma ve sonlanma reaksiyonları üzerindeki difüzyon ve serbest hacim etkilerini de dikkate almaktadır (Andrzejewska, 2001; Goodner ve Bowman, 2002; Lovestead vd., 2002; Achilias, 2007). COMSOL paket programı kullanılarak çözümleri birbirine bağlı lineer olmayan iki boyutlu kısmi diferansiyel denklemler sonlu farklar yöntemi ile çözülmüştür ve dönüşümün UV ışınının tarama hızına bağlılığı incelenmiştir.

## **Matematiksel model**

SL cihazında gerçekleşen fotopolimerizasyon sürecinin simülasyonu için kullanılan matematiksel model Şekil 1'de şematik olarak gösterilen tepkime hacmi için geliştirilmiştir. Bu modelde, fotopolimerizasyon için gerekli UV ışınının Gaussian şiddet dağılımına sahip olduğu, uzayla değişiminin yalnız  $z$  ve  $y$  doğrultusunda olduğu ve sıvı reçine yüzeyini  $x$  doğrultusunda taradığı kabul edilmiştir.



Şekil 1. Matematiksel modelin tepkime hacmi için şematik gösterimi

Sıvı reçinenin yüzeyini aydınlatan UV ışınının tepkime hacmindeki şiddet dağılımı aşağıdaki eşitlikte tanımlanmıştır (Jacobs, 1992):

$$A(t, y, z) = A_0 e^{-2\left((v_s(t-t_0))^2 + y^2\right)/w_0^2} e^{-z/C_d} \quad (1)$$

Bu eşitlikte,  $t$  (s) zamanı,  $w_0$  (m) UV ışınının yüzey üzerindeki aydınlatma yarıçapını,  $C_d$  (m) UV ışınının sıvı reçine içerisine nüfuz etme derinliğini,  $t_0$  (s) reçine içindeki ışık şiddetinin azalarak %13'e ulaştığı zamanı ve  $A_0$  ( $W/m^2$ ) UV ışın kaynağının şiddetini göstermektedir.

Gaussian şiddet dağılımına sahip UV ışın kaynağı sıvı reçinenin yüzeyini  $x$ -doğrultusunda tararken, polimerleşen reçine Şekil 1'de görüldüğü gibi parabolik silindir şeklini almaktadır (Jacobs, 1992). Bu şeklin tepkime zamanına bağlı olarak,  $y$ - $z$  düzleminde parabol oluşturacak şekilde katılmış birçok parabolik düzlemlerden oluştuğu kabul edilebilir. Bu düzlemler arasında  $x$  yönüne bağlı olarak meydana gelebilecek fiziksel farklılıkların ihmal edilebilecek kadar küçük olduğu kabul edilerek 3-boyutlu şekil 2-boyuta indirgenebilir.

Fotopolimerizasyon sürecinde esas olarak, başlatma, yayılma ve sonlanma adı verilen tepkimeler meydana gelmektedir. Bu tepkimelere ilave olarak ortamda bulunan oksijenin yavaş-

latma etkisi de dikkate alınmaktadır. Fotopolimerizasyon tepkimeleri ekzotermik olduğu için süreç esnasında meydana gelen sıcaklık değişimi aşağıdaki denklemle ifade edilebilmektedir (Bird vd., 2002; Goodner ve Bowman, 2002; Fang vd., 2004).

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \left( \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \Delta H \frac{\partial [M]}{\partial t} \quad (2)$$

Burada,  $\rho$  ( $kg/m^3$ ) yoğunluğu,  $C_p$  ( $J/kg \cdot K$ ) ısı kapasitesini,  $k$  ( $W/m \cdot K$ ) ısı iletim katsayısını,  $[M]$  ( $mol/m^3$ ) monomer derişimini,  $T$  (K) sıcaklığı ve  $\Delta H$  ( $J/mol$ ) entalpi değişimini göstermektedir. Fotopolimerizasyon sırasında monomer derişiminde meydana gelen değişim ise aşağıdaki denklemle ifade edilebilmektedir (Bird vd., 2002; Goodner ve Bowman, 2002; Fang vd., 2004).

$$\frac{\partial [M]}{\partial t} = D_M \left( \frac{\partial^2 [M]}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 [M]}{\partial z^2} \right) - R_p \quad (3)$$

Burada,  $D_M$  ( $m^2/s$ ) monomerin difüzyon katsayısı,  $R_p$  ( $mol/(m^3 \cdot s)$ ) ise fotopolimerizasyon sürecinin yayılma hızıdır.

UV ışınının Gaussian şiddet dağılımına sahip olduğu kabul edildiği için tepkime hacminde hem başlatıcı moleküllerin hem de polimerik radikallerin derişim gradyanları kendiliğinden oluşmaktadır. Bu nedenle geliştirilecek matematiksel modelde hem polimerik radikallerin hem de başlatıcı moleküllerin derişimlerinin yüksek olduğu bölgelerden düşük olduğu bölgelere difüzyon yoluyla hareketlerinin de göz önüne alınması gereklidir. Polimerik radikal ve başlatıcı moleküllerin derişimlerinin fotopolimerizasyon sırasındaki derişimleri (4) ve (5) no'lu denklemler ile ifade edilebilir (Bird vd., 2002; Goodner ve Bowman, 2002; Fang vd., 2004).

$$\frac{\partial [R^*]}{\partial t} = D_R \left( \frac{\partial^2 [R^*]}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 [R^*]}{\partial z^2} \right) + R_i - R_t - R_{in} \quad (4)$$

$$\frac{\partial [S]}{\partial t} = D_S \left( \frac{\partial^2 [S]}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 [S]}{\partial z^2} \right) - R_i / 2\phi \quad (5)$$

Bu eşitliklerdeki  $[R^*]$  ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ) herhangi bir anda tepkime ortamında bulunan farklı polimer radikallerinin toplam derişimini,  $R_i$ ,  $R_t$  ve  $R_{in}$  ( $\text{mol}/(\text{m}^3\cdot\text{s})$ ) sırasıyla, başlatma, sonlanma ve yavaşlama tepkimelerinin hızlarını,  $D_R$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) polimerik radikallerin difüzyon katsayısını,  $[S]$  ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ) başlatıcı molekül derişimini,  $D_S$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) başlatıcı moleküllerin difüzyon katsayısını ve  $\phi$  fotopolimerizasyon sürecini başlatan foton sayısının soğurulan foton sayısına oranını göstermektedir.

Oksijen varlığında gerçekleştirilen fotopolimerizasyon süreçlerinde serbest radikallerin oksijen tarafından yok edilmesi sonucu süreçte meydana gelen yavaşlama aşağıdaki denklem ile ifade edilebilmektedir.

$$\frac{\partial [O_2]}{\partial t} = D_o \left( \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial z^2} \right) - R_{in} \quad (6)$$

Burada  $[O_2]$  ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ) tepkime ortamında bulunan oksijen moleküllerinin derişimi,  $D_o$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) ise oksijen moleküllerinin difüzyon katsayısıdır.

Fotopolimerizasyon sürecini matematiksel olarak ifade eden ve (1)-(6) numaralı eşitliklerle verilen ikinci dereceden kısmi diferansiyel denklemlerin çözülebilmesi için bu denklemleri birbirine bağlayan tepkime hızlarının bilinmesi gereklidir. Başlatma, yayılma, sonlanma ve yavaşlama tepkime hızları derişim ve tepkime hız sabitleri cinsinden aşağıdaki eşitliklerle ifade edilebilmektedir.

$$R_i = \frac{4.606\phi\epsilon[S]\lambda A_0 z}{N_{Av}hc} \quad (7)$$

$$R_p = k_p [R^*][M] \quad (8)$$

$$R_t = k_t [R^*]^2 \quad (9)$$

$$R_{in} = k_{in} [O_2][R^*] \quad (10)$$

Başlatma tepkime hızına ait (7) no'lu denklemde,  $N_{Av}$  ( $1/\text{mol}$ ) Avogadro sayısı,  $h$  ( $\text{J}\cdot\text{s}$ ) Planck sabiti,  $z$  ( $\text{m}$ ) UV ışınının reçine içine nüfuz de-

rinliği,  $\lambda$  ( $\text{nm}$ ) UV ışınının dalga boyu,  $c$  ( $\text{m}/\text{s}$ ) ışık hızı, ve  $\epsilon$  ( $\text{m}^3/\text{mol}\cdot\text{m}$ ) başlatıcı moleküllerinin foton soğurma katsayısıdır. Bu denklemlerdeki yayılma, sonlanma ve yavaşlama hız sabitleri sırası ile  $k_p$ ,  $k_t$  ve  $k_{in}$  ( $\text{m}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$ ) olarak verilmiştir. Sıcaklığın yayılma ve sonlanma hız sabitlerine etkisi de aşağıda verilen Arrhenius denklemleri ile ifade edilmektedir.

$$k_{p0} = A_{Ep} e^{-E_p/RT} \quad (11)$$

$$k_{t0} = A_{Et} e^{-E_t/RT} \quad (12)$$

Bu eşitliklerdeki,  $A_{Ep}$  ve  $A_{Et}$  ( $\text{mol}/(\text{m}^3\cdot\text{s})$ ) yayılma ve sonlanma tepkimelerinin Arrhenius sabitleri,  $E_p$  ve  $E_t$  ( $\text{J}/\text{mol}$ ) yayılma ve sonlanma tepkimelerinin aktivasyon enerjileri ve  $R$  ( $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ) gaz sabitidir.

Yayılma ve sonlanma hız sabitlerini sıcaklığın yanısıra tepkime hacminin özellikleri ile difüzyon da etkilemektedir. Bu etkileri içeren hız sabitlerine ait denklemler aşağıda verilmiştir (Marten ve Hamielec, 1979; Marten ve Hamielec, 1982; Anseth ve Bowman, 1993).

$$k_p = \frac{k_{p0}}{1 + e^{A_p(1/v_f - 1/v_{fcp})}} \quad (13)$$

$$k_t = \frac{k_{t0}}{1 + \frac{1}{R_{rd}k_p[M]/k_{t0} + e^{-A_t(1/v_f - 1/v_{fct})}}} \quad (14)$$

Bu eşitliklerdeki,  $v_f$  polimerleşen sistemin serbest hacmi,  $v_{fcp}$  ve  $v_{fct}$  sırası ile yayılma ve sonlanma tepkimeleri için kritik serbest hacimler,  $A_p$  ve  $A_t$  yayılma ve sonlanma tepkimelerinin difüzyon kontrollü gerçekleştiği durum için difüzyon katsayılarıdır.  $R_{rd}$  ( $\text{m}^3/\text{mol}$ ) tepkime difüzyon parametresi olarak aşağıdaki eşitlik ile tanımlanmaktadır.

$$R_{rd} = \frac{k_t}{k_p [M]} \quad (15)$$

Polimerleşen sistemin serbest hacmi ise aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir (Goodner ve

Bowman, 2002; Lovestead vd., 2002; Anseth ve Bowman, 1993).

$$v_f = 0.025 + \alpha_M(T - T_{g,M})(1 - \phi_p) + \alpha_P(T - T_{g,P})\phi_p \quad (16)$$

Bu eşitlikteki,  $\alpha_M$  ve  $\alpha_P$  (1/K) monomer ve polimer için genleşme katsayıları,  $T_{g,M}$  ve  $T_{g,P}$  (K) monomer ve polimerin cam geçiş sıcaklıkları ve  $\phi_p$  polimerin hacimsel oran katsayısıdır.

SL uygulamalarındaki temel süreç olan fotopolimerizasyonun matematiksel modelini oluşturan (1)-(16) denklemlerinin Şekil 1’de verilen geometriye uygun sınır koşulları için çözülmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, söz konusu denklemlerin COMSOL paket programı ile çözümü yapılmış ve fotopolimerizasyon sürecine ait dönüşüm değerleri elde edilmiştir. Matematiksel model eşitliklerinin çözümünde kullanılan ve Şekil 1’deki geometriye uygun olan sınır koşulları aşağıda verilmiştir.

$$[H]_{(t=0)} = [H]_0 \text{ at } 0 \leq y \leq 5w_0, -2C_d \leq z \leq 0 \quad (17)$$

$$\frac{\partial [H]}{\partial y} = 0 \text{ at } y = 0, -2C_d \leq z \leq 0, t \geq 0 \quad (18)$$

$$[H]_{(t=0)} = [H]_0 \text{ at } y = 5w_0, -2C_d \leq z \leq 0 \quad (19)$$

$$\frac{\partial [H]}{\partial z} = 0 \text{ at } z = 0, 0 \leq y \leq 5w_0, t \geq 0 \quad (20)$$

$$[H]_{(t=0)} = [H]_0 \text{ at } z = -2C_d, 0 \leq y \leq 5w_0 \quad (21)$$

$$T_{(t=0)} = T_0 \text{ at } 0 \leq y \leq 5w_0, -2C_d \leq z \leq 0 \quad (22)$$

$$\frac{\partial T}{\partial y} = 0 \text{ at } y = 0, -2C_d \leq z \leq 0, t \geq 0 \quad (23)$$

$$T_{(t=0)} = T_0 \text{ at } y = 5w_0, -2C_d \leq z \leq 0 \quad (24)$$

$$k \frac{\partial T}{\partial z} = h(T_{inf} - T) \text{ at } z = 0, 0 \leq y \leq 5w_0, t \geq 0 \quad (25)$$

$$T_{(t=0)} = T_0 \text{ at } z = -2C_d, 0 \leq y \leq 5w_0 \quad (26)$$

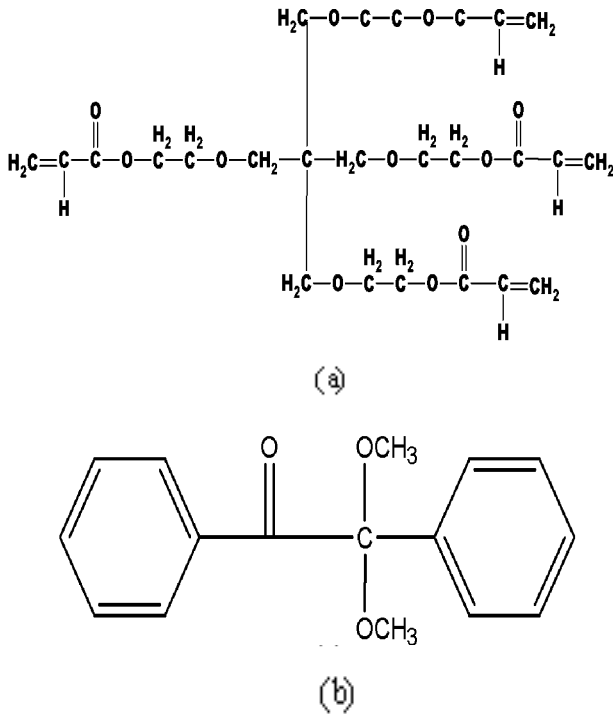
Sınır koşullarının ifadelerini basitleştirmek için; monomer  $[M]$ , polimer radikal  $[R^*]$ , başlatıcı molekül  $[S]$  ve oksijen  $[O_2]$  derişimlerinin hepsi  $[H]$  sembolü ile, bunların başlangıç değerleri ise  $[H]_0$  ile gösterilmiştir. SL cihazında gerçekleştirilen fotopolimerizasyon sırasında sıvı reçine hava ile temas halinde olduğu için hava ile reçine arasındaki ısı iletimi etkisini göstermek üzere (25) nolu sınır koşulu çözüme dahil edilmiştir. Burada,  $k$  (W/(m·K)) reçinenin ısı iletim katsayısını,  $h$  (W/(m<sup>2</sup>·K)) hava-reçine arasındaki ısı iletim katsayısını ve  $T_{inf}$  (K) stereolitografideki ortam sıcaklığını temsil etmektedir.

Sınır koşullarının polimerize edilmiş ve edilmemiş bölgeleri birbirinden ayıran parabolik ara yüzeyler üzerinden alınması hesaplamaları zorlaştıracağı için sınır koşullarının oluşturulmasında dikdörtgensel şekle sahip bölge esas alınmıştır (Şekil 1). Dikdörtgen şekle sahip bölge yeteri derecede büyük seçilerek polimerleşmemiş reçinenin fotopolimerizasyon tepkimelerinin meydana geldiği bölge için ısı deposu gibi davrandığı; yani, fotopolimerizasyon tepkimelerinin meydana geldiği bölgenin dışında kalan reçinenin özelliklerinin zamanla değişmediği kabul edilmiştir.

## Sonuçlar ve tartışma

Yukarıda tanımlanan matematiksel model eşitlikleri ve bu eşitliklerin çözümü için belirtilen sınır koşulları göz önüne alınarak ticari ismi SR494 olan ve kimyasal yapısı Şekil 2a’da verilen pentaerythritol tetraacrylate monomerinin stereolitografide gerçekleşen fotopolimerizasyon sürecinin simülasyonu COMSOL paket programı kullanılarak yapılmıştır. Başlatıcı madde ticari ismi Irgacure 651 (DMPA) olan ve kimyasal yapısı Şekil 2b’de verilen 2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethanone bileşiğidir.

Simülasyon için, COMSOL paket programına Tablo 1’de özetlenen çalışma parametre değerleri ile diğer parametreler ( $k_p$ ,  $k_t$ ,  $k_{in}$ ,  $A_p$ ,  $A_t$ ,  $E_p$ ,  $E_t$ ,  $A_{Ep}$ ,  $A_{Et}$ ,  $T_{g,M}$ ,  $T_{g,P}$ ,  $\phi_p$ ,  $k$ ,  $h$ ,  $\Delta H$ ,  $v_f$ ,  $v_{fcp}$ ,  $v_{fct}$ ,  $\alpha_M$  ve  $\alpha_P$ ) için literatürden alınan değerler başlangıç verisi olarak girilmiştir (Goodner ve Bowman, 2002; Tang, 2005).



Şekil 2. (a) SR494 monomeri ve (b) Irgacure 651 başlatıcı maddesinin kimyasal yapısı

Tablo 1. Simülasyon da kullanılan çalışma parametrelerinin değerleri

	Parametre ve birimi	Değeri
<b>SL parametreleri</b>	Lazer tarama hızı (v <sub>s</sub> ; m/s)	0.272/ 0.0272/ 0.018
	Reçine banyo sıcaklığı (T <sub>b</sub> ; K)	304.55
	Ortam sıcaklığı (T <sub>a</sub> ; K)	300.48
	Konveksiyon katsayısı (h; W/(m <sup>2</sup> K))	4.18
<b>Lazer parametreleri</b>	Lazer gücü (P <sub>L</sub> ; W)	0.0288
	Lazer dalga boyu (λ; nm)	325
	Lazer aydınlatma yarıçapı (ω <sub>0</sub> ; m)	0.00011
<b>Reçine bileşimi</b>	Monomer konsantrasyonu ([M]; mol/m <sup>3</sup> )	2136
	Başlatıcı konsantrasyonu ([S]; mol/m <sup>3</sup> )	89.82
	Oksijen konsantrasyonu ([O <sub>2</sub> ]; mol/m <sup>3</sup> )	0.001

Yapılan simülasyonda lazer tarama hızının fotopolimerizasyon ile elde edilen cismin boyutlarını ve şeklini nasıl etkileyeceği incelenmiştir. Bunun için matematiksel model denklemlerinin

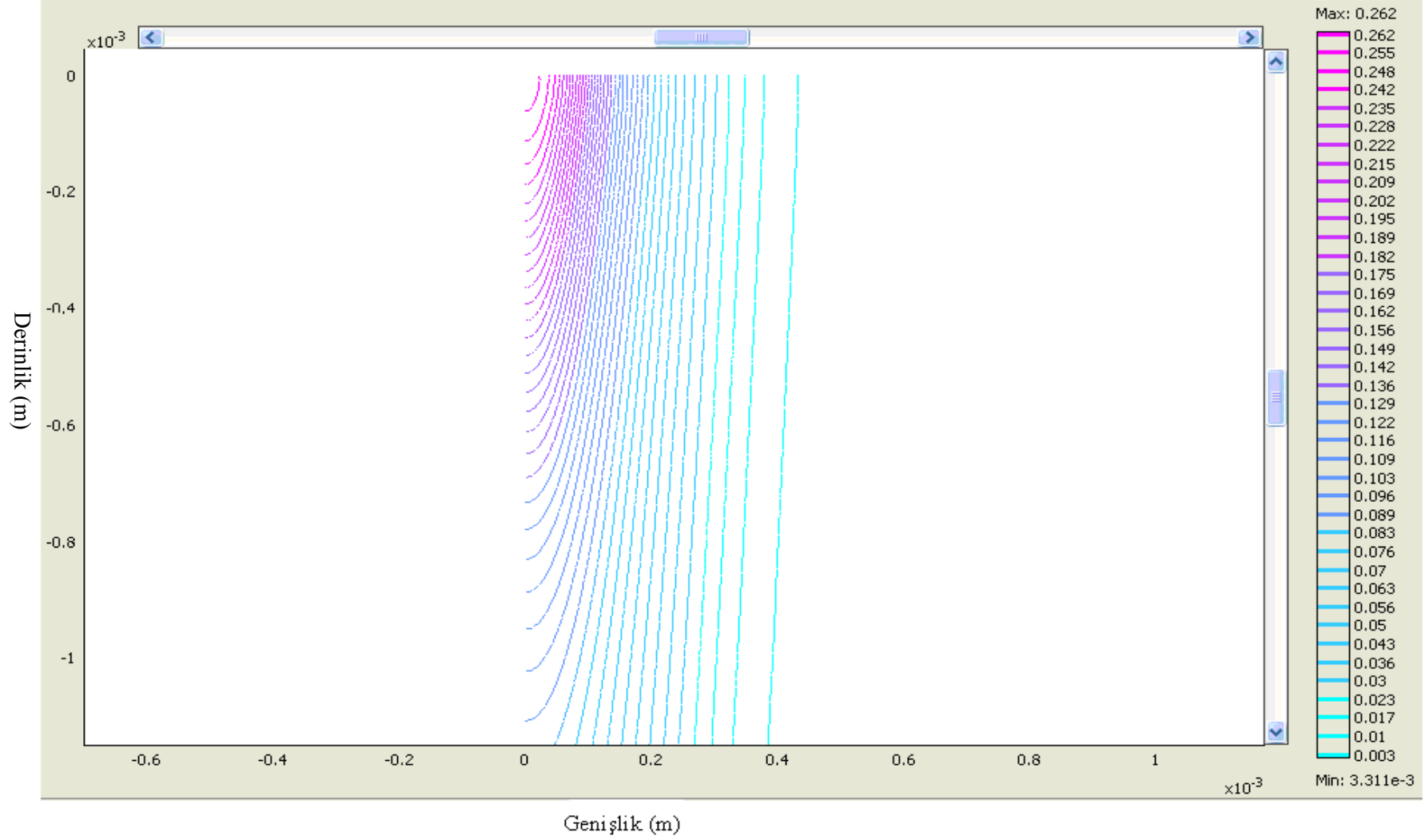
çözümü üç farklı tarama hızı ( $2.72 \times 10^{-1}$  m/s,  $2.72 \times 10^{-2}$  m/s ve  $1.18 \times 10^{-2}$  m/s) için yapılarak simülasyon sonuçları elde edilmiştir.

Yapılan simülasyonlarda toplam tepkime süresi 31 dakika olarak alınmış ve bu sürenin ilk 0.02 saniyesinde ağırlıkça %2 oranında başlatıcı madde içeren reçine yüzeyinin UV ışını ile aydınlatıldığı kabul edilmiştir. Böylece, tarama hızından bağımsız olarak tepkime ortamına aynı sayıda foton girişinin olması sağlanmıştır. Bu nedenle, simülasyonlar arasındaki temel fark tarama hızının artmasına paralel olarak, tepkime hacmine giren fotonların daha büyük hacme yayılması ve tepkime foton yoğunluğunun azalması şeklinde ifade edilebilir. Foton yoğunluğunun azalması sonucunda, birim hacim başına üretilen başlatıcı ve monomer radikal derişimi azalacağından, tepkime ortamına nüfuz eden oksijen moleküllerinin neden olduğu yavaşlatma tepkimelerinin etkisi artacaktır. Bunun tersine, foton yoğunluğunun yüksek olması halinde, üretilen başlatıcı ve monomer radikal derişimi de yüksek olacak ve yavaşlatma tepkimelerinin fotopolimerizasyon sürecine etkileri çok önemli olmayacaktır. Yani, düşük tarama hızlarında fotopolimerizasyon daha hızlı gerçekleşecek ve buna bağlı olarak polimerize olan hacim daha büyük olacaktır.

Farklı tarama hızları için yapılan simülasyonlar sonucu elde edilen ve tepkime süresi sonundaki dönüşümü derinlik (z) ve genişliğe (y) bağlı gösteren eğriler Şekil 3, 4 ve 5'te görülmektedir. Şekil 3 ve 4 karşılaştırıldığında, düşük tarama hızında gerçekleştirilen fotopolimerizasyon sonunda polimerleşen hacmin daha büyük olduğu açıkça görülmektedir. Bunun nedeni, yukarıda açıklandığı gibi tepkime ortamına nüfuz etmiş oksijenden kaynaklanan yavaşlatma tepkimelerinin tarama hızının artmasıyla daha baskın olmasıdır.

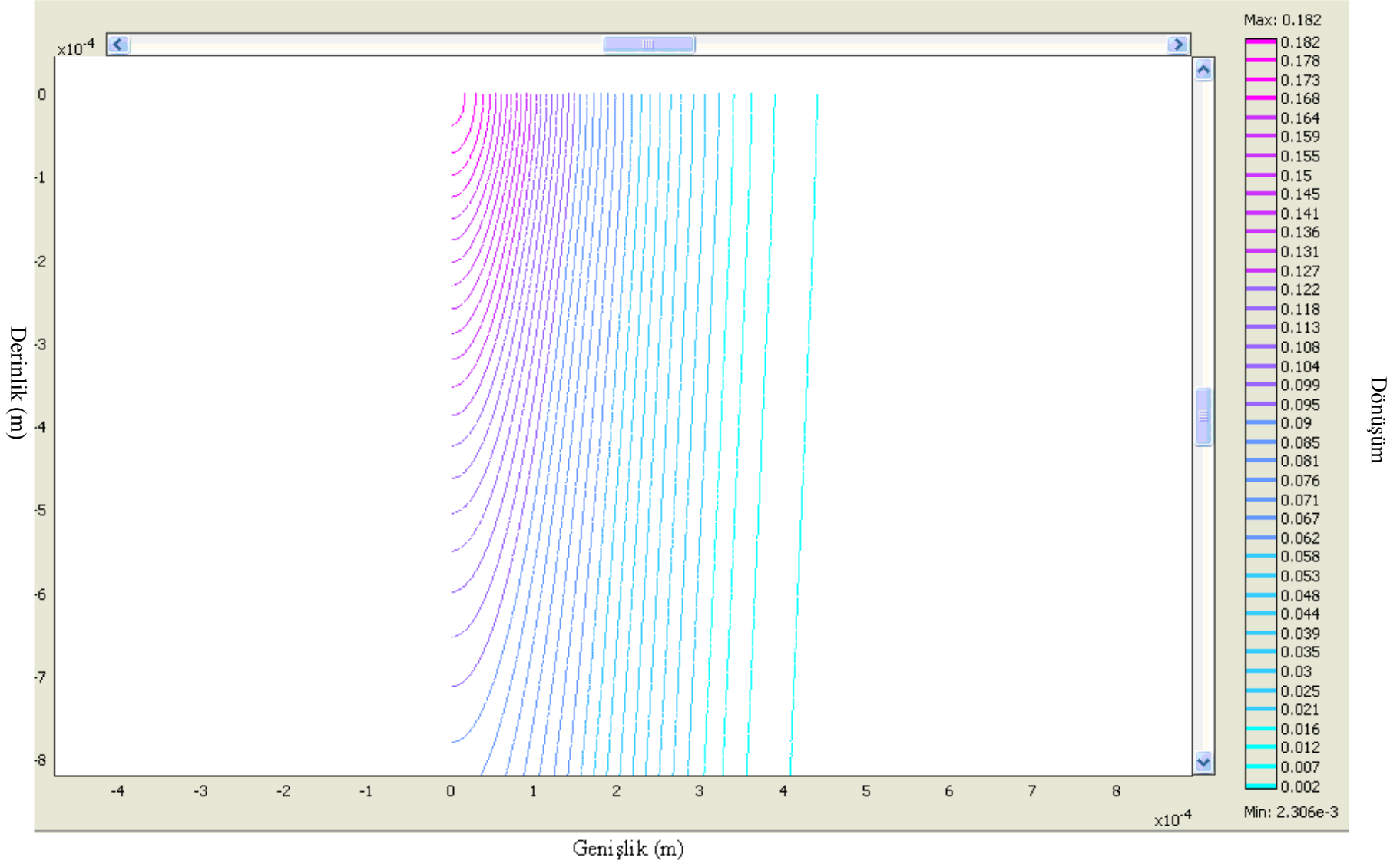
Ayrıca, Şekil 3 ve 4'te verilen eğrilerden, UV ışınının reçineye nüfuz etme derinliğine bağlı olarak tepkime dönüşümünün değiştiği de görülmektedir. Dönüşüm miktarı yüzeyde daha fazla iken reçinenin yüzeyinden uzaklaştıkça UV ışın şiddetinin azalması nedeniyle azalmıştır.

Dönüşüm



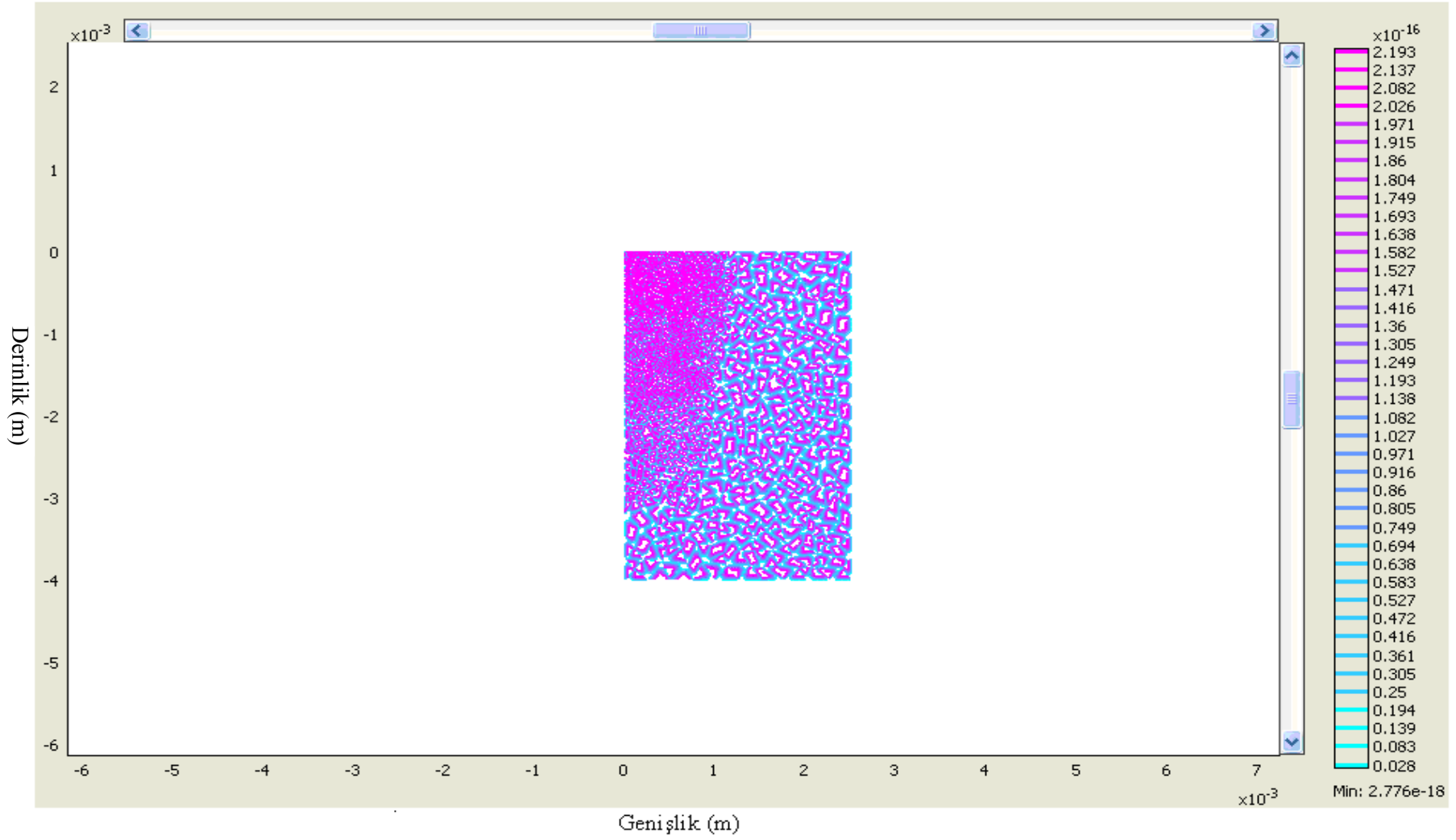
Şekil 3.  $1.18 \times 10^{-2}$  m/s tarama hızı için elde edilen simulasyon eğrileri





Şekil 4.  $2.72 \times 10^{-2}$  m/s tarama hızı için elde edilen simulasyon eğrileri

Dönüşüm



Şekil 5.  $2.72 \times 10^{-1}$  m/s tarama hızı için elde edilen simulasyon eğrileri

Şekil 5’te en yüksek tarama hızı olan  $2.72 \times 10^{-1}$  m/s için elde edilen simülasyon sonuçları görülmektedir. Bu şeklin diğerlerinden çok farklı olduğu ve polimerleşmiş hacimlere ait dönüşüm eğrilerini içermediği görülmektedir. Bunun nedeni, yüksek tarama hızlarında tepkime ortamındaki foton yoğunluğunun iyice azalması ve tepkime ortamına nüfuz eden oksijenden kaynaklanan yavaşlatma tepkimelerinin tepkime ortamında çok etkili olmasıdır.

Düşük tarama hızları ( $1.18 \times 10^{-2}$  m/s ve  $2.72 \times 10^{-2}$  m/s) için yapılan simülasyonlar sonucu elde edilen tepkime dönüşümlerinin tepkime süresine bağlı olarak değişimleri Şekil 6 ve 7’de verilmiştir. En yüksek tarama hızında ( $2.72 \times 10^{-1}$  m/s) belirgin bir tepkime dönüşümü elde edilemediği için bu hıza ait dönüşüm zaman grafiği verilmemiştir.

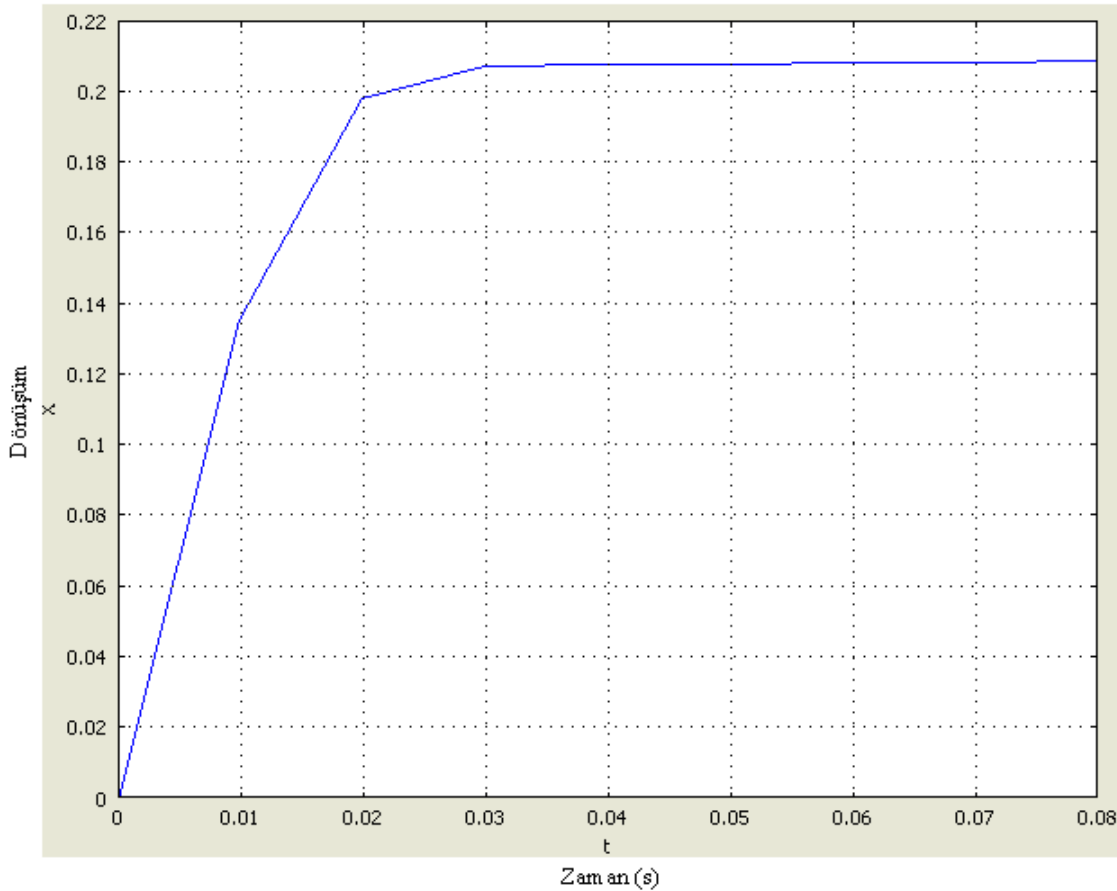
Şekil 6 ve 7’deki eğrilerden tarama hızındaki artışa paralel olarak aynı süre için tepkime dö-

nüşümünün azaldığı açıkça görülmektedir. Dönüşüm zaman eğrileri fotopolimerizasyon tepkime dönüşümünün esas olarak UV ışınının açık olduğu ilk 0.02 s’de meydana geldiğini; ancak, karanlık tepkimelerin gerçekleştiği sürede az da olsa dönüşümün devam ettiğini ve bunun düşük tarama hızında daha belirgin olduğunu göstermektedir.

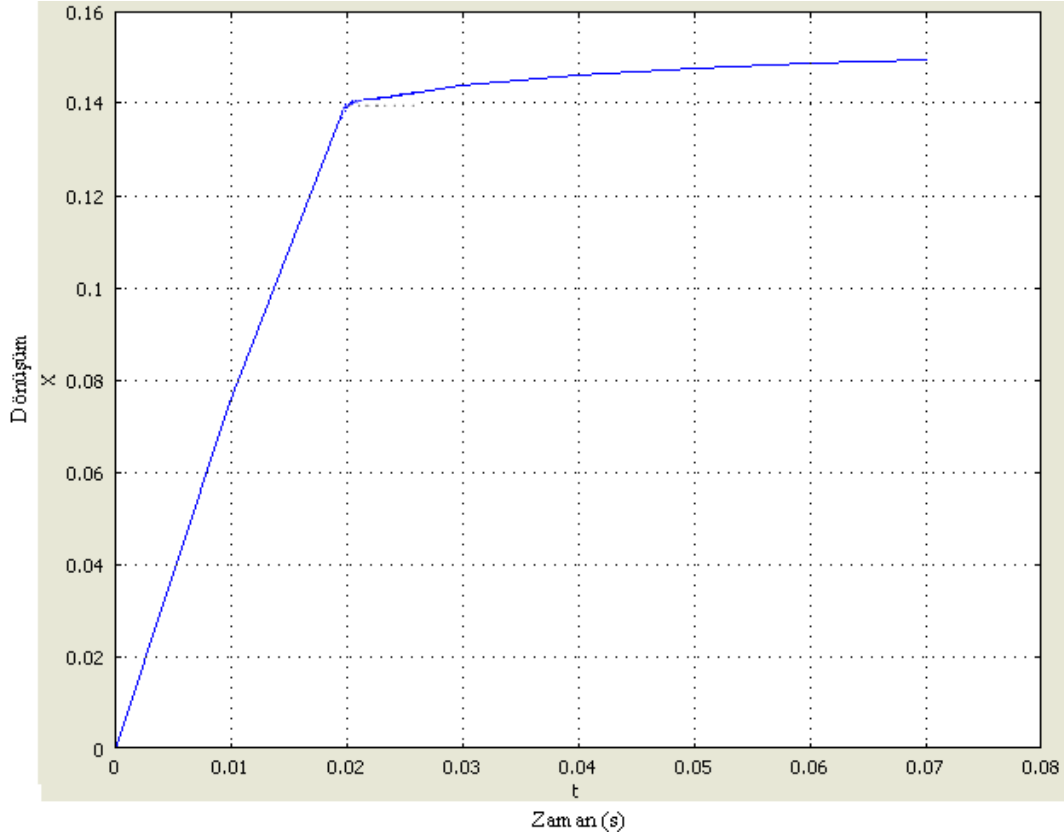
### **Sonuçlar**

Bu çalışmada geliştirilen matematiksel model kullanılarak SR494 monomeri ve Irgacure 651 başlatıcı maddesinden oluşan reçinenin SL cihazında farklı UV ışını tarama hızlarında gerçekleştirilen fotopolimerizasyon sürecinin simülasyonu COMSOL paket programı ile yapılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- UV ışını tarama hızının tepkime dönüşümünü önemli ölçüde etkilediği ve düşük tarama hızlarında polimerleşerek katı faza dönüşmüş daha büyük hacimlerin elde edildiği görülmüştür.



*Şekil 6.  $1.18 \times 10^{-2}$  m/s tarama hızı için dönüşümün zamanla değişimi*



Şekil 7.  $2.72 \times 10^{-2}$  m/s tarama hızı için dönüşümün zamanla değişimi

- Tepkime dönüşümünün reçine yüzeyinde en yüksek olduğu ve yüzeyden reçine içine doğru UV ışın şiddetinin azalması nedeniyle düşüğü belirlenmiştir.
- Tepkime ortamına nüfuz eden oksijen moleküllerinin fotopolimerizasyon sürecini yavaşlatarak önemli ölçüde etkilediği ve yüksek tarama hızında hemen hemen durduğu belirlenmiştir.
- Fotopolimerizasyon tepkime dönüşümünün esas olarak UV ışınının reçine yüzeyini aydınlattığı zaman aralığında meydana geldiği; ancak, karanlık ortamdaki tepkimelerinde dönüşüme %20 oranında katkı yaptığı görülmüştür.
- Geliştirilen matematiksel modelin çalışma koşullarının fotopolimerizasyon sürecine olan etkilerini doğru olarak tahmin ettiği belirlenmiştir.

### Teşekkür

Birinci yazar, desteklerinden dolayı TÜBİTAK-BİDEB bölümüne teşekkür eder.

### Kaynaklar

- Achilias, D.S., (2007). A review of modeling of diffusion controlled polymerization reactions, *Macromolecular Theory and Simulations*, **16**, 319-347.
- Andrzejewska, E., (2001). Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers, *Progress in Polymer Science*, **26**, 605-665.
- Anseth, K.S. ve Bowman, C.N., (1993). Reaction diffusion enhanced termination in polymerizations of multifunctional monomers, *Polymer Reaction Engineering*, **1**, 499-520.
- Bird, R.B., Stewart, W.E. ve Lightfoot, E.L., (2002). *Transport phenomena*, John Wiley and Sons Inc., New York.
- Brunner, T.A. ve Ferguson, R.A. (1996). Simple models for resist processing effects, *Solid State Technology*, **39**, 95-100.
- Cumpston, B.H., Ananthavel, S.P., Barlow, S., Dyer, D.L., Ehrlich, J.E., Erskine, L.L., Heikal, A.A. Kuebler, S.M., Lee S., McCord-Maughon, D., Qin, J., RoÈckel, H., Rumi, M., Wu, X., Marder, S.R. ve Perry J.W., (1999). Two-photon polymerization initiators for threedimensional optical

- data storage and microfabrication, *Nature*, **398**, 51-54.
- Dufaud, O. ve Corbel, S., (2002). Oxygen diffusion in ceramic suspensions for stereolithography, *Journal of Chemical Engineering*, **92**, 55-62.
- Fang, S., Sun, C. ve Zhang, X., (2004). Diffusion-limited photopolymerization in scanning micro-stereolithography, *Applied Physics A*, **79**, 1839-1842.
- Goodner, M.D. ve Bowman, C.N., (2002). Development of a comprehensive free radical photopolymerization model incorporating heat and mass transfer effects in thick films, *Chemical Engineering Science*, **57**, 887-900.
- Hur, S.S., Lee, J.H. ve Youn, J.R., (2000). Thermal deformation of a photo-cured polymer for the analysis of stereolithography, *Polymer-Plastic Technology and Engineering*, **39**, 651-666.
- Jacobs, P., (1992). *Rapid prototyping and manufacturing: fundamentals of stereolithography*, Society of Manufacturing Engineers, Michigan.
- Kawata, S., Sun, H., Tanaka, T. ve Takada, K., (2001). Finer features for functional micro-devices, *Nature*, **412**, 697-698.
- Lee, J.H., Prud'homme, R.K. ve Aksay, I.A., (2001). Cure depth in photopolymerization: experiments and theory, *Journal of Material Research*, **16**, 3536-3544.
- Lovestead, T.M., Berchtold, K.A. ve Bowman, C.N., (2002). Modeling the effects of chain length on the termination kinetics in multivinyl photopolymerizations, *Macromolecular Theory and Simulations*, **11**, 729-738.
- Marten, F.L. ve Hamielec, A.E., (1979). High conversion diffusion-controlled polymerization, in Polymerization Reactors and Processes, *Journal of the American Chemical Society Symposium Series*, **104**, 43-70.
- Marten, F.L. ve Hamielec, A.E., (1982). High-conversion diffusion-controlled polymerization of Styrene I, *Journal of the Applied Polymer Science*, **27**, 489-505.
- Onuh, S.O. ve Hon, K.K., (1998). Optimising build parameters for improved surface finish in stereolithography, *International Journal of Machine Tools Manufacture*, **38**, 329-342.
- Slopek, R.P., McKinley H.K., Henderson C.L. ve Breedveld, V., (2006). In situ monitoring of mechanical properties during photopolymerization with particle tracking microrheology, *Polymer*, **47**, 2263-2268.
- Tang, Y., (2005). Stereolithography cure process modeling, *Doktora Tezi*, Georgia Teknoloji Enstitüsü, Atlanta.
- Zhou, J.G., Herscovici, D. ve Chen, C.C., (1999). Parametric process optimization to improve the accuracy of rapid prototyped stereolithography parts, *International Journal of Machine Tools Manufacture*, **40**, 1-17.