

פיתוחים וחומרים חדשים בהדפסות תלת-ממד

ד"ר מיכאל לאיאני ופרופ' שלמה מגדסי, המכון לכימיה, האוניברסיטה העברית בירושלים

מבוא

טכנולוגיות הדפסה תלת-ממדית קיימות כבר מעל לכמה עשורים, אך בשנים האחרונות אנו נחשפים לאין ספור חידושים בתחום טכנולוגיות ההדפסה וחומרים חדשים ליצירת מבנים תלת-ממדיים, המתאימים לתהליכי ייצור תעשייתיים. מקובל להציג תחום זה כמהפכה התעשייתית השלישית,¹ היות שהוא מאפשר תהליכי ייצור מתקדמים ויכולות שאינם קיימים בתהליכי ייצור קונוונציונליים. מבין החידושים שהוצגו בשנים האחרונות, ניתן למנות מהירויות הדפסה גבוהות, חומרים חדשים כגון חומרים קרמיים, מוליכים חשמליים, הידרוג'לים, מתכות וסגסוגות וחומרים בעלי זיכרון צורה. יתרה מזאת, לפני עשור הייתה מדפסת תלת-ממד מכשיר יקר ערך ולא נגיש לציבור. כיום פותחו שיטות הדפסה פשוטות אשר הוזילו משמעותית את עלויות הייצור, וניתן למצוא מדפסת תלת-ממד כמעט בכל בית-ספר יסודי ותיכון, כך שהטכנולוגיה הפכה נגישה לכל דורש.

הדפסה תלת-ממדית, או בשמה המקובל - Additive Manufacturing, היא תהליך דיגיטלי, שבו חומר מודפס כהדפס דו-ממדי שכבה על גבי שכבה. העצם המבוקש מתוכנן במחשב, אשר מייצר חתכים דו-ממדיים המרכיבים את הדגם. כתהליך תוספתי (Additive) היתרון המשמעותי ביותר של הדפסה הוא בזה שהמבנה התלת-ממדי שנוצר מורכב מהחומר המודפס בלבד, לעומת שיטות חיסוריות (Subtractive) המקובלות עד כה בתעשייה, כגון רובוט חריטה (CNC), שבהן מיעוט החומר משמש למבנה, והשאר מוסר ולרוב נזרק. על מנת לבצע הדפסה של חומר בצורות מוגדרות, יש להשתמש בחומרים אשר יאפשרו מצד אחד שינוע והנחת החומר במקומו המיועד בצורה מדויקת, ומצד שני יאפשרו קיבוע מהיר של החומר לאחר שהונח במקומו. מאמר זה יעסוק בהצגת חומרים חדשים להדפסות תלת-ממד מקבוצות מחקר בעולם בכלל ובישראל בפרט.

החומרים הנפוצים ביותר הנם פולימרים תרמוסטטיים ותרמופלסטיים אשר משמשים בשיטת הדפסת חוטים (Fused Deposition Modeling). בשיטה זו הנחשבת הזולה והפשוטה ביותר, החוטים (Filaments) מועברים דרך ראש מחומם (לרוב בין 150-300 מעלות צלזיוס) ומותכים, בדומה למוכר לנו בשימוש ביתי ב"אקדח דבק חם". היתך הפולימר מונח במקומות מוגדרים על פי קובץ התלת-ממד שכבה על גבי שכבה. לאחרונה פורסמו מספר חידושים בשיטה זו כמו הדפסה של היתך זכוכית שבה ראש ההדפסה מחמם מעל ל-1000 מעלות צלזיוס את הזכוכית² וכן חוטים (פילמנטים) חדשים המכילים חומרים מוליכים חשמליים³, חומרים פלורנסטיים וחומרים בעלי עמידות מבנית וטמפרטורה גבוהה (ULTEM). במקרה של חומרים מוליכים חשמליים, התוצר המתקבל הנו בעל הולכה נמוכה היות שהחומר המוליך מפורז בתוך פולימר לא-מוליך.

משפחה שנייה של חומרים אשר משמשים להדפסה תלת-ממדית, היא האבקות. כאשר משתמשים באבקה להדפסה תלת-ממדית, השלב הראשון יהיה לייצר שכבה דקה של האבקה. בשלב הבא מבוצע חיבור חלקיקי האבקה באזורים מוגדרים מראש לפי קובץ התלת-ממד, ומיד לאחר מכן מונחת עוד שכבה דקה של אבקה, והתהליך חוזר על עצמו שכבה על גבי שכבה. חיבור חלקיקי האבקה יכול להתבצע באחת משתי צורות כתלות בסוג החומר של האבקה: 1. הדפסה במדפסת הזרקת דיו (Inkjet) של דבק (Binder), ועל כן שמה הנפוץ של השיטה הנו Binder jetting. בשיטה זו האבקה הנפוצה ביותר היא גבס, והדבק המודפס הוא למעשה מים הגורמים לתהליך הגיבוס. ניתן למצוא מדפסות גבס שבהן הדבק המודפס הנו שקוף ואף מדפסות גבס בצבע, שבהן מספר ראשי דיו מתיזים את צבעי היסוד (ירוק-אדום-כחול) ליצירה של כל גווני הספקטרום. בנוסף ניתן אף למצוא מדפסות מסוג זה המתמקדות בתכונות המכניות של החומר הקרמי ומאפשרות קבלה של מבנים גדולים וחזקים, כפי שניתן למצוא בחברת Voxeljet הגרמנית. 2. התכה או סינטור בלייזר של חלקיקי האבקה. במקרה של סינטור חלקיקי האבקה (Selective SLS - Selective laser sintering) החומרים הנפוצים הם נילון ו-ABS (Acrylonitrile butadiene styrene). לעומת זאת במקרה של התכה בלייזר (selective laser melting), ניתן להשתמש באבקות מתכות כמו טיטאניום וטונגסטן וכן סגסוגות של מתכות. שיטה זו יישומית מאוד לתחומים אשר דורשים חוזק מבני גבוה כגון שתלים רפואיים ותעשיית התעופה. ברוב המטוסים שיוצרו בשנים האחרונות ניתן למצוא חלקים שהודפסו בשיטה זו. הסיבה לכך היא שניתן לקבל חוזק מבני גבוה וקבלה של צורות גיאומטריות מורכבות (שלא ניתן לקבל בשיטות ייצור כמו CNC) ובכך להפחית את משקל המטוס - דבר המסייע לחיסכון כלכלי.

משפחה שלישית של חומרים מבוססת על פוטופולימרים. חומרים אלו הנם לרוב נוזלים, אשר בחשיפה לאור אולטרה-סגול (UV), עוברים תהליך פלמור והופכים מנוזל למוצק. הדפסה תלת-ממדית מבוססת פוטופולימרים נחשבת לשיטה המאפשרת מבנים בעלי הרזולוציה הגבוהה ביותר. ניתן להדפיס את הפוטופולימרים במדפסות הזרקות דיו ומיד לאחר התזת הטיפות לחשוף אותם לאור UV, כך שבדרך זו ניתן אפילו להדפיס מספר

¹ Berman, B., 2012. 3-D printing: The new industrial revolution. *Business horizons*, 55(2), pp.155-162.

² Klein, J., Stern, M., Franchin, G., Kayser, M., Inamura, C., Dave, S., Weaver, J.C., Houk, P., Colombo, P., Yang, M. and Oxman, N., 2015. Additive manufacturing of optically transparent glass. *3D Printing and Additive Manufacturing*, 2(3), pp.92-105.

³ Postiglione, G., Natale, G., Griffini, G., Levi, M. and Turri, S., 2015. Conductive 3D microstructures by direct 3D printing of polymer/carbon nanotube nanocomposites via liquid deposition modeling. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 76, pp.110-114.

חומרים שונים בתכונותיהם. שיטה נוספת היא פלמור בתוך אמבט המכיל את הפוטופולימר. בשיטה זו SLA, stereolithography printing or UV-UV יכול לנבוע מנורת LED של מקרן המקרין שכבה שלמה בו זמנית (תמונה די-ממדית) או מלייזר הגורם לפלמור מהיר בכל נקודה ונקודה (פיקסל). בשיטת הדפסה מבוססת פוטופולימרים, ה"אויב" הגדול ביותר לתהליך הפלמור הנו חמצן אשר מתחרה עם הפוטואיניציאטור על הרדיקלים הנוצרים. אחד החידושים הגדולים בשנתיים האחרונות בתחום ההדפסות בכלל, ובתחום זה בפרט, הנו מדפסת אשר מאפשרת שליטה בכמות החמצן בתחתית השכבה המפולמרת ובכך מאפשרת תהליך הדפסה רציף ומהיר⁴ בהרבה מתהליכי ההדפסה המקובלים עד כה.

חומרים חדשים להדפסות תלת-ממד

בשנים האחרונות מרבית הפרסומים והחדשנות בתחום הדפסות תלת-ממד מתרכזים בשיטות המבוססות על חומרים חדשים ככלל, ועל חומרים פוטופולימריים בפרט. יש לציין כי מקובל לחלק את החידושים לתחום החומרים ולתחום שיטות הדפסה חדשות. אף על פי כן, גם בפיתוחים של שיטות הדפסה חדשות, תמיד יש צורך בהתאמת החומרים לשיטה החדשה. לפיכך צוואר הבקבוק המשמעותי בתחום הנו פיתוח חומרים חדשים, דבר הדורש מומחיות בעיקר בתחום הכימיה ומדע החומרים. ניתן לצפות כי לאור הופעתם של חומרים חדשים בשנים האחרונות, התחום הופך להיות אכן המהפכה התעשייתית השלישית. להלן נציג חלק מהחומרים אשר אנו חוקרים במעבדתנו באוניברסיטה העברית.

חומרים קרמיים Ceramic Materials

מרבית הפולימרים המשמשים להדפסות תלת-ממד, הם בעלי Tg (טמפרטורת מעבר זכוכיתי) או Tm (טמפרטורת התכה) נמוכים. משמעות הדבר היא שמבנים תלת-ממדים המורכבים מפולימרים אלו, יתעוותו בטמפרטורות גבוהות ולא ישמרו על צורתם. לכן ישנו צורך גובר לפתח חומרים המאפשרים מצד אחד הדפסה ברזולוציה גבוהה, כמו זו המתקבלת בשיטות מבוססות פוטופולימרים, אך בד בבד מאפשרים שימוש בחומרים העמידים לטמפרטורות גבוהות.

כאמור לעיל, הדפסות תלת-ממד אשר מבוססות על פלמור מונומרים, מבוססות על העיקרון שלפיו חומרים פוטו-פולימריים עוברים פלמור והקשחה על גבי שכבה. על מנת להוסיף חומרים קרמיים למבנה התלת-ממדי ניתן להשתמש באחד משני סוגי פוטופולימרים. בתוך הדיו הפוטו-פולימרי מהסוג הראשון מפוזרים חלקיקים קרמיים כמו סיליקה או אלומינה, כך שהמבנה התלת-ממדי מורכב ממטריצה אורגנית, ובתוכה מפוזרים חלקיקים אי-אורגניים.⁵ בסוג השני הפולימר הופך לחומר קרמי באמצעות טיפול טרמי לאחר ההדפסה.⁶

בסוג הראשון של הדיו הקרמי, המבנה התלת-ממדי מונח בתנור בטמפרטורה של מעל ל-1200 מעלות צלזיוס על מנת לשרוף את החומר האורגני ולהישאר עם מבנה תלת-ממדי קרמי. בשיטה זו השתמשו חוקרים, ואף חברת Lithoz אשר פיתחה מדפסת מסחרית להדפסות תלת-ממד של מבנים קרמיים למבנים רפואיים ולשימושים בתעשיית התעופה. החסרונות בשיטה זו הם הצורך ביצירה של דיו יציב שהחלקיקים המפוזרים בו אינם שוקעים כעבור זמן, ופיזור האור האולטרא סגול על ידי החלקיקים המפוזרים אשר פוגע בתהליך הפלמור. יתרה מזאת, מערכות ההדפסה המצויות כיום מתאימות לרמת צמיגות מסוימת, דבר המגביל את ריכוז החלקיקים בדיו, היות וצמיגותו עולה עם הגדלת ריכוז החלקיקים.

לעומת דיו זה, בדיו מהסוג השני המטריצה הפוטו-פולימרית עצמה מכילה שיירים ושרשראות פולימר פרה-קרמי מסוגים שונים. באמצעות תהליך כימי וטרמי, הפולימר הופך לחומר קרמי כמו סיליקה. היתרון בשיטה זו הוא שהדיו הנו למעשה תמיסה ללא חלקיקים, ולכן ניתן להתאים את התכונות האופטיות של המבנה התלת-ממדי הסופי. דוגמה לתכונה אופטית חשובה היא אינדקס רפלקציה, וכך, באמצעות חומרים מסוג זה ניתן להדפיס בתלת-ממד מוליכים אופטיים (waveguide).

שני סוגי החומרים הוצגו לאחרונה על מנת לקבל מבני תלת-ממד היברידיים או מבנים מזכוכית שקופה. ליכולת להדפיס מבנים תלת-ממדיים זכוכיתיים יש יישומים רבים הן בתחום האופטיקה והן בתחום האופטואלקטרוניקה. בקבוצת המחקר שלנו באוני' העברית פותחו שני סוגי דיו מבוססי מטריצה פוטופולימרית המכילה שיירים קרמיים. הדיו הראשון הנו דיו היברידי⁷ המכיל שיירים אורגניים וסיליקאטים המאפשרים קבלה של מבנה שקוף העמיד לטמפרטורה של עד 400 מעלות (תמונה 1). הדיו מבוסס תהליך סול-ג'ל בשילוב עם פלמור חורים אקריליים העוברים תהליך פלמור רדיקלי. הדיו השני הנו דיו זכוכיתי שאמנם מכיל שיירים אורגניים לאחר הפלמור ותהליך הסול-ג'ל, אבל לאחר שריפתו מתקבל מבנה תלת-ממדי זכוכיתי מלא.

⁴ Tumbleston, J.R., Shirvanyants, D., Ermoshkin, N., Januszewicz, R., Johnson, A.R., Kelly, D., Chen, K., Pinschmidt, R., Rolland, J.P., Ermoshkin, A. and Samulski, E.T., 2015. Continuous liquid interface production of 3D objects. *Science*, 347(6228), pp.1349-1352.
⁵ Eckel, Z.C., Zhou, C., Martin, J.H., Jacobsen, A.J., Carter, W.B. and Schaedler, T.A., 2016. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics. *Science*, 351(6268), pp.58-62.
⁶ Kotz, F., Arnold, K., Bauer, W., Schild, D., Keller, N., Sachsenheimer, K., Nargang, T.M., Richter, C., Helmer, D. and Rapp, B.E., 2017. Three-dimensional printing of transparent fused silica glass. *Nature*, 544(7650), p.337.
⁷ E. Shukrun, I. Cooperstien, S. Magdassi. *Advanced Science*, 2018.



תמונה 1: שני גופים מודפסים במדפסת DLP בעלי שקיפות גבוהה ועמידות לטמפי' גבוהות, המורכבים מדיו היברידי (אורגני-סילקאטי).

חומרים מגיבים ובעלי זיכרון צורה

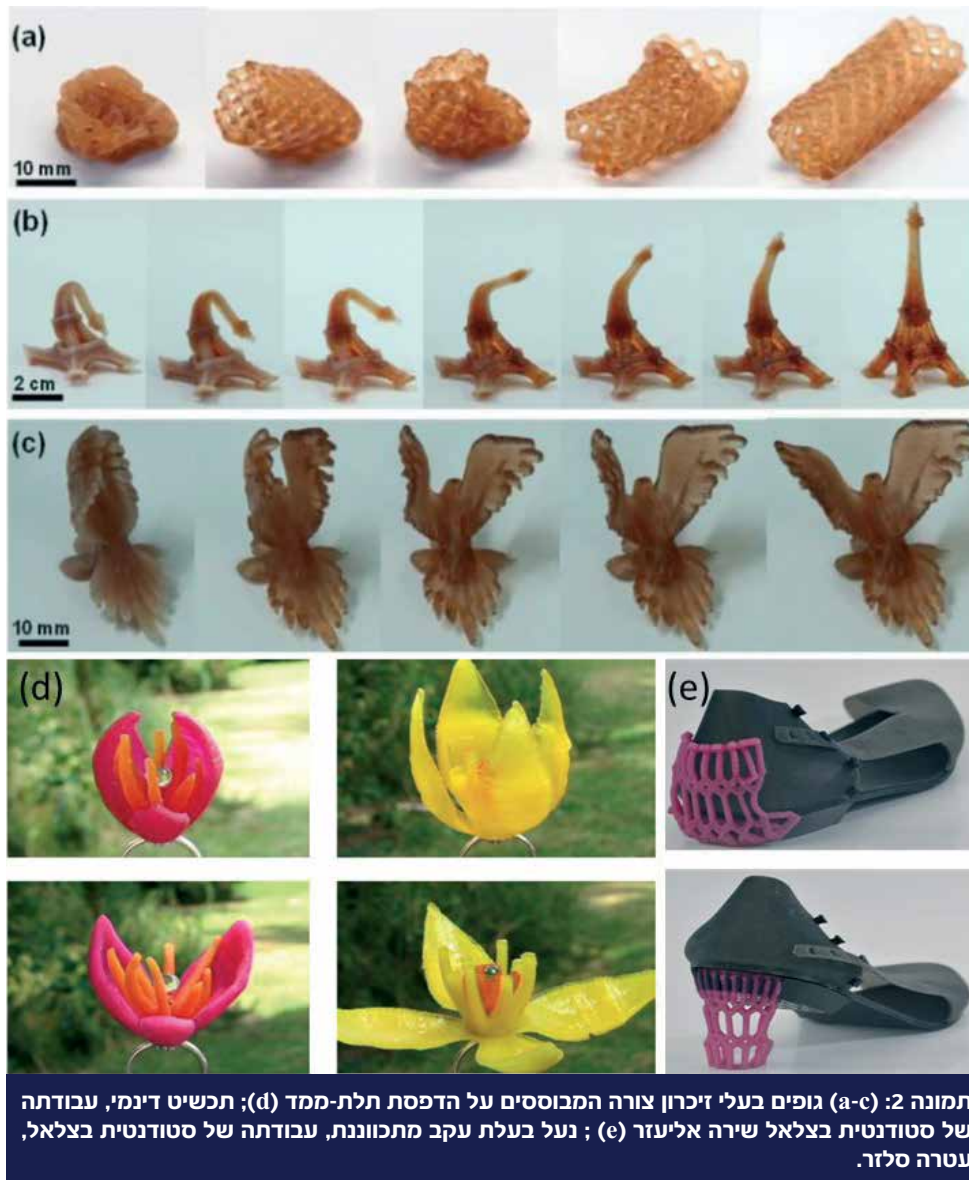
תחום זה של חומרים להדפסת תלת-ממד התפתח רבות בשנים האחרונות ואף קיבל את הכינוי "הדפסת ארבע ממדים" (4D printing), כאשר הממד הרביעי הוא הזמן.⁸ בהינתן מנגנון אתחול מסוים (חום, חשיפה לאור, שדה מגנטי, אות חשמלי וכו'), יבצעו מבנים תלת-ממדים הבנויים מחומרים אלו, תנועה הגורמת לכך שהמבנה משנה את צורתו. בתחום זה אנו חוקרים הדפסת חומרים בעלי זיכרון צורה, וחומרים המשמשים לתחום הרובוטיקה הרכה והרפואה. חומרים בעלי זיכרון צורה הם אלו אשר יש להם יכולת שחזור עצמי של צורה שנקבעה מראש, גם לאחר שבוצעו שינויים בצורה באמצעים שונים. קיימות מספר קבוצות חומרים בעלות זיכרון צורה כגון מתכות, אך הנפוצים ביותר בהדפסות תלת-ממד הם פולימרים זוכרי צורה. הסיבה לזיכרון צורה נובעת מההרכב המולקולרי הייחודי של הפולימר, אשר מכיל גם אזורים גבישיים וגם אזורים אמורפיים (לא מסודרים). האזורים האמורפיים הם אלו המאפשרים למבנה את תנועתו החופשית בעת חימום מעל לטמפרטורת ההפעלה, ולעומתם האזורים הגבישיים "זוכרים" את סדר שרשראות הפולימר בעת הפלמור ומקבעים את המבנה. בשל מנגנון זה אופן הפעולה של מבנים תלת-ממדים המורכבים מחומרים זוכרי צורה יהיה באופן הבא: המבנה מודפס בצורה שאותה הפולימר "זוכר" ואליה תמיד ישוב מצורת זמניות אחרות. בעת חימום המבנה מעל לטמפרטורת הפעולה, המבנה יעבור ממצב קשיח לרך ויאפשר מעוותים במבנה. בעת קירור המבנה תוך כדי הפעלת המעוות, יתקבע המבנה לצורתו הזמנית החדשה. בעת חימום נוסף של המבנה לטמפרטורת הפעולה, ישוב המבנה לצורתו הקבועה בצורה עצמאית.

אפשר למצוא חומרים בעלי זיכרון צורה בשיטות הדפסה פשוטות (כמו polylactic acid) המשמש בשיטת הדפסת FDM, אך בשנים האחרונות ניתן למצוא פרסומים על חומרים פוטופולימריים המאפשרים הדפסה ברזולוציה גבוהה, מחד גיסא, וזיכרון צורה, מאידך גיסא. שימושים יישומיים לחומרים מסוג זה ניתן למצוא בהתקנים רפואיים וכן ברובוטיקה רכה (תחום אשר צובר תאוצה רבה בשנים האחרונות). בקבוצת המחקר שלנו בשת"פ עם פרופ' כהן באוניברסיטה העברית, פותח דיו פוטופולימרי המבוסס על polycaprolacton המכיל קבוצות אקרילאט.⁹ הדיו מאפשר הדפסה בשיטת DLP ברזולוציה גבוהה וביכולת מעוות גבוהה בהרבה מאשר חומרי ה-SMP אשר דווחו עד כה בשיטת הדפסת FDM. לאחרונה הצגנו מספר יישומים אפשריים לדיו החל מהדפסה של סטנטים רפואיים, ביגוד חכם ואביזרי אופנה,¹⁰ כמוצג בציור הבא:

⁸ Campbell, T.A., Tibbits, S. and Garrett, B., 2014. The programmable world. *Scientific American*, 311(5), pp.60-65.

⁹ Zarek, M., Layani, M., Cooperstein, I., Sachyani, E., Cohn, D. and Magdassi, S., 2016. 3D printing of shape memory polymers for flexible electronic devices. *Advanced Materials*, 28(22), pp. 4449-4454.

¹⁰ Zarek, M., Layani, M., Eliazar, S., Mansour, N., Cooperstein, I., Shukrun, E., Szlar, A., Cohn, D. and Magdassi, S., 2016. 4D printing shape memory polymers for dynamic jewellery and fashionwear. *Virtual and Physical Prototyping*, 11(4), pp.263-270.



הידרוג'לים

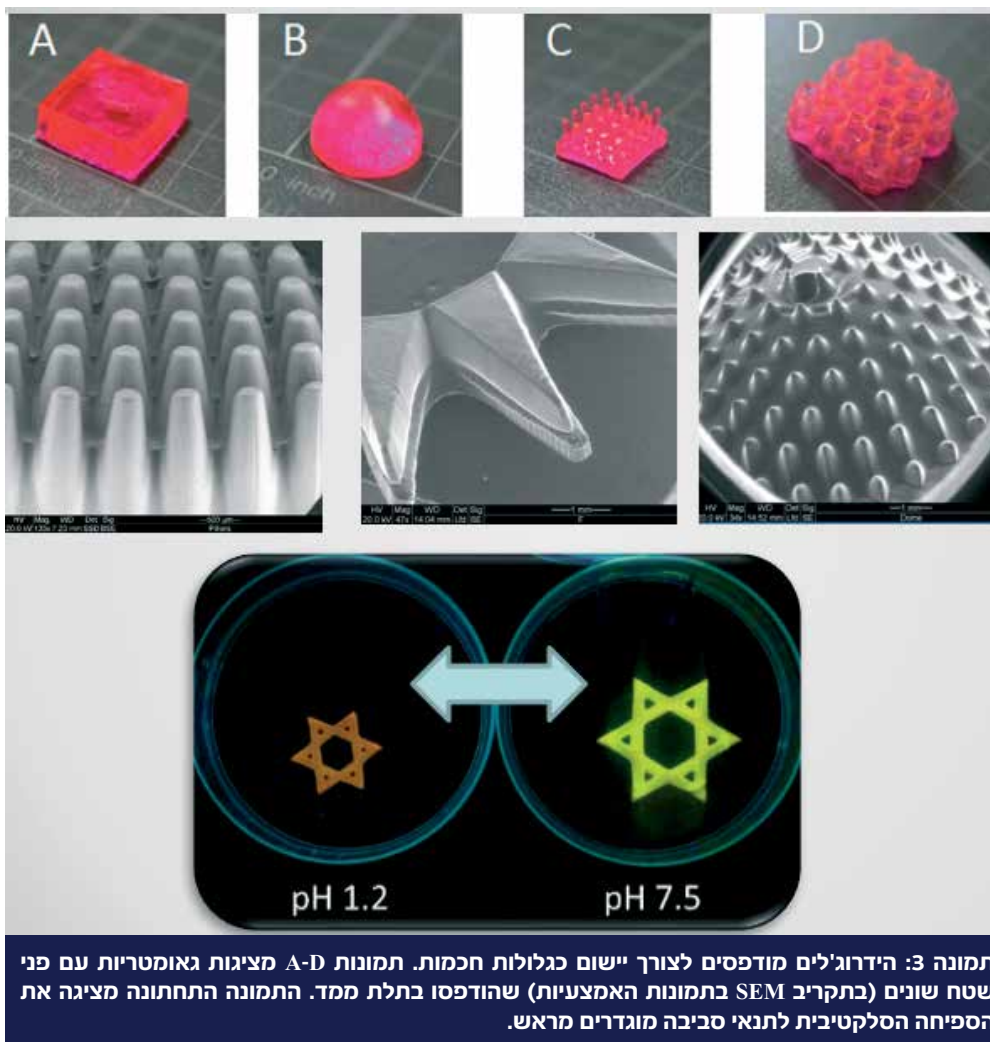
חומר נוסף בעולם התלת-ממד אשר לפי כמות הפרסומים בשנים האחרונות, השימוש בו הולך וגובר, הנו הידרוג'לים. חומרים אלו מוגדרים כפולימרים או רשתות מצולכות המפוזרות בתוך מים, וכאשר הם מודפסים שכבה על גבי שכבה, הם יוצרים ג'לים מימיים בעלי צורה תלת-ממדית מוגדרת. יכולתם של פולימרים אלו להיות מודפסים במים, מאפשרת יישומים רבים, בעיקר בתחום הרפואה והנדסת רקמות. הידרוג'לים מודפסים מאפשרים הטמעה של התאים בתוך המטריצה ובכך את גידול התאים בצורה מבנית מוגדרת, המאפשרת בעצם הדפסה של איברים מלאכותיים.

בשנים האחרונות יש פרסומים אודות הדפסות תלת-ממד של הידרוג'לים בכל שיטות ההדפסה הקיימות. החיסרון בשיטה זו הוא שהשכבות המודפסות צריכות להחזיק את עצמן כך שהנוזל לא יזרום על פני המשטח, עובדה המצריכה פיתוח שיטות קיבוע לדיו המודפס. לדוגמה, קיימות הדפסות הידרוג'לים בשיטות מבוססות מזרק, כאשר בזמן ההזרקה החומר נחשף לאור UV ומתמצק.¹¹

דרך נוספת להדפסת הידרוג'לים מבוססת על טכנולוגיות כמו SLA ו-DLP, שבהן אמבט ההדפסה מלא בדיו ותהליך הכתיבה מתבצע בתוך האמבט, כך שאין צורך בהתאמת הצמיגות. היתרון בשיטה זו הוא היכולת לקבל מבנים ברזולוציה גבוהה יותר. תכונה נוספת אשר ייחודית להידרוג'לים היא יכולת ספיגת המים שלהם, אשר יכולה להגדיל את המבנה המודפס עד פי 7 מגודלו המקורי במצבו היבש. בקבוצת המחקר באוני' העברית,

¹¹ Pawar, A.A., Saada, G., Cooperstein, I., Larush, L., Jackman, J.A., Tabaei, S.R., Cho, N.J. and Magdassi, S., 2016. High-performance 3D printing of hydrogels by water-dispersible photoinitiator nanoparticles. *Science advances*, 2(4), p.e1501381.

הראינו כי כאשר מכוונים את הכימיה של ההידרוג'ל עם קבוצות מסוימות, ניתן לשלוט בספיחת המים כך שתתרחש רק בתנאים מסוימים כמו pH מוגדר.¹² לפיכך ניתן להדפיס התקנים המסוגלים לספוח מים ולשחרר חומרים רק בתנאי סביבה מוגדרים מראש. יכולת שינוי בתנאי pH מוגדרים מאפשרת יישומים בתחום הרפואה. לאחרונה דיווחנו על גלולות מודפסות אשר יכולות לשלוט בקצב השחרור של תרופות בהתאם לצורת הגלולה ובהתאם לרמת החומציות. לדוגמה, הדגמנו גלולות שבהן התרופה הכלואה אינה משתחררת בקיבה בתנאים החומציים, אך השחרור מתחיל במעיים שבהם יש pH גבוה יותר. על ידי הדפסה של גלולות אלה המגיבות ב-pH מסויים ועל ידי יכולות השליטה בשטח הפנים והמורפולוגיה של הגלולה, אפשר לשנות את קצב שחרור התרופות בהתאם לצורך. התמונה הבאה מדגימה צורות עתידיות של תרופות, ושינוי גודל בהתאם לרמת החומציות של הסביבה שבה נמצאת הגלולה המודפסת.



תמונה 3: הידרוג'לים מודפסים לצורך יישום כגלולות חכמות. תמונות A-D מציגות גאומטריות עם פני שטח שונים (בתקריב SEM בתמונות האמצעיות) שהודפסו בתלת ממד. התמונה התחתונה מציגה את הספיחה הסלקטיבית לתנאי סביבה מוגדרים מראש.

סיכום

תחום הדפסת התלת-ממד צומח במהירות רבה ומאפשר יישומים חדשים ותהליכי ייצור שהם בעלי יתרונות בהשוואה לתהליכי הייצור הקונוונציונליים. בישראל יש מספר חברות מובילות בתחום, כמו Stratasy, Xjet3D, Nanodimensions, Massivit, Nano-Fabrica ועוד. מרבית השיטות מבוססות על פיתוח חומרים חדשים, כך שיש מקום נרחב לפעילות מחקרית בתחום הכימיה ומדע החומרים.

¹² Larush, L., Kaner, I., Fluksman, A., Tamsut, A., Pawar, A.A., Lesnovski, P., Benny, O. and Magdassi, S., 2017. 3D printing of responsive hydrogels for drug-delivery systems. *Journal of 3D printing in medicine*, 1(4), pp.219-229.