

Elaha Nazari

# Utvikling av materialer for additiv produksjon, med selvrensende og antimikrobielle egenskaper

Bacheloroppgave i Ingeniørfag, maskin

Veileder: Sotirios Grammatikos

Mai 2022





Elaha Nazari

# **Utvikling av materialer for additiv produksjon, med selvrensende og antimikrobielle egenskaper**

Bacheloroppgave i Ingeniørfag, maskin  
Veileder: Sotirios Grammatikos  
Mai 2022

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet  
Fakultet for ingeniørvitenskap  
Institutt for vareproduksjon og byggingteknikk



Kunnskap for en bedre verden



# Forord

I begynnelsen av året 2022 ble det utlyst en rekke temaforslag til bacheloroppgaver. Den oppgaven som fanget min interesse, da jeg også har bakgrunn innen odontologi, var «*Utvikling av materialer for additiv produksjon, med selvrensende og antimikrobielle egenskaper*» med veileder professor Sotirios Grammatikos.

Jeg ønsker å utrette en stor takk til min veileder professor Sotirios Grammatikos ved Institutt for vareproduksjon og byggteknikk, Fakultet for ingeniørvitenskap, NTNU Gjøvik, for god hjelp, oppfølging, veiledning og motivasjon under arbeidet med oppgaven. En takk går også til avdelingsingeniør Pål Erik Endrerud ved Institutt for vareproduksjon og byggteknikk, Fakultet for ingeniørvitenskap, NTNU Gjøvik, for hjelp med bestilling av materialer til oppgaven, samt for å fasilitere tilganger til begge labene på campus. Takk til Sindre Aune, lab.-assistent ved 3D-printlaben, for opplæring av resin 3D-printer. Jeg ønsker også å takke stipendiat Chaman Srivastava ved Institutt for vareproduksjon og byggteknikk, Fakultet for ingeniørvitenskap, NTNU Gjøvik, for opplæring og bruk av strekktestmaskin og DMA-maskin som ble benyttet til mekaniske tester. Til slutt en takk til professor Anne K. Jonassen og avdelingsingeniør Josefine Tange Haugom ved Institutt for helsevitenskap Gjøvik, NTNU Gjøvik, som har bistått med en inkubator for utføring av antimikrobiell test.

Avslutningsvis vil jeg uttrykke takknemlighet over det hyggelige faglige miljøet jeg har opplevd under produksjonen av denne oppgaven. Undersøkelsen har i stor grad økt min interesse innenfor temaer additive produksjonsmetoder og polymer, samt inspirert meg til videre akademisk forskning.

Gjøvik, Mai 2022

# Abstract

## **Purpose**

The purpose of this assignment was to research the antimicrobial properties of CNTs and Ag infused photosensitive resin, for use in medical prosthetics. The printability of the resins and the mechanical properties were examined, along with the antimicrobial properties.

## **Method**

The resins were mixed using an ultrasonic mixer. They were printed on an LCD 3D-printer, thereafter the samples were tested in a DMA-machine and a tensile tester. The antimicrobial properties were checked by using incubated agar-dip-slides on the Ag-infused polymer and introducing an electric current (DC) over the CNTs-filled polymer. The electrical conductivity was tested, and the thermal properties were checked using a thermal imaging camera.

## **Results and conclusion**

The mixing of CNTs revealed itself as being more complicated than first assumed, requiring a long process with many variables that could affect the result. The mixing of Ag was quite straight forward in comparison, though problems with sediment were observed at the higher concentration. The polymer mixed with CNTs some electrical conductivity, but hardly enough for it to be useful without applying high voltage, thus presenting some inherent safety concerns. The CNTs-infused polymer showed a decrease in most of the mechanical properties, with the decrease in Tg being quite significant. The Ag infused polymer showed good, or better, mechanical properties. The antimicrobial properties were confirmed, and the mixture with Ag 0,25% w/w showed promising results.

# Innholdsfortegnelse

Forord .....	i
Abstract.....	ii
Innholdsfortegnelse.....	iii
Figurliste.....	iv
Tabelliste .....	v
1 Introduksjon.....	1
2 Materialer og metode.....	4
2.1 Materialer.....	4
2.1.1 Resin .....	4
2.1.2 Carbon nabotubes.....	5
2.1.3 Sølvpartikler og løsningsmidler .....	5
2.2 Metode .....	5
2.2.1 Solidworks (SW).....	5
2.2.2 Ultrasonisk blanding .....	6
2.2.3 Resin 3D-printer.....	9
2.2.4 Dynamisk mekanisk analyse (DMA).....	12
2.2.5 Strekktest .....	14
2.2.6 Antimikrobiell test .....	14
2.2.7 Test av elektrisk konduktivitet .....	16
2.2.8 Test av termisk kapasitet.....	18
3 Resultater .....	19
3.1 Impregnering av resin med fyllstoff og print .....	19
3.2 DMA.....	21
3.3 Strekktest .....	23
3.4 Antimikrobiell test .....	25
3.5 Test av elektrisk konduktivitet .....	31
3.6 Test av termisk kapasitet.....	31
4 Diskusjon .....	34
Litteraturliste.....	37
Vedlegg.....	39

# Figurliste

Figur 1: ASTM D638 type I (venstre) for rigid og semirigide plastiske materialer med tykkelse under 7mm. Det er ingen gitte standarder for DMA prøvestykke (høyre), dimensjoner er avhengig av hvilket apparat en skal anvende. ....	6
Figur 2: Metode én, CNTs fordeling i resin ved hjelp av en ultrasonisk prosessor. ....	8
Figur 3: Metode to, bildeoversikt over prosedyrene. ....	8
Figur 4: Test-print med Phrozen XP Finder-fil fra produsenten for å finne korrekt eksponeringstid før print av prøvestykkene. ....	9
Figur 5: Slicing av prøvestykkene i Chitubox.....	10
Figur 6: Nyprintet prøvestykkene med CNTs. ....	11
Figur 7: Oversikt over prosedyrene for blanding og printing av resin med sølv-partikler. ....	12
Figur 8: Dynamisk mekanisk analyse. ....	13
Figur 9: Strekktest maskin – Instron. ....	14
Figur 10: Utstyr til antimikrobiell test. ....	15
Figur 11: «Fluke» multimeter. ....	17
Figur 12: Metode tre med Megger BM80/2 for kontroll uten fyllstoff og CNTs 0,6% w/w med og uten Al-tape. ....	18
Figur 13: Bilde til venstre er av rektangulær DMA-prøvestykke hvor a) CNTs 0,2% w/w, b) CNTs 0,4% w/w og c) CNTs 0,6% w/w. Til høyre ses ASTM D638- standard. ....	19
Figur 14: Impregnering resin med CNTs med metode én og metode to. ....	20
Figur 15: Impregnert resin med Ag-partikler.....	21
Figur 16: DMA-test med utvalgte Tg-verdier fra TRIOS Software.....	22
Figur 17: Bildet viser prøvestykkene etter en strekktest, hvor frakturen er innenfor målområdet. Prøvestykke a) kontroll uten fyllstoff, b) Ag 0,1% w/w, c) Ag 0,25 % w/w, d) Ag 0,4 % w/w, e) CNTs 0,2 % w/w, f) CNTs 0,4 % w/w og g) CNTs 0,6 % w/w.....	23
Figur 18: Graf for kontroll uten fyllstoff og Ag 0,1 % w/w, samt E-modulus. Samtlige E-modulus verdi ble funnet fra den meste lineære delen av grafen og stigningen (verdiområdet 5-7MPa). Stigning oppgitt med $y=mx+C$ , hvor m er stigningen altså E-modulus og C er konstant.....	24
Figur 19: Kontroll agar test viser ingen kolonivekst hos samtlige prøver ved avlesning.....	25
Figur 20: Oversikt over bakterievekst/kolonivekst. ....	27
Figur 21: Avlesing og «telling» av kolonivekst. ....	28
Figur 22: Kolonivekst for sopp etter 48 timer inkubering.....	29
Figur 23: Resultater for sopp. ....	30
Figur 24: Fra venstre til høyre; kontroll, CNTs 0,2% w/w, CNTs 0,4% w/w and CNTs 0,6% w/w. ....	33

# Tabelliste

Tabell 1: Sammensetning av BASF Ultracur3D RG35 Resin .....	4
Tabell 2: Oversikt over resin parameterne brukt i oppgaven .....	10
Tabell 3: Oversikt over resultatene for DMA test og strekktest .....	24
Tabell 4: Resultat for test av elektrisk konduktivitet .....	31





# 1 Introduksjon

Additiv produksjonsmetode, også kjent som 3D printing, har fått mer avanserte kapasiteter, og det har kommet stadig nye teknikker for 3D printing i de siste tiårene. Det ses et bredt spektrum av anvendelser og bruksområder for 3D printing blant annet innen industri og helse, og det er kontinuerlig forskning innen feltet.

Produksjonsmetoden for alle additive produksjonsteknikker går hovedsakelig ut på å lage et produkt lagvis, og hvilke metoder som brukes for dette differensierer teknikkene og prosessene fra hverandre (Kalpakjian og Schmid, 2014, s. 540). Disse prosessene omfavner generelt FDM (*fused-deposition-modeling*), SLA (*stereolitografi*), MJM/PJM (*multiJet modeling/polyJet modeling*), SLS (*selective laser sintering*), Electron-beam Melting, 3DP (*three-dimensional-printing*) og LOM (*laminated-object manufacturing*)(Kalpakjian og Schmid, 2014, s. 535-553). Metoder basert på SLA er anvendt for resin 3D printing.

På tidlig 1980-tallet oppfant den japanske forskeren dr. Hideo Kodama den første moderne lagvis tilnærming til stereolitografi ved bruk av UV-lys for herding av fotosensitive polymerer. Selve begrepet ble introdusert av Charles W. Hull i 1984, hvor han søkte patent på teknologien, og i 1986 startet Hull sitt selskap «3D Systems» en produksjonsmetode for å kommersialisere metoden (Wikipedia, 2022b).

I tillegg til SLA-printer eksisterer det to andre typer resin 3D printere på markedet. Disse er LCD (*Liquid Chrystal Display*) og DLP (*Digital Light Processing*). LCD 3D printere bruker et skjermdisplay som projiserer et bestemt lysmønster for å herde resin i resinkaret. Lyset sendes fra en LED lampe, som er lyskilden. Dette lyset passer gjennom LCD displayet og blir absorbert av resin. Denne metoden tillater herding av ett helt lag av gangen. Med DLP vil en projektor kaste lys over hele print området og vil deretter herde ett resinlag samtidig. DMD (*Digital Micromirror Device*) inne i prosjektorlinsen styrer det projiserte lysmønsteret SLA bruker laser som lyskilde, og herder resin punkt for punkt (Lalwani, 2020).

Prosessen for resin 3D printing innebærer herding av flytende fotopolymer til ønsket 3D modell/struktur. Dette er et resultat av en polymeriseringsreaksjon til fotosensitive polymerer (Kalpakjian og Schmid, 2014, s. 543). Fotoinitiator absorberer UV-lys og konverterer denne

lys energien til kjemisk energi som danner reaktive intermedier (blant annet frie radikaler), som i sin tur starter polymerisering, samt kryssbinding, mellom kjedene (Raman og Bashir, 2015). Resultatet er et 2D-lag av fotoherdbart resin som dannes på en justerbar og bevegelig plattform (vanligvis i vertikal retning). Etter et lag er ferdigherdet vil et nytt lag herdes og stivnes på det eksisterende laget. Denne prosessen gjentas for hvert lag til en ønsket 3D struktur er ferdigstilt. Det må designes en digital modell av delen/strukturen. Vanligvis anvendes «computer-aided design software» (CAD) for dette formålet, som så konverteres til et STL-filformat, som deler delen opp i mange 2D-plan.

Sammenliknet med andre tradisjonelle tilvirkningsmetoder, som for eksempel sponfraskillende bearbeiding, er additive tilvirkningsmetoder mer materialbesparende, og dermed anses mer kostnadseffekt. Total syklustid er antatt å være fra noen få timer opptil en dag (Kalpakjian og Schmid, 2014, s. 543). Den totale tiden er avhengig av størrelsen på strukturen samt kompleksiteten og oppløsningsgraden på strukturen.

De generelle egenskapene til resin 3D printer som stor design frihet, høy grad av presisjon, høy oppløsning, produksjonshastighet og lage produkter med komplekse strukturer, gjør denne teknologien velegnet til medisinske anvendelser og bruk. Ulempen med denne metoden er begrensninger i materialutvalget, da prosessen er styrt av fotopolymerisasjonsreaksjon av fotosensitive molekyler/makromolekyler, i tillegg begrensning på bruk av kun en resintype om gangen. Resin er ofte epoxy-basert eller akryl-basert.

Det er godt dokumentert at impregnering av fyllstoffer, såkalte «*reinforcements*» til polymer matrix, er fordelaktig. Dette for å oppnå andre ønskende egenskaper, eller eventuelt tilføre andre egenskaper. Polymer matrix kan hovedsakelig deles inn i herdeplast og termoplast, og fyllstoffer kan deles inn i partikler og fibrer. Polymer beskriver et materiale i makromolekylær-nivå, mens resin beskriver materialet i bulk form. Resin kan derfor inneholde flere enn én type polymer. Generelle egenskaper til fyllstoffer er å øke stivhet og hardhet, og modifisere egenskaper som tetthet og konduktivitet, samt termiske, optiske og magnetiske egenskaper. I denne oppgaven har to ulike fyllstoffer blitt forsøkt impregnert i resin; carbon nanotubes (CNTs) og sølvpartikler (Ag). CNTs ble brukt på grunn av sin høye elektriske konduktivitetsevne og termiske fordelingsevne. Sølvpartikler ble valgt, da det finnes litteratur som tilsier at metallet har antimikrobielle evner og virker på mikroorganismer via ulike mekanismer (Duan *et al.*, 2022).

Formålet med denne oppgaven var å utvikle et materiale som er anvendbart i en additiv produksjonsmetode, som resin 3D print. Det nye materialet var tiltenkt medisinsk bruk, primært for bruk i proteser for ekstremiteter, med iboende selv-rensende og antimikrobielle egenskaper, uten å kompromittere materialets strukturelle integritet. Siden protesen i ekstremiteter er i direkte kontakt med hud, eventuelt sårområdet etter nylig amputasjon av ben/arm, vil en protese med selv-rensende og antimikrobielle egenskaper kunne ha en stor betydning for pasientens etterlevelse. Disse egenskaper kan eventuelt redusere risikoen for hudinfeksjoner, gi raskere sårtilheling, og dermed gi mer komfort og mindre ubehag ved protesebruk for pasienter. Dette har ikke blitt undersøkt eller utført tidligere på campus (NTNU Gjøvik), og det finnes ingen sammenlignbare data og forskingsartikler som bruker denne fremgangsmåten per dags dato. Motivasjonen har vært å undersøke muligheten for å anvende resin 3D-print som produksjonsmetode med et impregnert resin, for å oppnå de ønskende egenskapene nevnt ovenfor. Oppgaven undersøker gjennomførbarheten til dette og om blandningene vil være printbare og med tilstrekkelig gode mekaniske egenskaper.

## 2 Materialer og metode

### 2.1 Materialer

#### 2.1.1 Resin

Resin ble bestilt fra Polyalkemi.no som NTNU har innkjøpsavtale med for bestilling av 3D-produkter. Det var ønskelig å anskaffe et medisinsk resin, da formålet var protetisk bruk. Av de tilgjengelige resin fra leverandøren som tåler sterilisering og egner seg både for teknisk og medisinsk bruk, anbefalte leverandøren *BASF Ultracur3D RG35 Resin* (dette etter direkte kontakt med leverandøren). Dette resinet har bestått de biokompatibilitets testene utført av produsenten; se vedlegg A. Resinet er en UV-herdbar fotopolymer, og passer for bruk til SLA-, DLP- eller LCD- 3D printere. BASF Ultracur3D RG35 Resin er et svært komplekst og sammensatt resin, som er basert på uretan, flere akrylater og andre polymerer. Se tabell 1. Det er ikke oppgitt glass overgangstemperatur ( $T_g$ ), kun HDT (heat distortion temperature) på 87°C. Tetthet i romtemperatur er 1,12g/cm<sup>3</sup>. Viskositet ved 30°C er 600mPa, og 150mPa ved 50°C.

Tabell 1:

*Sammensetning av BASF Ultracur3D RG35 Resin*

<b>Sammensetning</b>	<b>Konsentrasjon (%)</b>
2-hydroxyethyl methacrylate	0-1
Oxybis (methyl-2,1-ethanediyl) diacrylate	0-3
Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide	1-3
Oxydi-2,1-ethanediyl bismethacrylate	20-25
Polymeric urethane acrylate	25-50

7,7,9 (or 7,9,9) -Trimethyl-4, 13-dioxo 3,14-dioxa-5,12-diazahexadecane-1,16 diyl bismethacrylate	25-50
---	-------

### 2.1.2 Carbon nanotubes

Carbon nanotubes i form av *multi-walled carbon nanotubes* (MWCNTs) ble anvendt i denne oppgaven. NC7000<sup>TM</sup> carbon nanotubes fra Nanocyl ble benyttet, da dette var tilgjengelig på laben i store kvanta. Tube diameter på 9,5nm, tube lengde på 1,5µm og overflate på 250-300 m<sup>2</sup>/g. MWCNTs hadde renhet på 90% karbon, målt via termogravimetrisk analyse (TGA) (Oppgitt på produktddatablad). Produksjonsmetoden var katalytisk kjemisk dampavsetning (CVD).

### 2.1.3 Sølvpartikler og løsningsmidler

Sølvpartikler (>99,9%) brukt i denne oppgaven ble bestilt fra VWR, levert av Thermo Scientific. Gjennomsnittsstørrelse for sølvpartiklene (Ag) var 4-7 µm, med overflate på 0,1-0,4 m<sup>2</sup>/g. Grunnet økonomiske hensyn ble det i denne testen benyttet mikropartikler, da nanopartikler var betydelig dyrere.

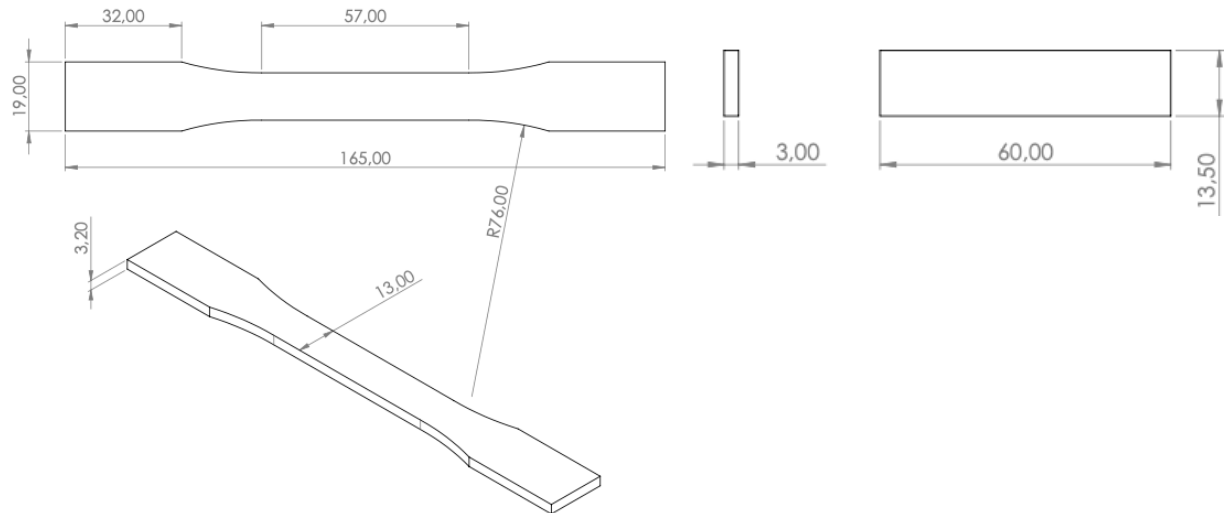
Høykonsentrerte løsninger av aceton 100% og etanol 99% ble brukt med CNTs. Etanol ble brukt til forbehandling av CNTs først, som videre ble behandlet med aceton. Aceton ble brukt som et løsningsmiddel for å utbedre fordelingen av CNTs i resinet, samt redusere viskositeten (Dehghan, Al-Mahaidi og Sbarski, 2016).

## 2.2 Metode

### 2.2.1 Solidworks (SW)

Prøvestykkene ble dimensjonert i henhold til standarder gitt i ASTM D638 ISO 527-1. Rektangulært prøvestykke for DMA-testing ble dimensjonert i henhold til gjeldene

parametere for benyttet DMA-maskin. Prøvestykkene ble tegnet i Solidworks (Figur 1). SW-filene ble konvertert til et STL-format for videre behandling og 3D-printing.



Figur 1: ASTM D638 type I (venstre) for rigid og semirigide plastiske materialer med tykkelse under 7mm. Det er ingen gitte standarder for DMA prøvestykke (høyre), dimensjoner er avhengig av hvilket apparat en skal anvende.

## 2.2.2 Ultrasonisk blanding

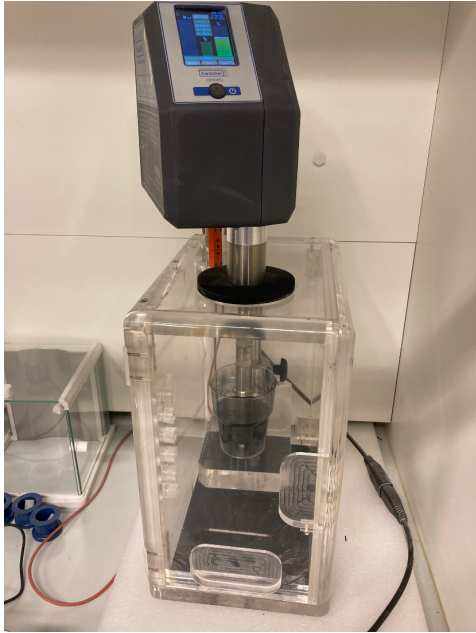
Ultrasonisk prosessor (UP4000St, Hielscher, Tyskland) ble brukt for å fordele fyllstoffer inn i resin. Frekvens 24kHz. Standard sonotrode S24d14D med tupp med en diameter på 14mm, nedsenket dybde 45mm og utstrålingsflate 2,2 cm<sup>2</sup>. Resin ble blandet med ett fyllstoff om gangen for å få en kontrollert analyse av fordeling av fyllstoff inn i resin, da fyllstoffene var i forskjellig form og størrelse. For CNTs ble det utført to fordelingsmetoder, med fyllstoff innhold 0,2% w/w, 0,4% w/w og 0,6% w/w.

Figur 2 viser den første metoden som foregikk med blanding av CNTs i resin. Blandingen foregikk kontinuerlig i opptil 5 min ved hjelp av en ultrasonisk prosessor med amplitude på 70% og minst 100W. Dette var den enkleste metoden for å impregnere resin med CNTs. I løpet av de første minuttene med blanding, ble det observert raskt varmeutvikling. På grunn av dette ble blanding med ultrasonisk prosessor avsluttet da viskositeten begynte å bli tykkere (etter ca. 5 min). Denne blandingen ga en porøs og sprø print, med synlig agglomerasjon.

Metode nummer to ble inspirert av arbeidet til Dehghan, Al-Mahaidi og Sbarski (2016), se figur 3.

1. CNTs rørt inn med etanol-løsning, 1:10 konsentrasjon, for deretter å bli plassert i et vakuum-kammer i to dager. Dette var for å hindre agglomerasjon.
2. Nanotubes ble filtrert og tørket i vakuumovn 1t. ved 80°C.  
Blanding ble nedkjølt til romtemperatur ved hjelp av en eksikkator.
3. Pulveret ble blandet forsiktig med aceton-løsning til en homogen masse med ultrasonisk prosessor i ca.10 min, med lavest mulig amplitude og energi.
4. Blandet resin i løsningen med ultrasonisk prosessor i 50min (40% amplitude, 80-100W). 30s blanding og 20s pause for hver 50s. Temperaturen til miksturen ble holdt tilnærmet romtemperatur (<30°C), ved at beholderen med miksturen var nedsenket i vannbad med isbiter. I tillegg 1min pause for hvert 10min. Dette for å sørge at temperaturen holdt seg lav. Temperaturen ble kontrollert og overvåket med et termometer under hele blandingsprosessen.
5. Miksturen ble oppvarmet på en varmeplate i 1t ved 65°C. Dette var for å fordampe mesteparten av acetonet.
6. Deretter avgassing i vakuumovn i minst 4t.

Denne metoden var mye mer tidskrevende (ca. 2-3 dager pr. blanding og print) og operatørsensitiv. Prosessen har mange iboende feilkilder. Prosessen er meget temperatur-sensitiv. De første to forsøkene var blandingstemperatur underkant av 50°C og 55 % amplitude, som anbefalt (Dehghan, Al-Mahaidi og Sbarski, 2016). Viskositeten ble markant endret og mye høyere enn i utgangspunktet. Dette lot seg ikke printe på LCD 3D-printer (flere mislykkede forsøk), selv om det ble forsøkt å endre flere parametere i «slicing software». Av den grunn ble blandingstemperaturen holdt nede til romtemperatur og amplituden ble redusert til 40% fra 55 %. Det ble også observert noen vanskeligheter med blanding, samt å holde temperaturen lav, nok da blandingen foregikk i en plastbeholder framfor et glassbeger. Denne problemstillingen fremkom meget synlig på blandingen med 0,4% CNTs, og ved blanding av 0,6% CNTs ble det derfor byttet tilbake til glassbeger.



Figur 2: Metode én, CNTs fordeling i resin ved hjelp av en ultrasonisk prosessor.

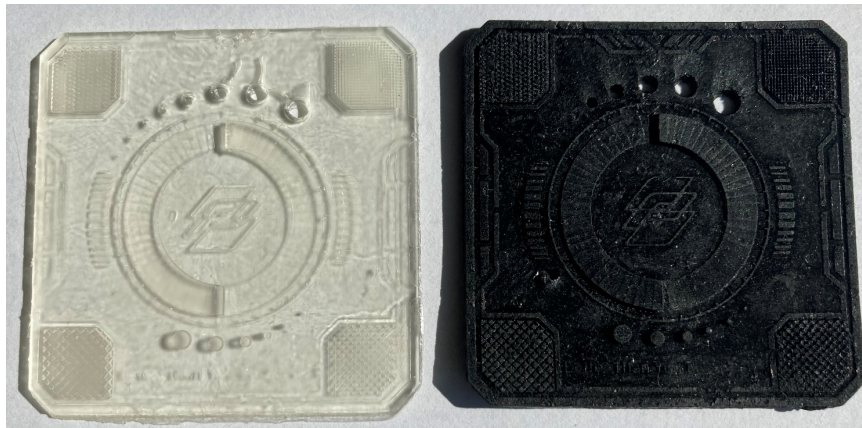


Figur 3: Metode to, bildeoversikt over prosedyrene.



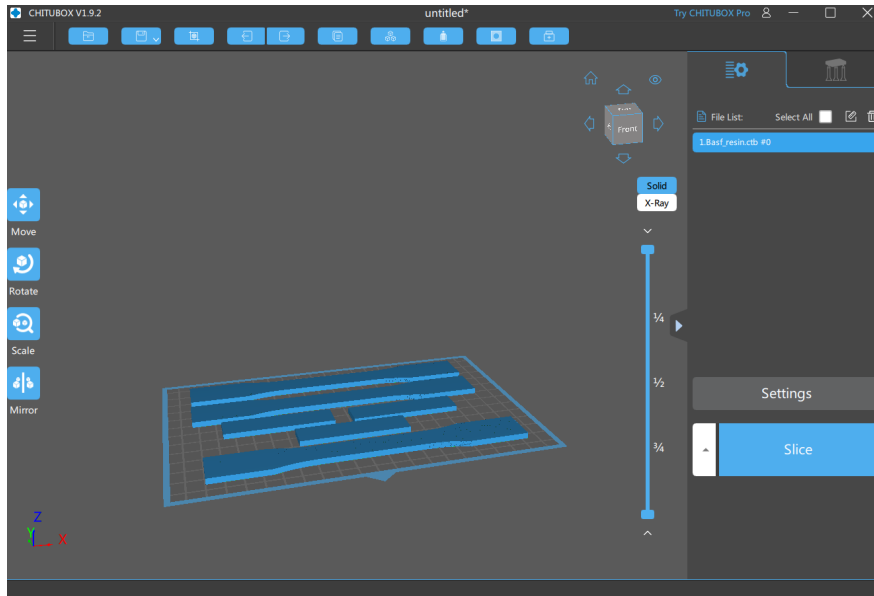
### 2.2.3 Resin 3D-printer

Resin 3D printer var av type «Phrozen Sonic Mighty 4K» som er en 9,3" 4K Monochrome LCD. Printeareal 20x12,5x22 cm. Oppløsning ned til 52 µm. En «slicer-software», Chitubox, ble brukt for behandling av 3D design (.STL-format) før printing. Der ble delene omformet til mange 2D-lag, slik at strukturen kan printes lagvis. Denne 3D-printeren tilbyr kun USB dataoverføringsmetode. Før selve printingen av prøvestykkene, ble det benyttet en test-print fil (Phrozen XP Finder) fra produsenten for å kunne bestemme optimale resin-parameterne, som korrekt eksponeringstid/herdetid (figur 4). Det ble kjørt flere testrunder for resin alene (uten fyllstoffer), resin med CNTs og resin med Ag. En vanlig årsak til mislykket resin print, er feil eksponeringstid. Man ønsker hverken undereksponering (printen krymper) eller overeksponering (printen ekspanderer).



*Figur 4: Test-print med Phrozen XP Finder-fil fra produsenten for å finne korrekt eksponeringstid før print av prøvestykkene.*

Da korrekt eksponeringstid ble verifisert, ble Chitubox brukt for å slicing av prøvestykkene (se figur 5). Tabell 1 viser de parameterne som ble brukt.



Figur 5: Slicing av prøvestykkene i Chitubox.

Tabell 2:

Oversikt over resin parameterne brukt i oppgaven.

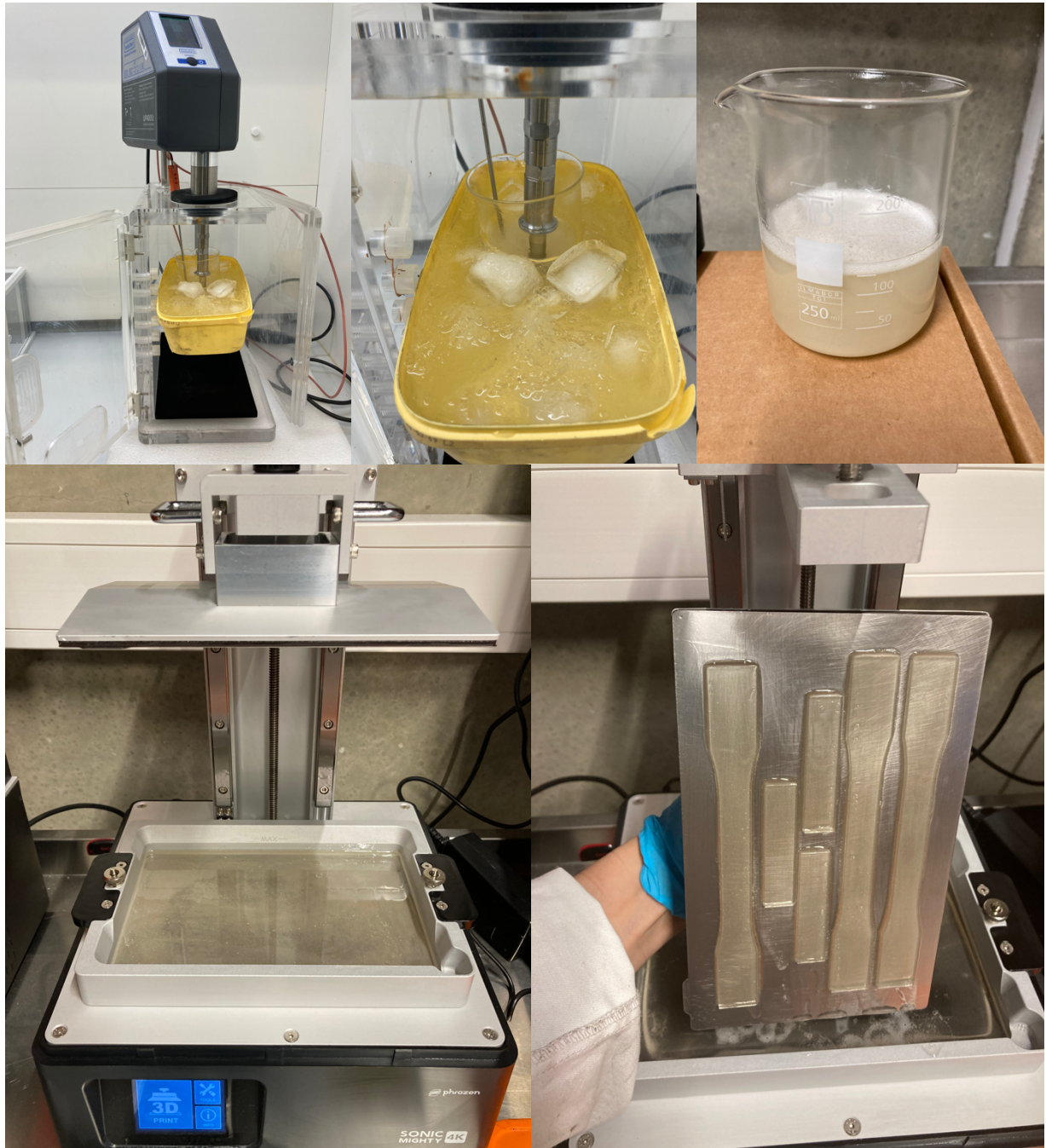
	<b>Resin</b>	<b>Resin+CNTs</b>	<b>Resin+Ag</b>
<b>Exposure Time</b>	5,50 s	7,50 s	5,50 s
<b>Bottom Exposure Time</b>	35,0 s	65,0 s	35,0 s
<b>Layer Height</b>	0,05mm	0,05mm	0,05mm
<b>Bottom Layer Count</b>	6	6	6
<b>Lift Distance</b>	12mm	12mm	12mm
<b>Lift Speed</b>	45 mm/min	45mm/min	45mm/min
<b>Time (print)</b>	30 min 47 s	35 min 43 s	30 min 47 s

Etter printing av resin med CNTs be emnene sprayet med isopropanol og prøvestykkene ble løsnet fra plattformen (figur 6) og ble lagt i isopropanol-bad og kjørt i et vaskeprogram (Anycubic Wash and Cure-kammer) i 5-6 min. Prøvestykkene stod til fordamping av isopropanol opptil 20 min etter dette. Deretter ble de etterherdet i samme kammer i minst 5min.



*Figur 6: Nyprintet prøvestykkene med CNTs.*

Det var ikke nødvendig med forbehandling av sølvpartikler før blanding med resin. Her ble det også benyttet ultrasonisk prosessor. Fyllstoff innhold 0,1% w/w, 0,25% w/w og 0,4% w/w. Blandingstid på 20 min (lavest energi og amplitude), med 30s blanding og 20s pause for hver 50s. Temperaturen ble holdt lav (romtemperatur), ved at miksturen var nedsenket i kaldt vann og is (figur 7) på samme måte som for CNTs, metode 2. En del mer luftbobler ble dannet under denne blandingen. Miksturen ble derfor satt i et vakuumkanter 1-2 timer før printing. Deretter ble samme prosedyre fulgt som for resin med CNTs; slicing, testprint, print, vask og etterherding.



Figur 7: Oversikt over prosedyrene for blanding og printing av resin med sølv-partikler.

#### 2.2.4 Dynamisk mekanisk analyse (DMA)

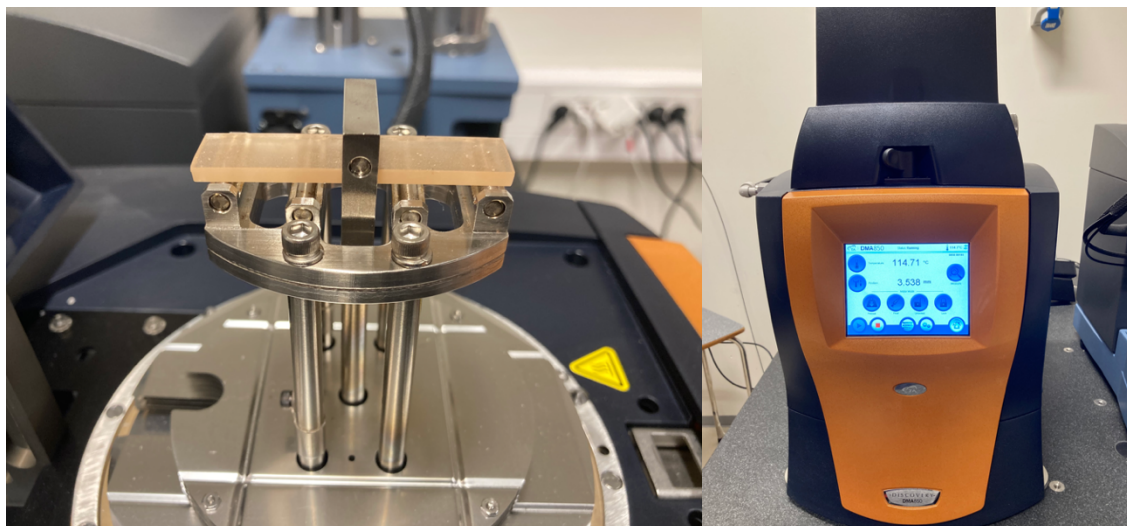
Dynamisk mekanisk analyse ble utført ved hjelp av en «TA-instrument, Discovery DMA850»-apparat. Rektangulært DMA prøvestykke ble dimensjonert for 3-point-bend klammer (figur 8). Det ble foretatt temperaturmåling opptil 130°C, med stigning på 3°C/min. Konstant amplitude 20µm og oscillerende frekvens 1Hz. Ved hjelp av TRIOS-Software ble de ønskede parametere og dataene lagt inn. Fysiske dimensjoner (bredde/tykkelse) for hvert



individuelt prøvestykke ble målt og registrert. Hele testsyklusen tok ca. 36min, ekskludert nedkjøling. Alle prøvestykkene ble testet med disse innstillingene.

DMA er et nyttig verktøy for studering av viskoelastiske egenskaper av polymerer, hvor viskoelastiske egenskaper beskriver materialets evne til å oppføre seg både elastisk og viskøs under deformasjon. Under elastisk deformasjon vil prøven gå til sin opprinnelige form når de eksterne kreftene opphører, som er innenfor den elastiske sonen. Dersom spenningen overstrider flytegrensen, vil materialet gjennomgå en plastisk deformasjon, altså gå inn i viskøs deformasjon. De viskoelastiske egenskaper er temperaturavhengige (Wikipedia, 2022a). Polymeren utsettes for oscillerende eller sykliske krefter, og DMA måler så prøven sin respons ved en gitt temperatur. Disse svarene kan uttrykkes i form av Storage modulus (kun elastisk komponent,  $E'$ ), Loss modulus (kun viskøs komponent,  $E''$ ) og  $\tan \delta$  (dempningskoeffisient,  $E'' / E'$ ) som en funksjon av temperatur, frekvens eller tid.

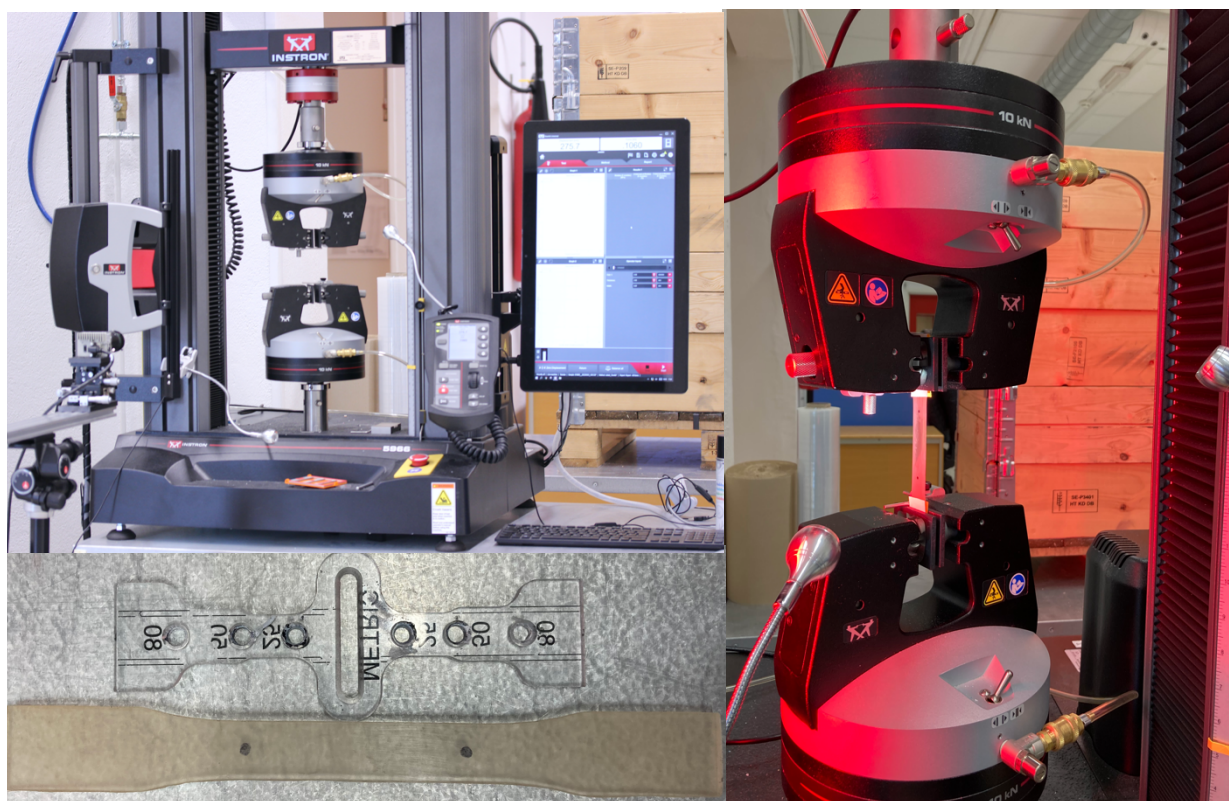
DMA målinger blir hovedsakelig brukt til å bestemme  $T_g$  og dempning (forteller hvor godt et materiale vil kunne absorbere energi). Glass overgangstemperatur,  $T_g$ , er den temperaturen når polymer går over fra å være hardt og relativt sprø til å bli mer myk og gummiaktig, altså omvandles fra sin krystallinsk-form til glassaktig-form (amorft).  $T_g$  ble funnet fra toppunktet på  $\tan \delta$ .



Figur 8: Dynamisk mekanisk analyse.

## 2.2.5 Strekktest

Strekktest ble utført med universal testing maskin (Instron) for å evaluere strekkstyrke og E-modulus (figur 9), i henhold til ASTM D638-standard. I tillegg ble et video-ekstensometer brukt for måling av aksial tøyning, samt for å få mer korrekt data. Prøvestykkene ble merket med 50 mm målelengde («gauge length»), og ble tykkelse og bredde ble målt. Disse ble så fiksert mellom gripehodene. Kalibrering og konfigurering av video-ekstensometer ble gjennomført, og det ble kontrollert at markeringene lå innenfor målområdet («gauge length»). Prøvestykkene ble strukket med en hastighet på 2,0 mm/min, ved hjelp av en 10kN belastningscelle i romtemperatur. Rådataene ble overført og behandlet videre i Microsoft Excel.



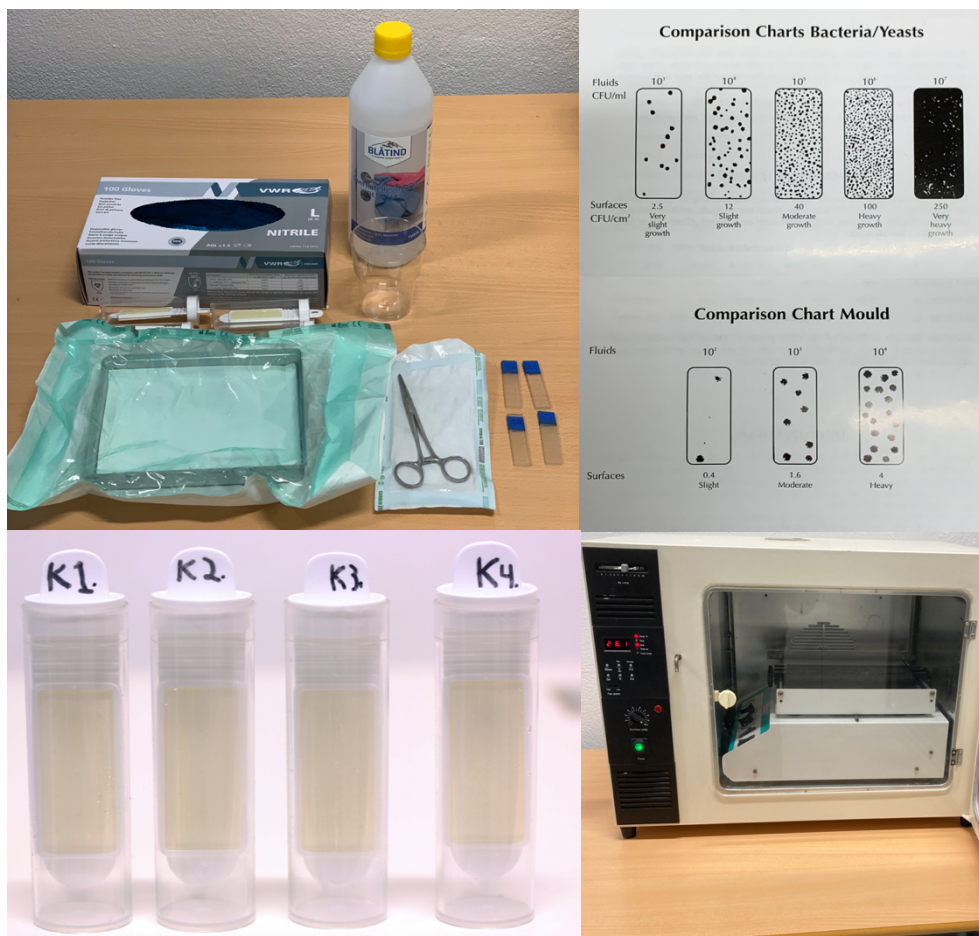
Figur 9: Strekktest maskin – Instron.

## 2.2.6 Antimikrobiell test

I utgangspunktet var det tiltenkt å utføre en agar-diffusjonstest for å teste de antimikrobielle egenskapene til resin impregnert med sølv-partikler. På grunn av manglende tilgang til mikrobiologisk lab (Mikrobiologisk avdeling på Innlandet Sykehus HF, Gjøvik og

Lillehammer ble forsøkt kontaktet) og nødvendig utstyr, ble det valgt en mer uspesifikk antimikrobiell test med dip-slides, etter råd fra ortopedisk lege (A-hus). Plate Count Agar med TTC ble bestilt fra VWR. Dette er et mikrobiologisk vekstmedium som blir brukt til overvåking av kolonivekst på en prøve (overflate/væske).

DMA prøvestykkene ble vasket og desinfisert ved at disse ble lagt i etanol-løsning (overflatedesinfeksjon 85%) i 2 min. I forkant ble et brett pakket og autoklavert i en autoklav, slik at det var sterilt før kontroll/testing. Prøvestykkene ble også mekanisk desinfisert ved å gni en etanolklut (for å fjerne fett og smuss i eventuelle små furer og på overflaten), og disse ble så lagt på det sterile brettet. Det ble tatt kontroll med dip-slides (på den ene siden) umiddelbart etter etanolet hadde fordampnet fullstendig. Deretter ble prøvestykkene berørt og holdt i hånden i 6 min. Prøvestykkene ble plassert i varmeskap i ca. 30 min (for å innsette evt. antimikrobiell effekt). Ny dip-slides ble tatt (på den ubenyttede siden), og testene ble inkubert i et inkubatorskap ved 35 °C i 24-48 timer (24 timer for bakterie og gjær, og 48 timer for sopp). Inkuberte tester ble sammenlignet med et vedlagt skjema fra leverandøren, og resultatene ble lest utfra den nærmeste samsvarende bilde på det skjemaet (figur 10).



Figur 10: Utstyr til antimikrobiell test.

## 2.2.7 Test av elektrisk konduktivitet

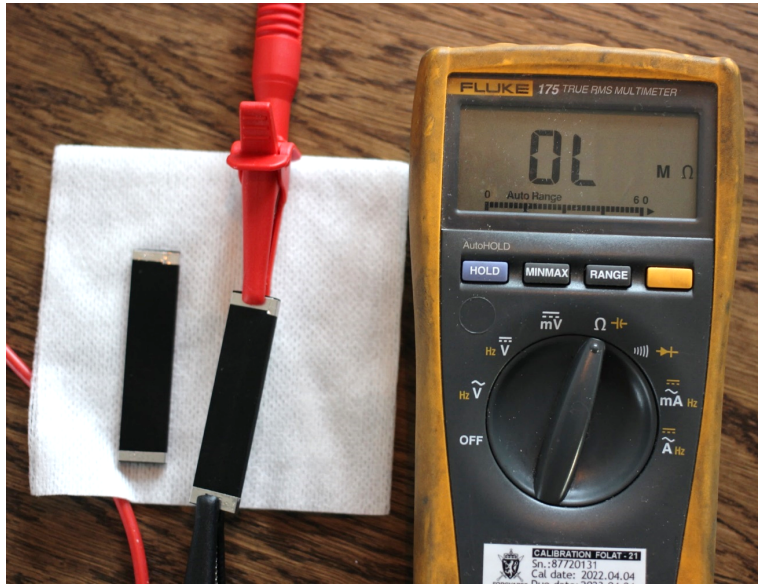
Den elektriske konduktiviteten til prøvestykkene ble testet. Dette var for å undersøke om det tilsatte CNTs-et hadde endret denne egenskapen. Hvis prøvene med CNTs var konduktive ville dette være et funn i seg selv, samtidig som det ville kunne bli brukt for å sjekke varmgangen i emnet ved påsatt elektrisk strøm, og via et termisk kamera kunne observere strømbanen og dermed få en indikasjon på hvor god spredningen av fyllstoff var i polymer matrix. Dette etter metode fra anbefalt artikkel (Grammatikos *et al.*, 2014). Ved bedre fordeling av CNTs ville man kunne anta at resistansen ville minke. Hvis det hadde vært mulig å øke temperaturen til overflaten på denne måten ville det vært mulig å benytte dette for å oppnå en antimikrobiell egenskap «på forespørsel».

Før testing ble alle overflatene til prøvene tørket med overflatedesinfeksjon for å fjerne eventuelle fettrester som kunne gi en falsk måling. Initialt ble alle prøvestykkene testet med et nylig kalibrert multimeter «Fluke», innstilt på resistansmåling, med både prober og krokodilleklemmer. I denne testen ble alle prøvene målt til å ha en resistans utenfor målområdet til multimeteret (20M $\Omega$ )(figur 11). Denne testmetoden ble gjentatt etter å ha teipet begge ender av prøvestykkene med aluminiumsteip (da det ikke var tilgang til Al-pasta). Dette ga et uendret resultat.

Siden multimeter-metoden var inkonklusiv ble delene nå koblet til en justerbar likestrømskilde på 0-40V og 0-10A. Delene ble observert med et enkelt termisk kamera (FLIR One Pro Thermal Imaging Camera) under denne testen, samt at strømkilden hadde en innbygget ampere-meter, slik at det ville være målbart hvor stort den elektriske strømmingen var. Denne testen ble utført med og uten teipede ender, uten et konkluderende resultat.

Metode tre innebar å bruke en «Megger BM80/2», med en kapasitet på opptil 1kV testspenning. Det ble foretatt målinger gradvis fra 50V og oppover, men resultatene ble oppfattet som inkonsekvente på delene som var tapet. På grunn av dette ble det foretatt en test av isolasjonsevnen til tapen alene og det ble oppdaget at denne hadde signifikant isolasjon på lavere spenninger. Dette førte til at alle målinger under 1kV ble forkastet, da det ikke ble observert at teipen hadde negativ eller variabel innvirkning på målingene ved denne spenningen (figur 12).

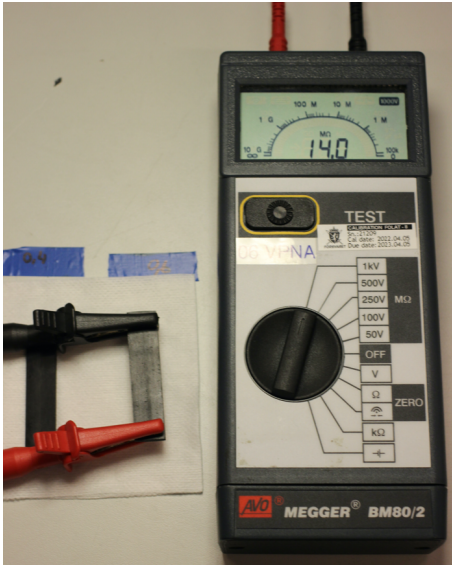
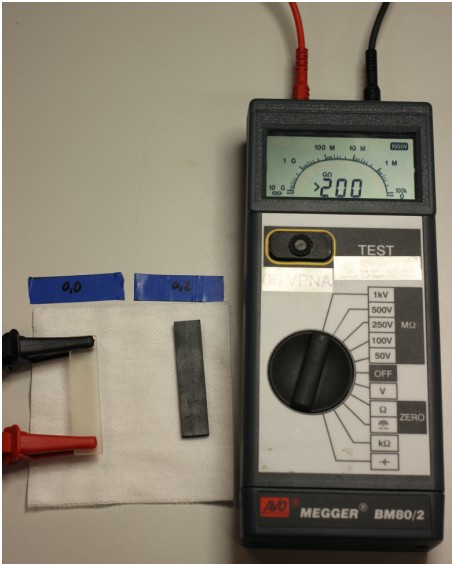




Figur 11: «Fluke» multimeter.

Kontroll uten fyllstoff

CNTs 0,6 % w/w

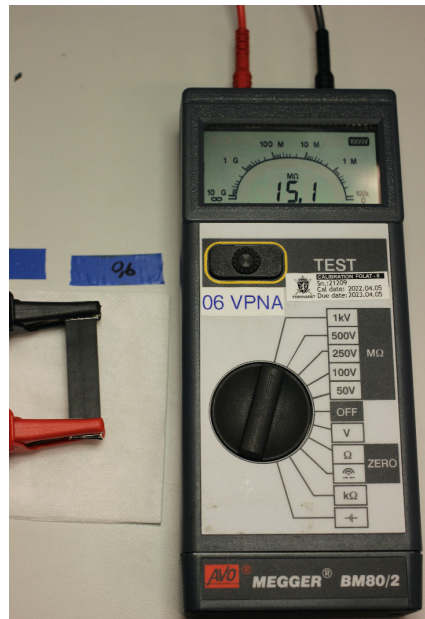


\*uten Al-tape

\*uten Al-tape



*\*med Al-tape*



*\*med Al-tape*

Figur 12: Metode tre med Megger BM80/2 for kontroll uten fyllstoff og CNTs 0,6% w/w med og uten Al-tape.

## 2.2.8 Test av termisk kapasitet

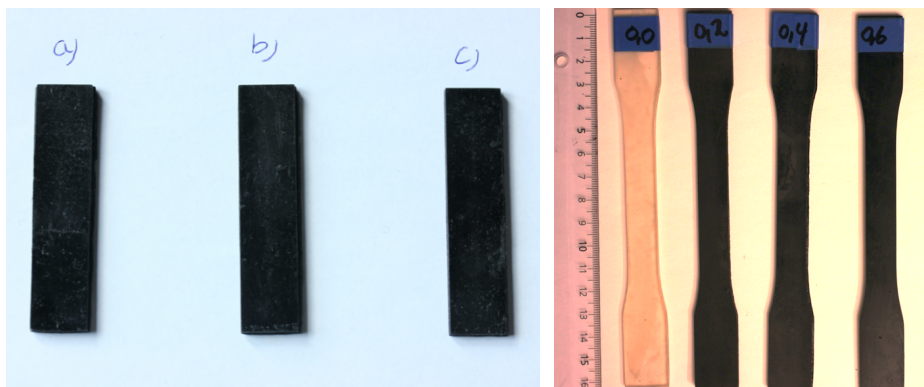
Siden strømkilden nevnt i testen av elektrisk konduktivitet hadde en spenningsbegrensning på 40V var dette ikke nok til å påføre emnet en strømning som resulterte i en målbar temperaturendring. Prøvestykkene ble derfor lagt samtidig i en ovn forvarmet til 60°C i 10 minutter, før de ble lagt i romtemperatur under et termisk kamera for observasjon av nedkjølingsfasen. Ideelt skulle oppvarmingsfasen også blitt dokumentert, men dette var ikke praktisk gjennomførbart med tilgjengelig utstyr. Den høye elektriske resistansen fasiliterte heller ikke for oppvarming ved å sende strøm gjennom prøvene.

## 3 Resultater

### 3.1 Impregnering av resin med fyllstoff og print

Den enkleste metoden, direkte blanding, for impregnering av resin med CNTs ble forsøkt, uten noen ytterligere forbehandling eller forsøkt på nedkjøling under blandingen med ultrasonisk prosessor. Disse miksturene laget med metode én var printbare, men prøvestykkene som ble printet med metode én viste store og jevnt spredte agglomerasjoner, samt porøsiteter og sprøhet (særlig med  $>0,4$  %w/w innhold). Av den grunn ble disse prøvestykkene ikke tatt med i videre testing, men ble kun brukt som indikasjon og referanse mot metode to.

Det ble observert noe endring i viskositeten når resin ble impregnert med CNTs, ved metode to. Selv med god nedkjøling og overvåking av temperaturen under blanding med ultrasonisk prosessor. De mislykkede printene skyldes sannsynligvis forhøyet viskositet (tykkere mikstur), som ikke var printbar. Med noen justeringer og tilpasninger av blandingsprosedyrene underveis som nevnt i kapittel 2.2.2, ble viskositeten til miksturen i større grad bevart, tilnærmet resinens opprinnelige viskositet. Dette var nøkkelen til at miksturen (resin+CNTs) ble printbar (figur 13). Det ble observert en markant forbedring fra metode en. Prøvestykkene printet med metode to var det lite/ingen lysgjennomgang på, overflaten var mer glatt og hadde lite/ingen overflateporer. Et tynnere prøvestykke ( $<1$ mm i tykkelse) ble printet, som viste at denne metoden hadde en jevnere og uniform fordeling, og mindre agglomerasjoner (utbredelse og størrelse). Figur 14 viser disse forbedringer med alle respektive CNTs-innhold (0,2 %w/w, 0,4%w/w og 0,6%w/w). Disse prøvestykkene ble brukt til videre testing og analyse.

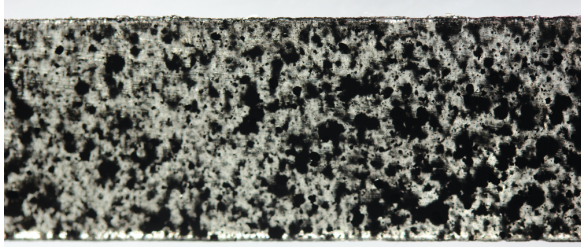


Figur 13: Bilde til venstre er av rektangulær DMA-prøvestykke hvor a) CNTs 0,2% w/w, b) CNTs 0,4% w/w og c) CNTs 0,6% w/w. Til høyre ses ASTM D638- standard.

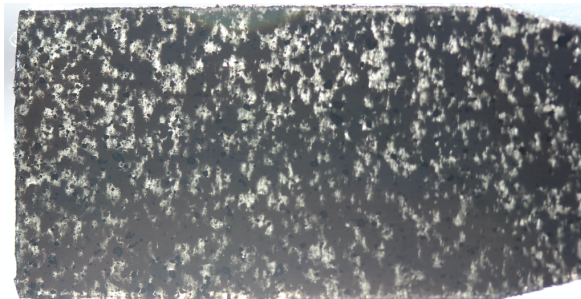


### METODE 1

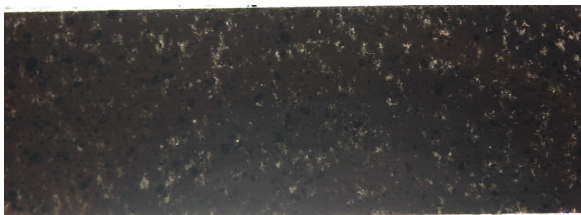
CNTs 0,2 % w/w



CNTs 0,4 % w/w

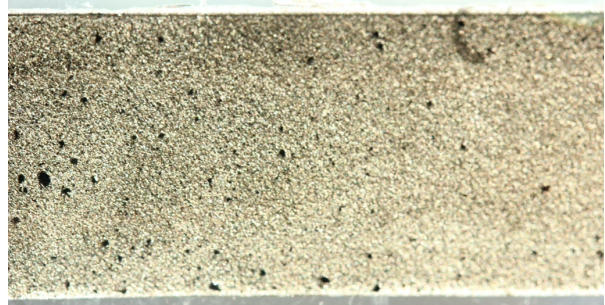


CNTs 0,6% w/w



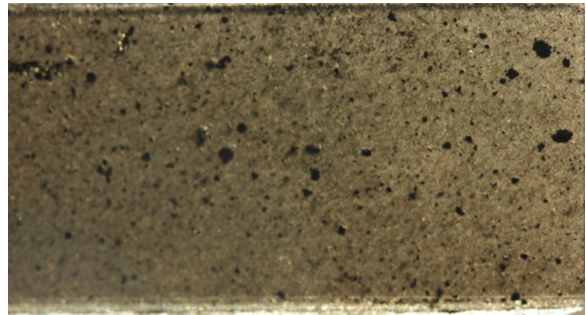
### METODE 2

CNTs 0,2 % w/w\*



\*<1mm tykk

CNTs 0,4 % w/w \*



\*1 mm tykk

CNTs 0,6 % w/w \*

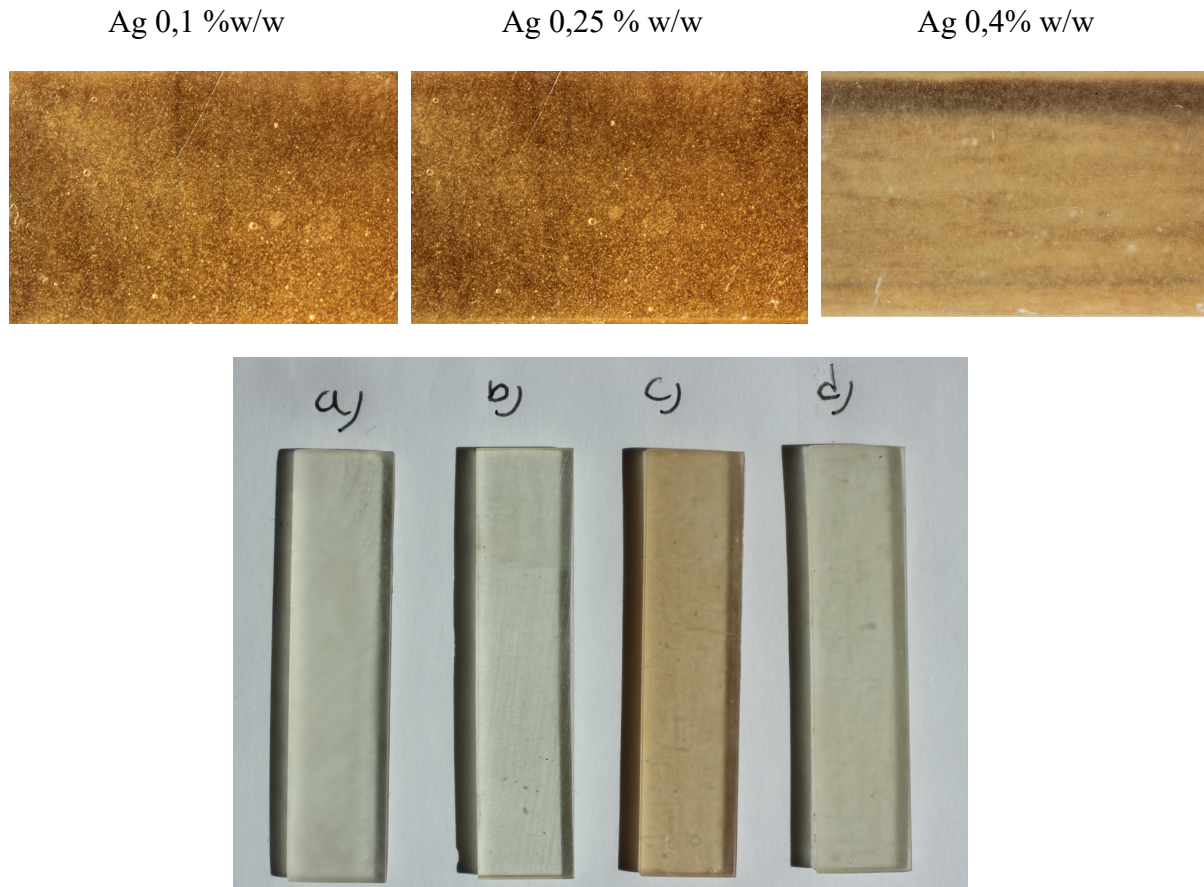


\*1 mm tykk

Figur 14: Impregnering resin med CNTs med metode én og metode to.

Resin med sølvpartikler hadde en enklere blandingsprosedyre. Etter endt blanding med ultrasonisk prosessor ble det dannet noe mer luftbobler i miksturen siden sølvpartiklene var i mikrostørrelse, ble det observert noe «utfelling» ved høyere innhold av sølvpartikler (0,4% w/w), både etter plassering av miksturen i beholderen i vakuumovn og etter endt print. Av den

grunn mistenkes det at det printede prøvestykke med Ag 0,4% w/w hadde lavere innhold av sølv enn blandingen hadde i utgangspunktet. Fordelingen ble uniform ved alle blandingsforhold, men 0,25% w/w ble funnet å være den optimale balansen. Figur 15 viser prøvestykkene med sølvpartikler.



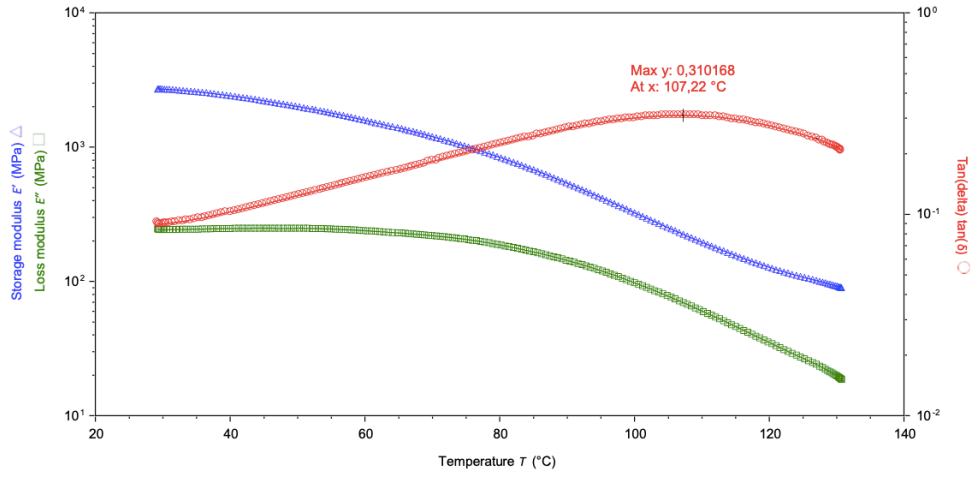
\*a) Kontroll uten fyllstoff, b) Ag 0,1 % w/w, c) Ag 0,25 % w/w og d) Ag 0,4 % w/w

Figur 15: Impregnert resin med Ag-partikler.

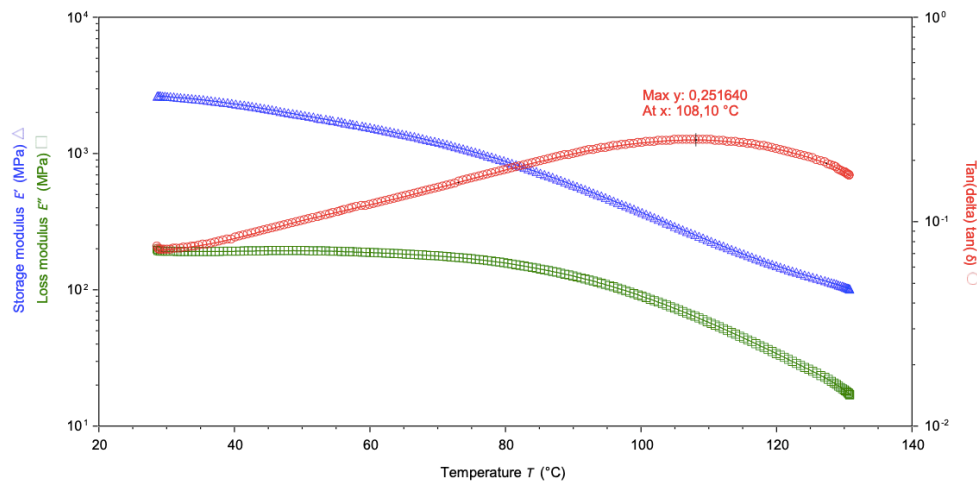
## 3.2 DMA

Etter en visuell inspeksjon av print, ble prøvestykkene med minst overflatedefekter valgt til testing. Det ble foretatt to testgjennomføringer for hvert prøvestykke, til sammen syv prøvestykker. Tg-verdi for kontroll uten noen fyllstoff var ca. 107°C (se figur 16). Resin med sølvpartikler 0,4 % w/w utviste litt høyere verdi, 108 °C. Ag 0,25 % w/w lå ca. 7 grader under kontroll prøvestykket. Ag 0,1 % w/w hadde noe lavere Tg-verdi. Resin med CNTs viste lavere Tg-verdier mellom 68-78 °C. Se tabell 2 for fullstendig oversikt.

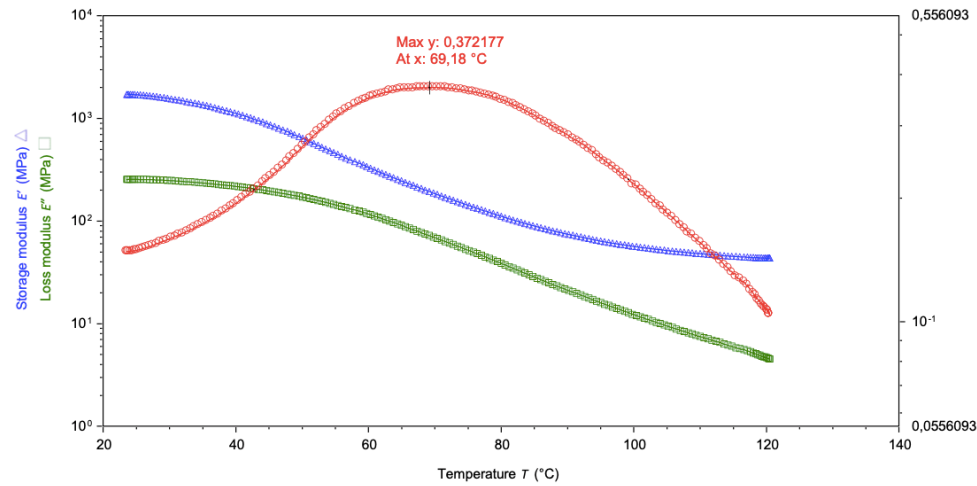
**Kontroll  
uten  
fyllstoff**



**Ag 0,4%  
w/w**



**CNTs 0,2  
% w/w**

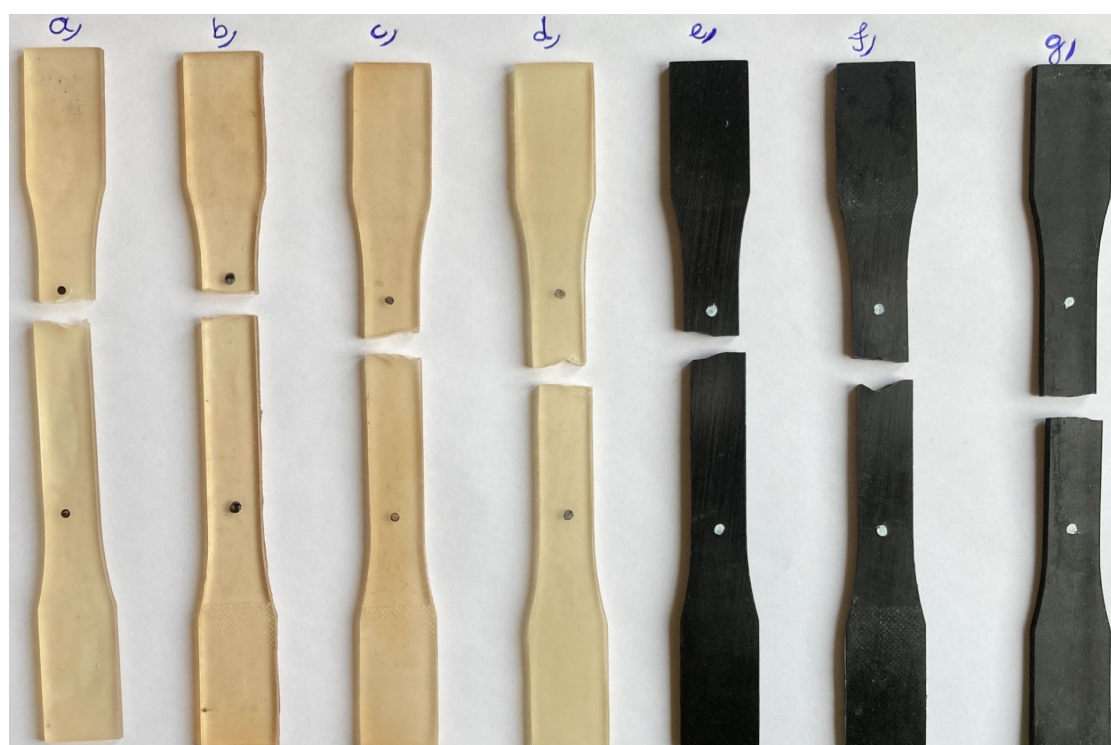


Figur 16: DMA-test med utvalgte Tg-verdier fra TRIOS Software.

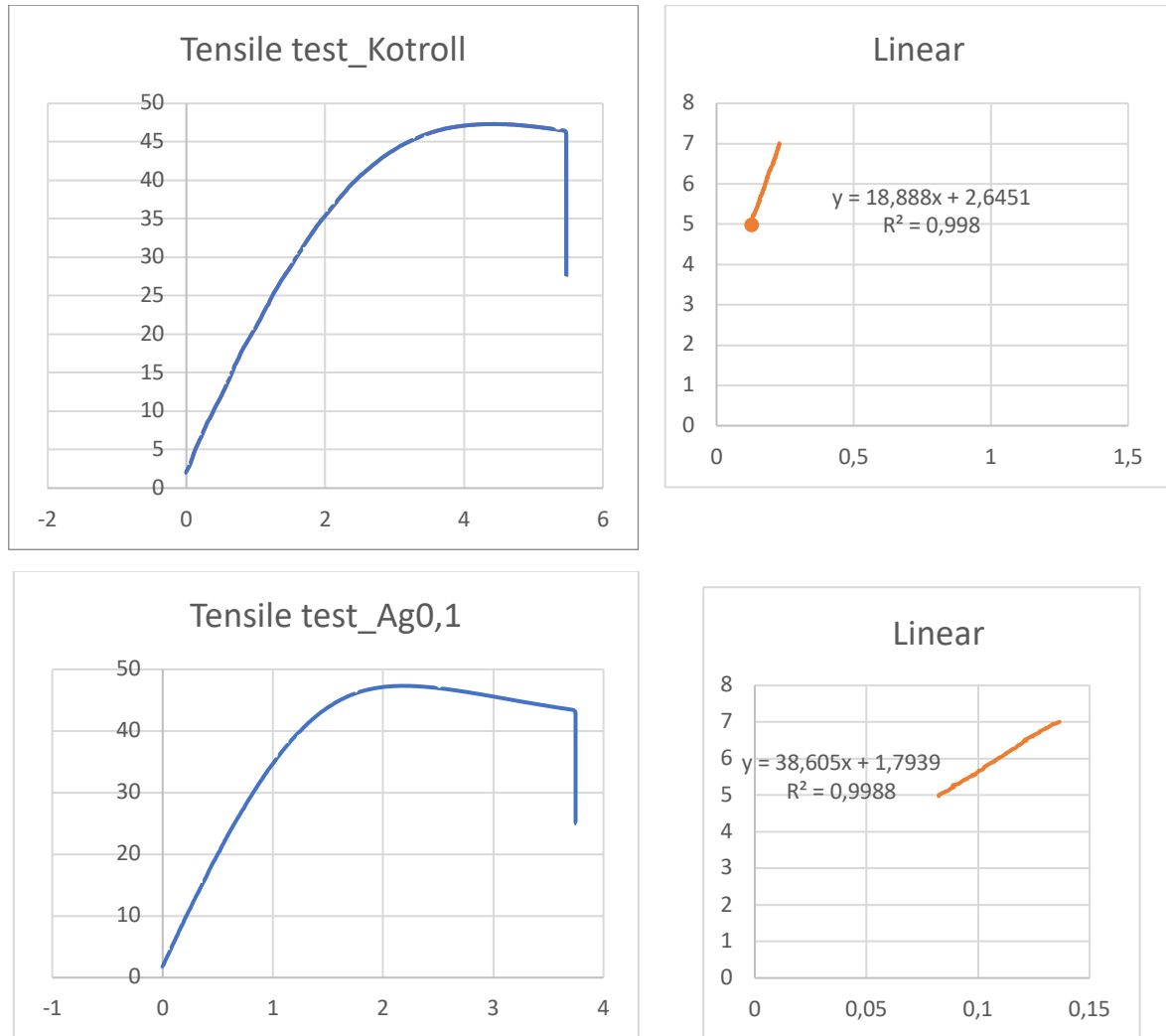


### 3.3 Strekktest

Det ble forsøkt to gjennomføringer for hver blanding, men noen resultater var ugyldige da frakturen fant sted utenfor målområdet («gauge length») og ble dermed forkastet. Kun frakturen innenfor det valide området ble registrert. Se figur 17. Rådataene fra testen ble behandlet og analysert i Microsoft Excel, både for å finne strekkstryken og E-modulus ved hjelp av grafisk fremstilling, se figur 18. Strekkstyrke for kontroll prøvestykke var omtrent 47MPa. Av sølvpartikler utviste Ag 0,25 % w/w noe høyere strekkstyrke (ca. 55MPa). Verdiene for CNTs var en del lavere enn for kontroll uten fyllstoff, bortsett fra CNTs 0,4 % w/w som var 43MPa. Når det gjelder tøyning (%) utviste Ag 0,4% w/w høyest tøyning og CNTs 0,2 % w/w lavest tøyning i forhold til kontroll prøvestykke. Ag 0,1 % har mye høyere E-modulus enn kontroll prøvestykke, og CNTs 0,6 % har lavere E-modulus i forhold til kontrollen. Se tabell 2 for fullstendig oversikt.



Figur 17: Bildet viser prøvestykkene etter en strekktest, hvor frakturen er innenfor målområdet. Prøvestykke a) kontroll uten fyllstoff, b) Ag 0,1% w/w, c) Ag 0,25 % w/w, d) Ag 0,4 % w/w, e) CNTs 0,2 % w/w, f) CNTs 0,4 % w/w og g) CNTs 0,6 % w/w.



Figur 18: Graf for kontroll uten fyllstoff og Ag 0,1 % w/w, samt E-modulus. Samtlige E-modulus verdi ble funnet fra den meste lineære delen av grafen og stigningen (verdiområdet 5-7MPa). Stigning oppgitt med  $y=mx+C$ , hvor  $m$  er stigningen altså E-modulus og  $C$  er konstant.

Tabell 3:

Oversikt over resultatene for DMA test og strekktest.

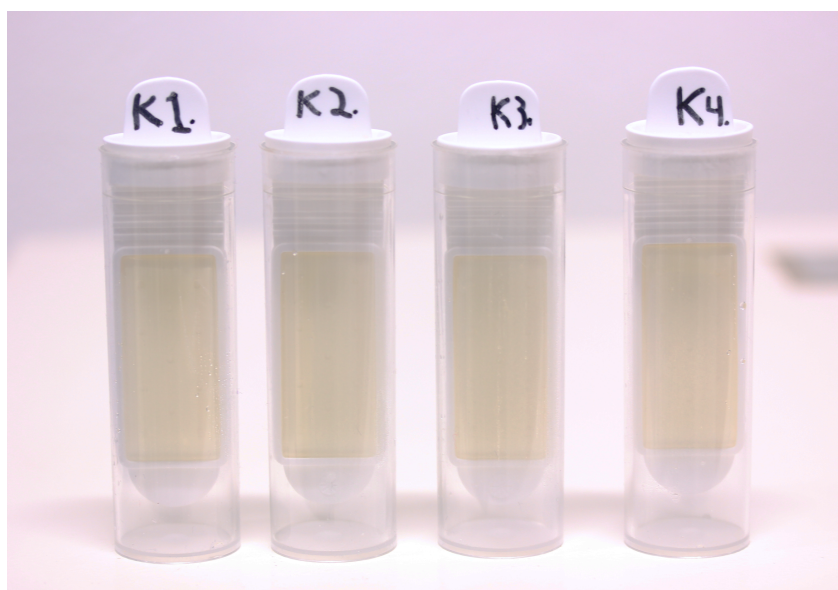
Prøvestykke	Tg (°C)	Strekstyrke (MPa)	Tøyning (%)	E-modulus (MPa)
<b>Kotroll</b>	107,22	47,32	5,47	1888
<b>Ag 0,1% w/w</b>	81,93	47,30	3,75	3860,5
<b>Ag 0,25 % w/w</b>	100,51	54,60	4,96	2481,5
<b>Ag 0,4 % w/w</b>	108,10	44,30	7,25	1875,4



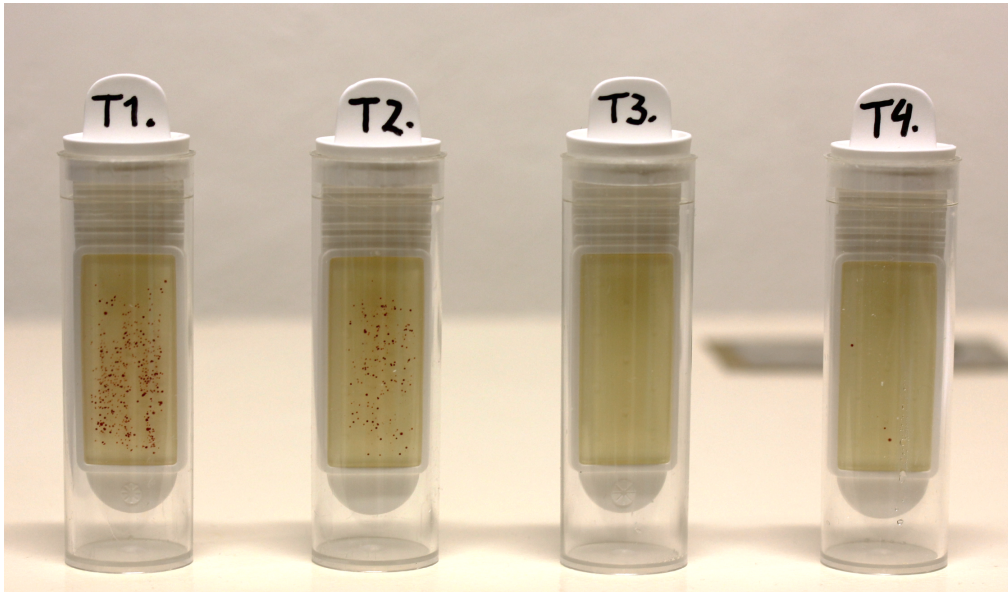
<b>CNTs 0,2 % w/w</b>	68,18	25,88	2,96	1276,3
<b>CNTs 0,4 % w/w</b>	78,25	43,20	3,35	2150
<b>CNTs 0,6 % w/w</b>	67,21	26,09	3,90	1094,9

### 3.4 Antimikrobiell test

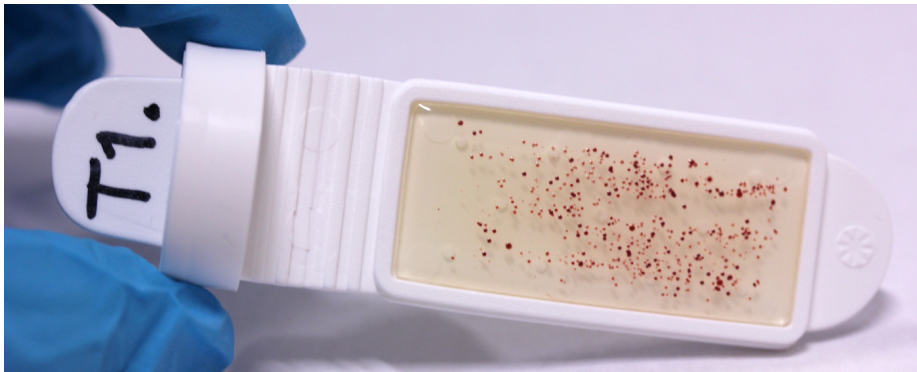
Inkubert agar ble avlest etter 24 timer og etter 48 timer, og sammenlignet med vedlagt skjema fra produsenten. Kontroll agar test ga ingen kolonivekst, hverken for bakterie/gjær eller sopp (se figur 19). Resultatene er representert i figur 20-21 for kolonivekst for bakterie og gjær. Samme tendens ble observert etter 48 timer for sopp. Se figur 22-23 Resultatene viser at Ag 0,25% w/w har minst kolonivekst (bakterie/gjær og sopp), og dermed størst antimikrobiell egenskap.



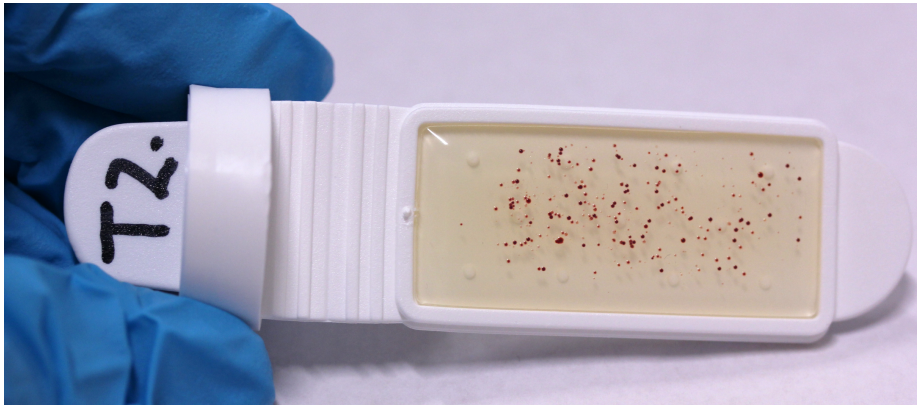
Figur 19: Kontroll agar test viser ingen kolonivekst hos samtlige prøver ved avlesning.



**T1. resin  
uten  
fyllstoff**



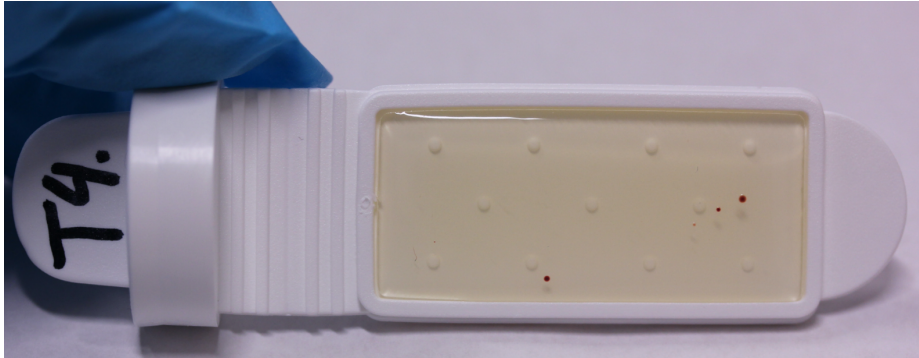
**T2. Ag  
0,1% w/w**



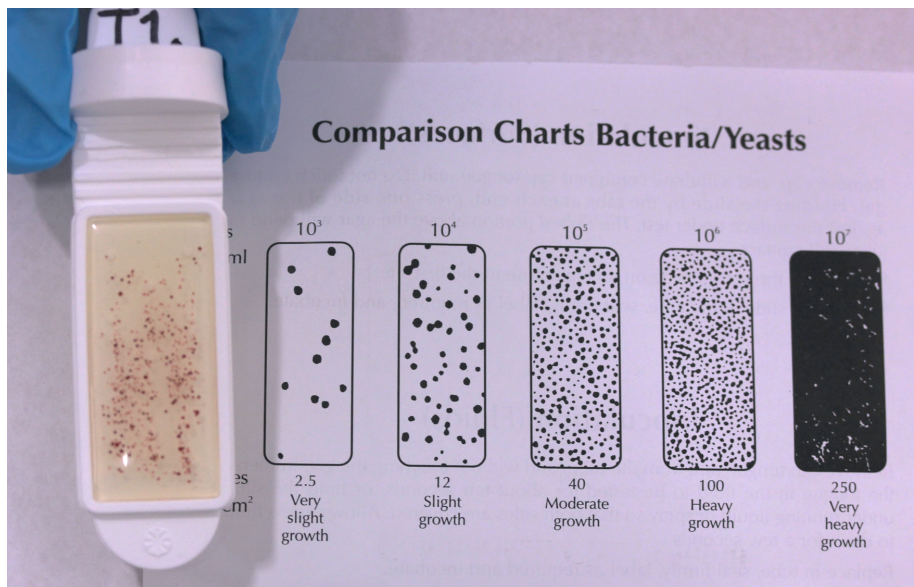
T3. Ag  
0,25%  
w/w



T4. Ag 0,4  
% w/w

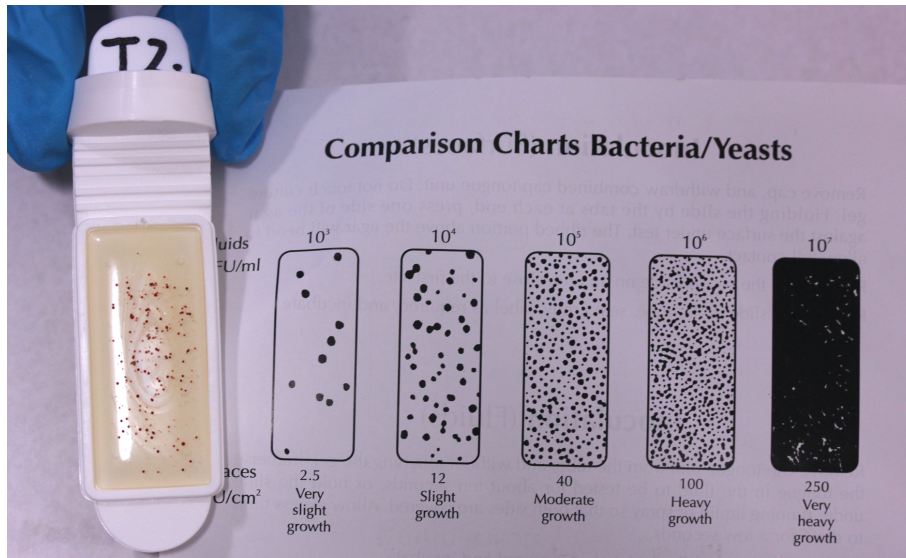


Figur 20: Oversikt over bakterievekst/kolonivekst.

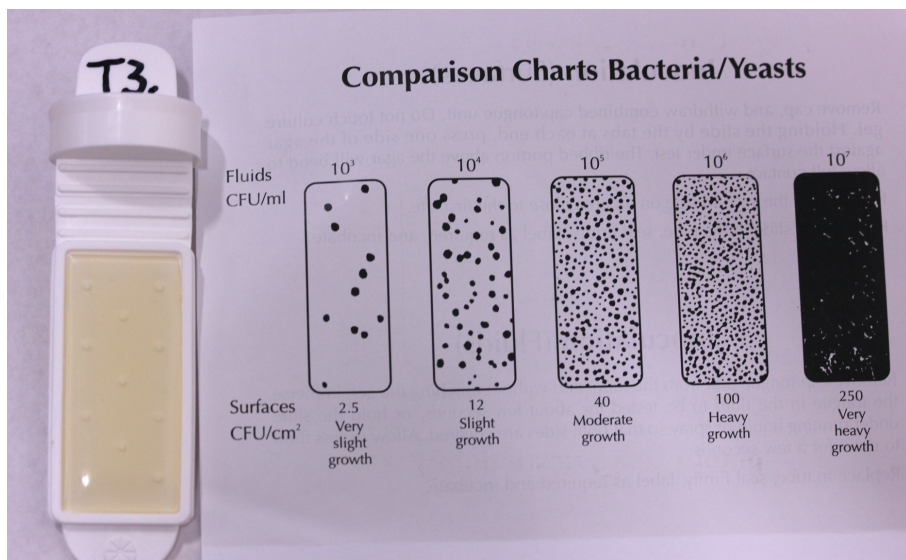


Moderat  
kolonivekst 40  
(CFU/cm<sup>3</sup>)

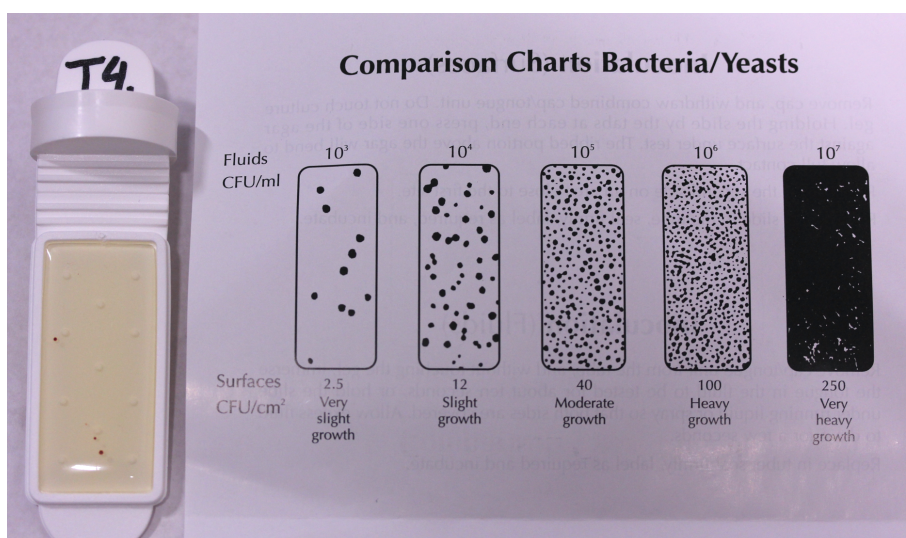




Mellom lett og moderat vekst, mer enn 12 CFU/cm<sup>3</sup> og mindre enn 40 CFU/cm<sup>3</sup>.

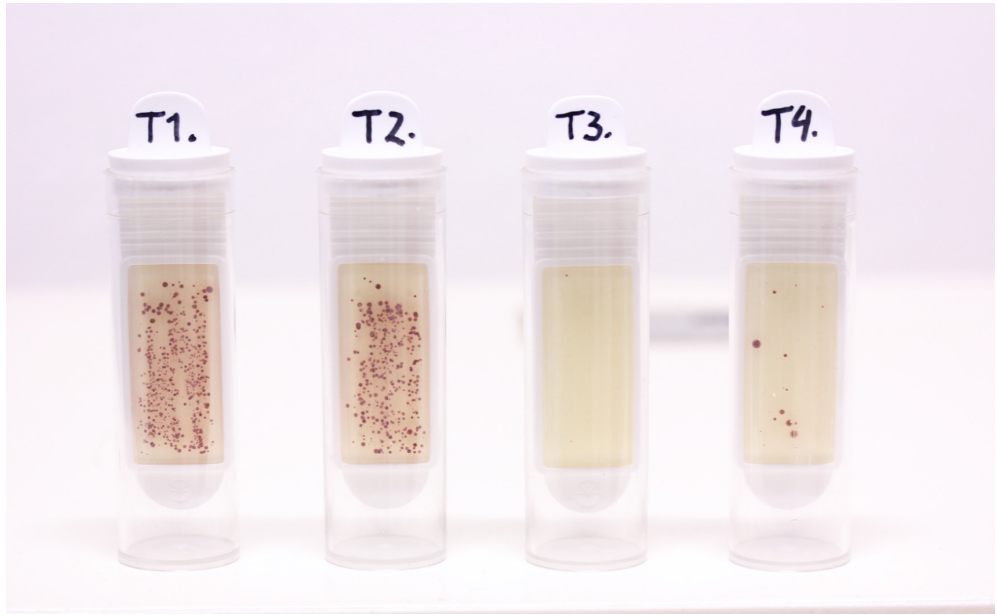


Svært små kolonier ble observert, nesten vanskelig å se med det blotte øye. Betydelig mindre enn 2,5 CFU/cm<sup>3</sup>.



Ca. fem kolonivekster var observert, mindre enn 2,5 CFU/cm<sup>3</sup>.

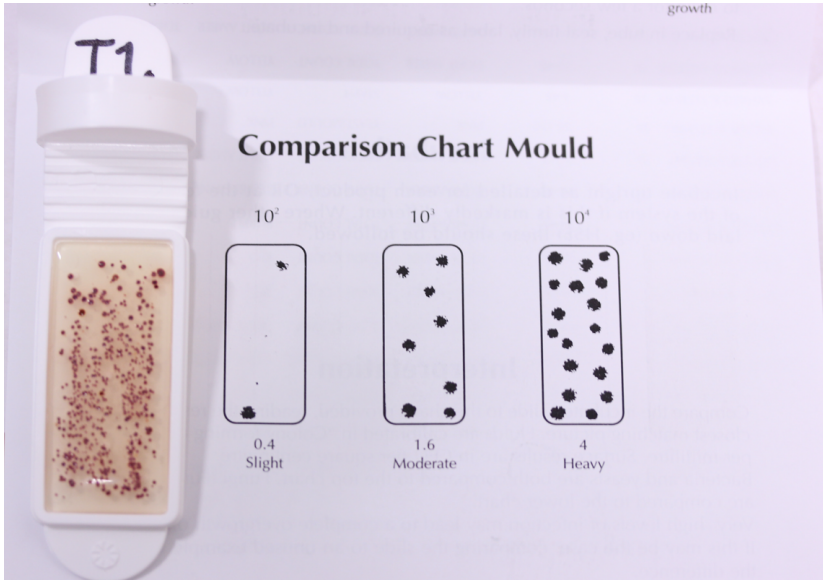
Figur 21: Avlesing og «telling» av kolonivekst.



Figur 22: Kolonivekst for sopp etter 48 timer inkubering.

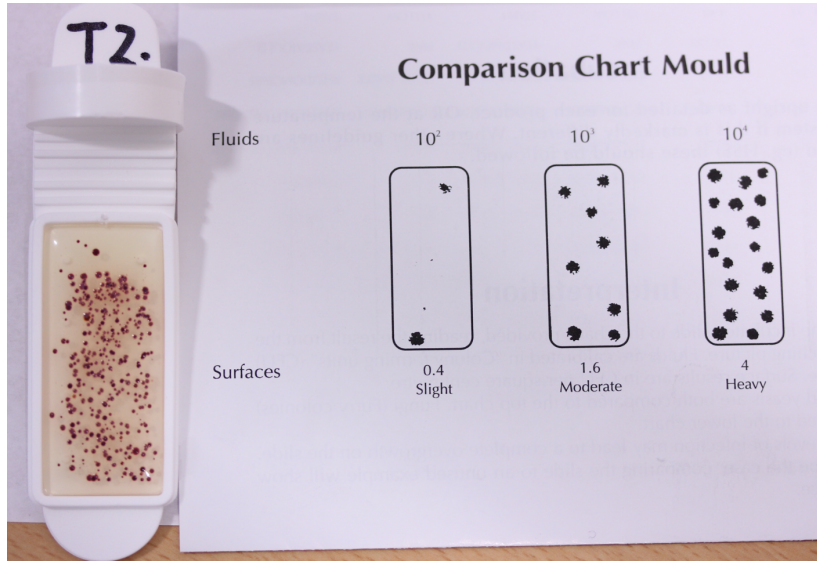
**Prøvestykke    Kolonivekst**

**T1. resin uten fyllstoff**

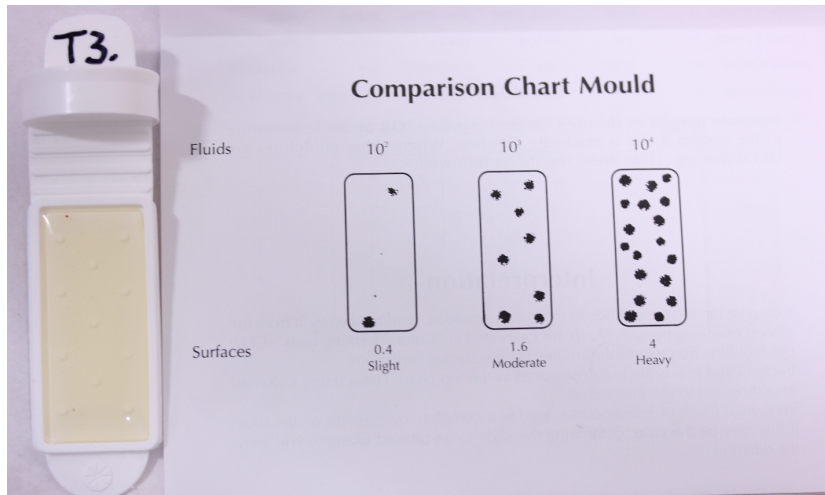




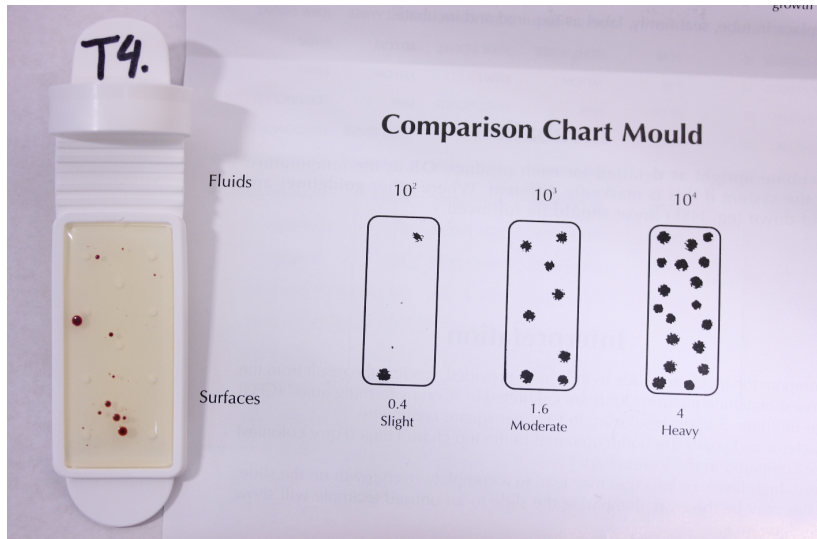
T2. Ag 0,1%  
w/w



T3. Ag 0,25%  
w/w



T4. Ag 0,4 %  
w/w



Figur 23: Resultater for sopp.

### 3.5 Test av elektrisk konduktivitet

Motstanden og den elektriske ledningsevnen ble utført med Megger BM80/2 Series

Det ble utført tre gjennomføringer for hvert prøvestykke, og gjennomsnittsverdi er representert i tabell 4.

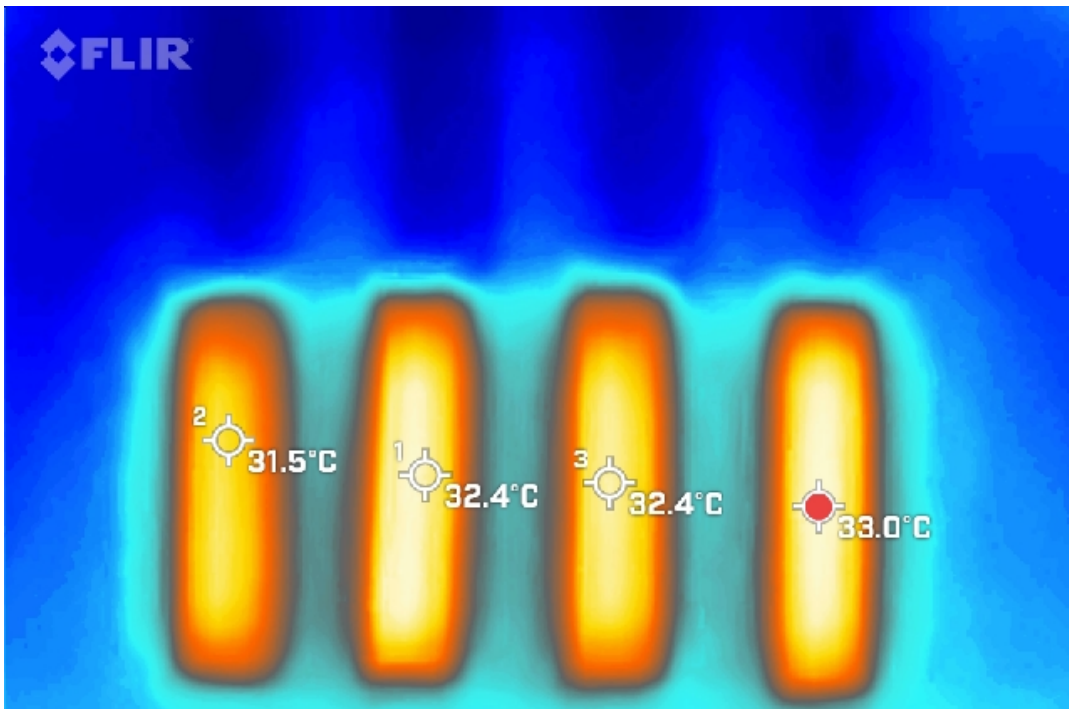
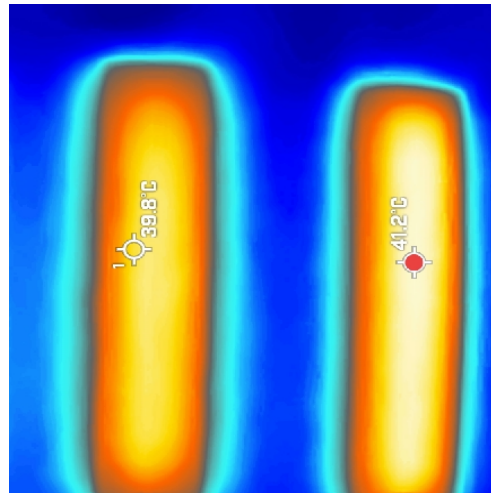
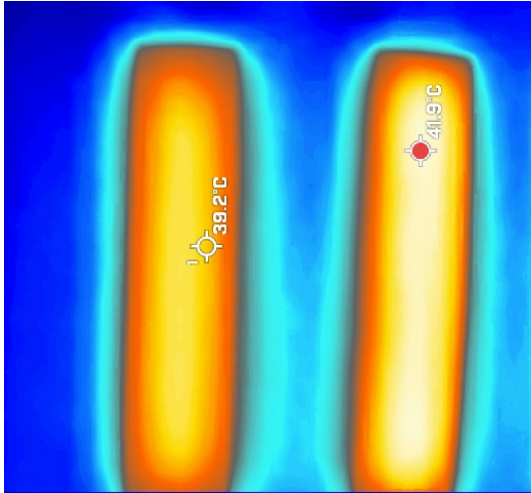
*Tabell 4:*

*Resultat for test av elektrisk resistans.*

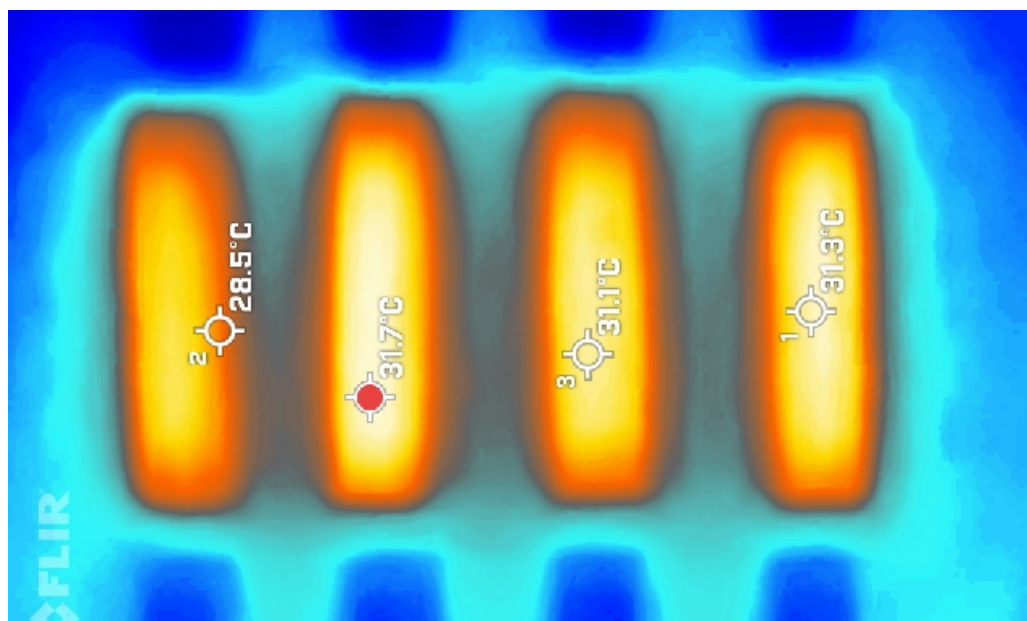
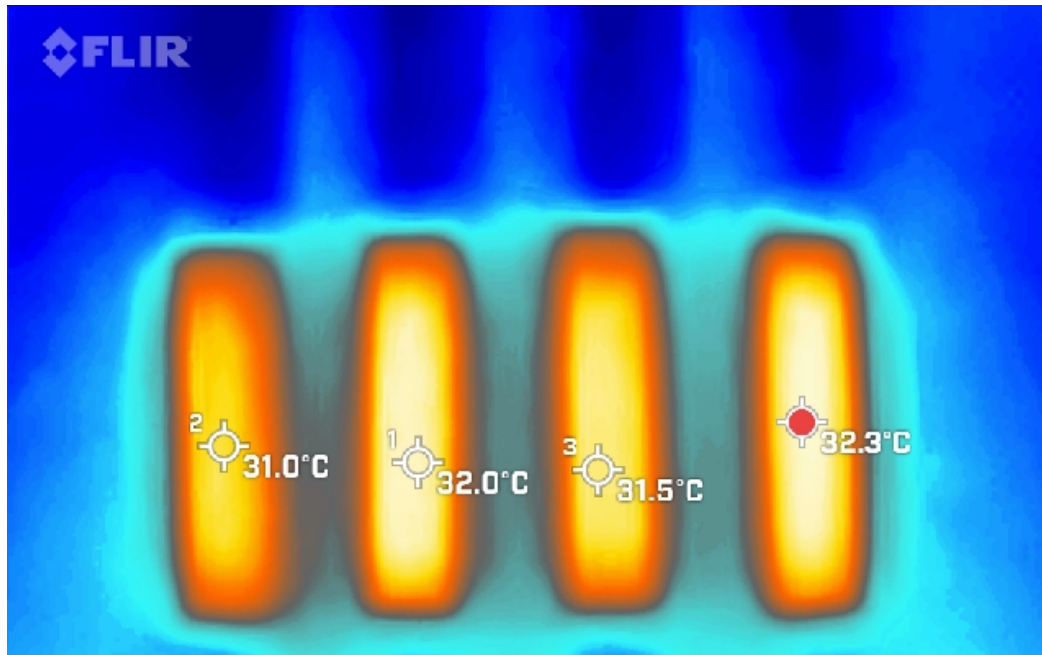
<b>Prøvestykke</b>	<b>Uten Al-tape ved 1000V</b>	<b>Med Al-tape ved 1000V</b>
<b>Kontroll uten fyllstoff</b>	>200 GΩ	>200 GΩ
<b>CNTs 0,2 % w/w</b>	44,2 MΩ	48,9 MΩ
<b>CNTs 0,4 % w/w</b>	>200 GΩ	>200 GΩ
<b>CNTs 0,6 % w/w</b>	14 MΩ	14,9 MΩ

### 3.6 Test av termisk kapasitet

Samtlige prøver viste uniform nedkjøling på individuelt plan, men prøvene med godt fordelt CNTs viste en bedre evne til å holde på den termiske energien enn både kontrollestykket og prøven med mindre god fordeling. Figur 24 viser bildeserie tatt med Flir One Pro Thermal Camera under nedkjølingsfasen.







Figur 24: Fra venstre til høyre; kontroll, CNTs 0,2% w/w, CNTs 0,4% w/w and CNTs 0,6% w/w.

## 4 Diskusjon

For å forbedre mekaniske eller funksjonelle egenskaper, kan fyllstoff bli impregnert i resin for å danne en kompositt. Dette gir mange fordeler og kan tilføre polymer matrix elektrisk konduktivitet, termisk kapasitet, magnetiske og optiske egenskaper, samt mekaniske egenskaper (blant annet stivhet, fraktur motstand) eller antimikrobielle egenskaper. Hvilke egenskaper man ønsker, avgjør valget av fyllstoff. Suksessfaktoren for å oppnå den ønskede egenskapen, er å sørge for å få en så homogen fordeling av fyllstoff i resin som mulig. En dårlig fordeling kan påvirke sluttresultatet og dermed videre egenskaper. Nanofillere har vist seg å være vanskelig å blande inn i resin, og det er rapportert problemer med agglomerasjoner (Taormina *et al.*, 2018).

Det finnes noen artikler som belyser denne agglomerasjons-problematikken, samt forsøker å minimere agglomerasjon, og oppnå bedre fordeling av nanofillere i resin med ulike teknikker og metoder; kalenderings prosess via «*three roll mill machine*» (Jiménez-Suárez *et al.*, 2012), ultrasonisk blanding alene (Grammatikos *et al.*, 2014), ultrasonisk blanding med aktivator (Gkikas, Barkoula og Paipetis, 2012), ultrasonisk blanding med løsningsmidler som etanol og aceton (Dehghan, Al-Mahaidi og Sbarski, 2016). Disse har anvendt ulike produksjonsmetoder som vakuum assistert resin infusjonsstøping (VARIM), hand lay-up metode og herding i ulike former (Silicon rubber form og Teflon form).

Viktigheten av homogen fordeling av nanofillere i resin og viskositeten av miksturen (nanofillere/resin) er essensiell for videre prosessering (Jiménez-Suárez *et al.*, 2012). Dette ble også oppdaget underveis i oppgaven. Det ble anvendt to metoder for fordeling av CNTs inn i resin i denne oppgaven. Metode én ga dårlig fordeling og store agglomerasjoner (spredning og størrelse) av CNTs etter print. Prøvestykkene laget med denne metoden ble ikke brukt til videre testing og analyse. Det kan tenkes dersom man hadde brukt adekvat nedkjøling under blanding og økt blandingstiden med ultrasonisk prosessor, hadde resultatet vært noe annerledes. Ved metode to, hvor det ble brukt ulike løsningsmidler (etanol og aceton), ga mer uniform og homogen fordeling av CNTs og mindre agglomerasjon (mindre i omfang og størrelse). De miksturene hvor viskositeten ble holdt tilnærmet resinens opprinnelig viskositet, ga vellykket print med tilgjengelig resin 3D-printer på laben (LCD 3D-printer). Denne metoden var inspirert fra arbeidet til Dehghan, Al-Mahaidi og Sbarski (2016), som også

bekrefter dette funnet ved hjelp av SEM-testing. Prøvestykkene produsert med denne metoden ble brukt til videre testing og analyse.

Impregnert resin med CNTs viste fall i Tg-verdi. Dette ble også funnet i arbeidet til Dehghan, Al-Mahaidi og Sbarski (2016). Det forklares med at nanotube-agglomerasjoner og restacetone forårsaker reduksjon i Tg-verdi på grunn av økt planglidning i polymer matrix (Dehghan, Al-Mahaidi og Sbarski, 2016). Strekkstyrken ble også redusert for prøvestykkene med CNTs (0,2 % w/w og 0,6 % w/w). Faseforstyrrelsen dannet av agglomerasjon fra CNTs vil lette sprekkdannelse i materialet og vil resultere i tidligere svikt i prøvestykke under strekktest (Dehghan, Al-Mahaidi og Sbarski, 2016). CNTs 0,4% w/w utviste noe bedre strekkstyrke og E-modulus sammenlignet med CNTs 0,2 % w/w og CNTs 0,6 %. Acetone brukt som løsningsmiddel viser god fordeling av CNTs i resin og holder viskositeten nede (sammen med adekvat nedkjøling), men rest acetone etter print kan påvirke prøvestykkets mekaniske egenskaper.

Ubehandlet polymer viste meget god elektrisk isolasjonsevne, mens den elektriske konduktiviteten økte ved god fordeling av CNTs. Isolasjonen er fortsatt ganske høy, og det kreves høye spenninger for å få tilstrekkelig strømning i materialet for å oppnå temperaturøkningen på overflaten som er nødvendig for å oppnå den ønskede antimikrobielle egenskapen, og derav selvrensende effekten. Blandingens lave Tg vil også medføre en iboende problematikk som at komponenten deformeres ved oppvarming. Kravet for en høy elektrisk spenning medfører også en potensiell sikkerhetsrisiko for bruker, og er også upraktisk.

Det ble observert indikasjoner på at polymer tilsatt godt fordelte CNTs hadde en større evne til å lagre tilført termisk energi enn ubehandlet polymer eller polymer med større agglomerasjon.

Agglomerasjon var ikke et problem ved blanding av Ag-partikler i resin, da disse var i størrelsesorden mikro, ikke nano, noe som også er mer økonomisk og tidsbesparende – da nanopartiklene ikke måtte produseres fra eks. sølvnitrat. Dette gjenspeiles i resultatene til de mekaniske testene, der man unngår problematikken med betydelig lavere Tg, og visse tilfeller får høyere strekkstyrke og E-modulus. Siden disse resultatene var betydelig bedre enn for

blandingen med CNTs, og blandingsprosessen var mye raskere, ble det antatt å være mest hensiktsmessig å utføre den antimikrobielle testen på blandingen med Ag. Resultatet fra Plate Count Agar test (uspesifisert test) viser resin med sølvpartikler innehar gode antimikrobielle egenskaper, selv med lavt innhold av Ag (0,1-0,25 % w/w). Dette gir en indikasjon på at Ag-partikler brukt i denne oppgaven virker godt mot uspesifikke bakterier, gjær og sopp vekst. På bakgrunn av disse dataene anbefales en blanding med Ag 0,25 % w/w til videre utvikling av protetisk apparatur. Ag-blandingen virker også å være lovende som en «coating» på de delene av produktet som er i direkte kontakt med hudoverflaten til brukeren.

Optimalisering av blandingsprosedyre for CNTs må til for å bedre mekaniske egenskaper og forenkle blandingsprosessen. Blandingsforhold mellom resin og tilsatsmaterialet både CNTs og Ag må forskes videre på. Når disse faktorene er optimalisert, vil neste naturlige trinn være å kombinere begge tilsatsmaterialene i samme mikstur, samt finne det optimale blandingsforholdet av tilsatsmaterialer.

# Litteraturliste

Dehghan, M., Al-Mahaidi, R. og Sbarski, I. (2016) Investigation of CNTs Modification of Epoxy Resin in CFRP Strengthening Systems, *Polymer Composites*, 37(4), s. 1021-1033.

<https://doi.org/10.1002/pc.23262>

Duan, S. *et al.* (2022) Multifunctional antimicrobial materials: From rational design to biomedical applications, *Progress in Materials Science*, 125, s. 1-46.

<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100887>

Gkikas, G., Barkoula, N.-M. og Paipetis, A. S. (2012) Effect of dispersion conditions on the thermo-mechanical and toughness properties of multi walled carbon nanotubes-reinforced epoxy, *Composites Part B: Engineering*, 43, s. 2697-2705.

<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.01.070>

Grammatikos, S. A. *et al.* (2014) Current injection phase thermography for low-velocity impact damage identification in composite laminates, *Materials and Design*, 55, s. 429-441.

<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.09.019>

Jiménez-Suárez, A. *et al.* (2012) Dispersion of carbon nanofibres in low viscosity resin by calendaring process to manufacture multiscale composite by VARIM, *Composites Part B: Engineering*, 43(8), s. 3104-3113. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.030>

Kalpakjian, S. og Schmid, S. R. (2014) *Manufacturing Engineering and Technology*. 7.utg. Singapore: Pearson Education South Asia Pte Ltd.

Lalwani, C. (2020) *LCS vs. DLP vs. SLA: Which 3D Printer is Best For You*. Tilgjengelig fra: <https://phrozen3d.com/blogs/guides/sla-vs-dlp-vs-lcd-which-resin-3d-printer-is-the-best-for-you> (Hentet: 05.mai 2022).

Raman, R. og Bashir, R. (2015) Essentials of 3D Biofabrication and Translation iAtala, A. og Yoo, J. J. (red.) *Stereolithographic 3D Bioprinting for Biomedical Applications*. 1.utg. USA: Academic Press, s. 89-121.

Taormina, G. *et al.* (2018) 3D printing process for photocurable, polymeric materials: technologies materials, and future trends, *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials* 16(3), s. 151-160. <https://doi.org/10.1177/2280800018764770>

Wikipedia (2022a) *Viscoelasticity*. Tilgjengelig fra: <https://en.wikipedia.org/wiki/Viscoelasticity> (Hentet: 10.mai 2022).

Wikipedia (2022b) *Stereolithography*. Tilgjengelig fra: <https://en.wikipedia.org/wiki/Stereolithography> (Hentet: 08.februar 2022).

# Vedlegg

Vedlegg A: Biocompatibility\_Ultracur3D\_Table\_External\_V5.0.pdf

Vedlegg B: Product Information\_Ultracur3D\_RG35\_V6.0.pdf

Vedlegg C: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.pdf

