

## СТРОЕНИЕ ФОТОПОЛИМЕРА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО В АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ, ПО ДАННЫМ МЕТОДА СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

© 2019 г. А. В. Павликов<sup>1, 2, 3\*</sup>, Е. А. Константинова<sup>1, 2, 3, 4</sup>, И. Г. Калинина<sup>5</sup>, С. М. Шебанов<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений, Москва, Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>4</sup>Московский физико-технический институт (университет), Долгопрудный, Московская обл., Россия

<sup>5</sup>Институт химической физики имени Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>6</sup>ЗАО “ЛЭКИС” (Лаборатория экспериментальных исследований), Москва, Россия

\*E-mail: pavlikov@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 20.03.2019;

после доработки 24.04.2019;

принята в печать 20.05.2019

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света проведено исследование промышленного фотополимера, используемого в принтерах трехмерной печати. Установлено, что в спектре комбинационного рассеяния света изделия аддитивного производства отсутствуют линии при 1405 и 2992 см<sup>-1</sup>, соответствующие деформационным и валентным колебаниям в С–Н-связях, которые присутствуют в спектре исходного жидкого фотополимера. Данный эффект свидетельствует об изменении колебательного спектра после процесса полимеризации. Полученная информация может быть полезна для разработки технологических покрытий на основе полученных образцов.

*Ключевые слова:* аддитивные технологии, фотополимеры, 3D-печать, комбинационное рассеяние света.

DOI: 10.1134/S0207401X1910008X

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается рост публикаций, посвященных описанию основных принципов аддитивных технологий и изучению материалов, полученных с их помощью [1–3]. Аддитивные технологии – это технологии послойного создания спроектированного объекта из различных материалов. При послойном нанесении материала с помощью трехмерной (3D) печати могут использоваться такие материалы, как дерево и металл [2]. Возможно нанесение тонких покрытий методами молекулярно-лучевой эпитаксии [4], осаждением из газовой фазы [5], термическим и магнетронным распылением [6]. При этом спектр используемых материалов существенно увеличивается. Указанные методы позволяют наносить не только тонкие покрытия (толщиной от единиц нанометров и более), но и полупроводниковые, диэлектрические.

Последние годы наибольшую популярность приобрели методы 3D-печати пластиком [7]. Данный способ печати, также являющийся одной из разновидностей аддитивных технологий, за-

ключается в послойном нанесении жидкого вещества, застывающего на поверхности.

Влияние ультрафиолетового лазерного излучения [8] и многофотонного поглощения фемтосекундного излучения [9] на процессы полимеризации изучались методом оптического поглощения и отражения. Исследование спектроскопическими методами процессов полимеризации нанесенных покрытий зачастую имеет немаловажную практическую [10] и научную ценность [11]. Поэтому для определения толщины и пористости покрытий, их химического состава используются методы ИК-спектроскопии [10–13] и комбинационного рассеяния света (КРС) [13–15].

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе исследовались исходная фотополимерная смола Formlabs Tough v1 Resin и изделие, полученное на принтере Formlabs Form 2, работающем по принципу лазерной стереолитографии (SLA). Для полимеризации в этом методе используется ультрафиолетовый лазер.

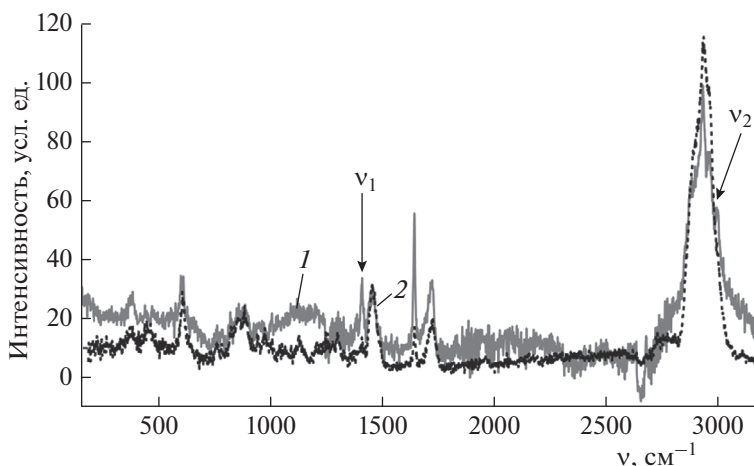


Рис. 1. Спектр КРС исходного жидкого фотополимера (1) и поверхности изделия (2), полученного из него, методом 3D-печати;  $\nu_1 = 1405 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_2 = 2992 \text{ см}^{-1}$ .

Регистрация спектров КРС проводилась на микрораманоской установке Horiba Jobin Yvon HR800 в геометрии обратного рассеяния с использованием 10- и 50-кратных объективов. Источником возбуждения служил гелий-неоновый лазер ( $\lambda = 633 \text{ нм}$ ) мощностью  $W = 10 \text{ мВт}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

На рис. 1 представлен спектр КРС исходного фотополимера и поверхности изделия, полученного из него методом 3D-печати. Спектры представлены с вычетом фона, но без нормировки.

В спектрах КРС как исходного образца, так и готового аддитивного изделия присутствует широкая полоса рассеяния в области  $2800\text{--}3050 \text{ см}^{-1}$ , имеющая сложную составную форму. В этой полосе можно выделить отдельные пики с максимумами при  $2880$ ,  $2928$  и  $2958 \text{ см}^{-1}$ . Положение максимумов этих пиков определено благодаря выполненному разложению спектра КРС на составляющие в компьютерном приложении.

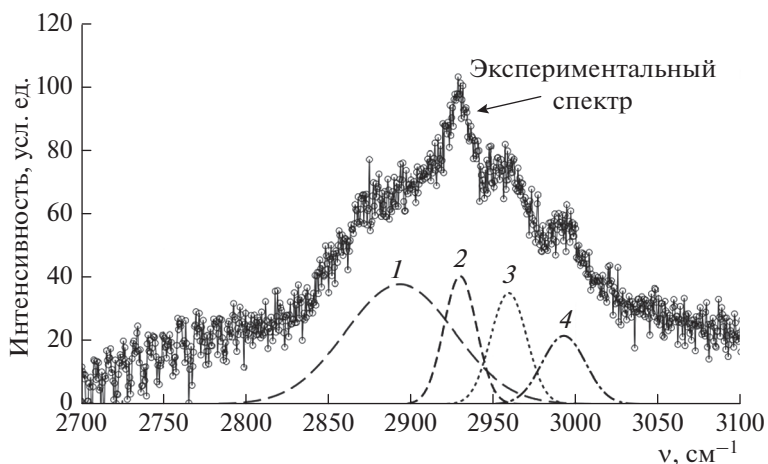
На рис. 2 представлен результат моделирования спектра фотополимера в области  $2700\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$ . Эта область соответствует валентным колебаниям С–Н-связей [15, 16]. Линия 1 имеет максимум при  $2893 \text{ см}^{-1}$  и соответствует вкладу симметричных валентных колебаний; линия 2 имеет максимум при  $2928 \text{ см}^{-1}$  и соответствует вкладу ассиметричных валентных колебаний. Линия 3 имеет максимум при  $2958 \text{ см}^{-1}$  и аналогично предыдущему пику приписывается вкладу ассиметричных валентных колебаний. Четвертый пик при  $2992 \text{ см}^{-1}$ , согласно литературным данным [17], также следует связывать с ассиметричными валентными С–Н-колебаниями эпоксидной группы.

Для сравнения было выполнено разложение участка спектра КРС изделия аддитивного производства на отдельные составляющие, которое представлено на рис. 3. В этом разложении можно говорить о наличии только трех пиков с максимумами при  $2882$ ,  $2928$  и  $2958 \text{ см}^{-1}$ . Два последних значения в точности совпадают с теми, что присутствуют в спектре исходного фотополимера, первое – несколько смещено в сторону меньших волновых чисел, а четвертое отсутствует.

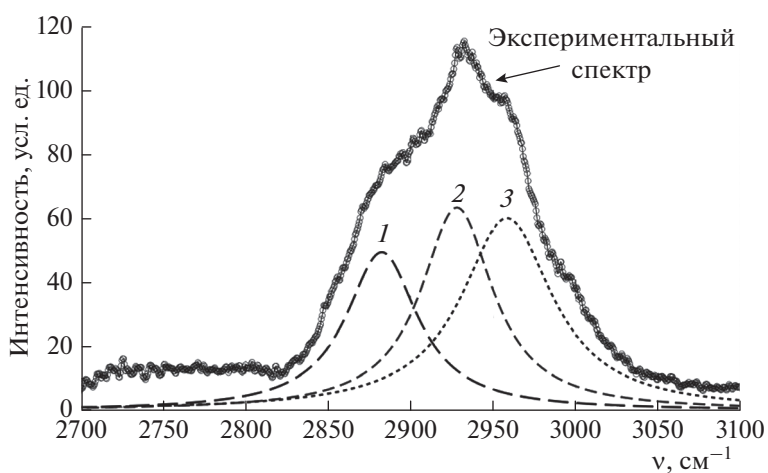
Результат разложения спектра исходного жидкого фотополимера в области от  $300$  до  $1800 \text{ см}^{-1}$  представлен на рис. 4. Интенсивность сигнала слабеет, о чем можно судить по отношению сигнал/шум, но тем не менее можно выделить более 15 линий. Волновые числа, соответствующие максимумам линий, следующие:  $370$ ,  $450$ ,  $604$ ,  $758$ ,  $857$ ,  $885$ ,  $970$ ,  $1057$ ,  $1124$ ,  $1254$ ,  $1297$ ,  $1396$ ,  $1405$ ,  $1454$ ,  $1640$ ,  $1722 \text{ см}^{-1}$ . Из рис. 4 видно, что огибающая указанных пиков дает хорошее совпадение с экспериментом.

В состав фотополимеров может входить акрил, полиизопрен, полиамиды, эпоксидные смолы, полиимиды, стирольные блок-сополимеры. Валентные колебания двойной С=О-связи в акрилах дают пики при  $1716 \text{ см}^{-1}$ , а в амидах – при  $1639 \text{ см}^{-1}$  [15, 16]. Пики в районе  $1454$  и  $1722 \text{ см}^{-1}$  связаны с симметричными и ассиметричными С–О–С-колебаниями. Еще одна интенсивная линия при  $604 \text{ см}^{-1}$  может быть связана с деформационными колебаниями С–Н-связей [15, 16].

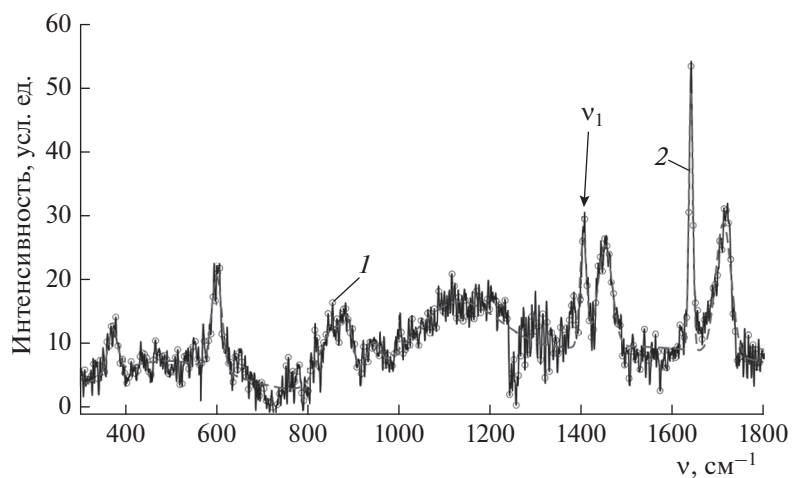
Обсудим происхождение линии с максимумом при  $\nu_1 = 1405 \text{ см}^{-1}$ . Согласно литературным данным [18], в спектрах углеводородов полоса деформационных колебаний  $\text{CH}_2$  находится в области  $1480\text{--}1440 \text{ см}^{-1}$ , но в присутствии соседних нитрильных, нитро- или карбонильных групп эта по-



**Рис. 2.** Результат разложения спектра КРС исходного жидкого фотополимера в области от 2700 до 3100  $\text{см}^{-1}$  (подробнее см. в тексте).



**Рис. 3.** Результат разложения спектра КРС изделия аддитивного производства в области от 2700 до 3100  $\text{см}^{-1}$ ; обозначения те же что и на рис. 2 (см. текст).



**Рис. 4.** Сравнение экспериментального спектра КРС фотополимера (1) и огибающей пиков разложения (2) в области от 300 до 1800  $\text{см}^{-1}$ ;  $\nu_1 = 1405 \text{ см}^{-1}$ .

лоса детектируется при 1405–1450 см<sup>-1</sup>. Сравнение спектров исходного фотополимера и изделия, полученного на 3D-принтере, позволяет сделать вывод о том, что главное различие состоит в отсутствии двух линий в спектре изделия: это линии при  $\nu_1 = 1405 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_2 = 2992 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 1).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установленный эффект свидетельствует об изменении колебательного спектра после процесса полимеризации, что, в свою очередь, обусловлено перестройкой химических связей в образце аддитивной технологии по сравнению с исходным материалом. Полученная информация важна как с фундаментальной точки зрения изучения колебательных спектров новых материалов, так и с практической, поскольку процесс полимеризации существенно влияет на механические свойства образцов и очень важно иметь метод независимого контроля данного процесса.

Исследования были выполнены на оборудовании ЦКП Физического факультета МГУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках выполнения соглашения № 14.625.21.0041 от 26.09.17 (уникальный идентификатор RFMEFI62517X0041).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tofail S.A.M., Koumoulos E.P., Bandyopadhyay A. et al.* // Mater. Today. 2018. V. 21. Issue 1. P. 22.
2. *Кузнецов П.А., Васильева О.В., Теленков А.И., Савин В.И., Бобырь В.В.* // Новости материаловедения. Наука и техника. 2015. № 2. С. 4.
3. *Шеховцов А.А., Карпова Н.П.* // Научно-методический электронный журнал "Концепт". 2015. Т. 13. С. 141.
4. *Cho A.Y., Arthur J.R.* // Prog. Solid State Chem. 1975. V. 10. Pt. 3. P. 157.
5. *Asatekin A., Barr M.C., Baxamusa S.H. et al.* // Mater. Today. 2010. V. 13. Issue 5. P. 26.
6. *Ishii K.* // J. Vac. Sci. Technol., A. 1989. V. 7. № 2. P. 256.
7. *Leonards H., Engelhardt S., Hoffmann A. et al.* // Proc. SPIE. 2015. V. 9353; <https://doi.org/10.1117/12.2081169>
8. *Западинский Б.А., Котова А.В., Матвеева И.А. и др.* // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 10. С. 87.
9. *Залесский А.Д., Данильченко Н.А., Барбаиш Ю.В. и др.* // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 6. С. 3.
10. *Norman H. Tennent, Joost Caen, Patrick Courtney, Enrique Lozano Di* // e-PS. 2009. V. 6. P. 107.
11. *Любимова Г.В., Шашкова В.Т., Любимов А.В., Западинский Б.И.* // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 4. С. 84.
12. *Luís Eduardo Silva Soares, Rick Rocha e Airton Abrahão Martin, Antonio L.B. Pinheiro, Marcelo Zampieri* // Quim. Nova. 2005. V. 28. № 2. P. 229.
13. *Pavlikov A.V., Gayduchenko I.A., Mussabek G.K. et al.* // J. Nanoelectron. Optoelectron. 2012. V. 7. № 6. P. 629.
14. *Merad L., Cochez M., Margueron S. et al.* // Polym. Testing. 2009. V. 28. Issue 1. P. 42.
15. *Larkin P.* // Chapter 7 – General Outline and Strategies for IR and Raman Spectral Interpretation. Infrared and Raman Spectroscopy. Elsevier, 2011. P. 117.
16. *Diem M.* Modern Vibrational Spectroscopy and Micro-Spectroscopy: Theory, Instrumentation and Biomedical Applications. First Ed. John Wiley & Sons, Ltd., 2015.
17. *Hachuła B., Nowak M., Kusz J.* // Chem. Crystallogr. 2010. V. 40. P. 201.
18. *Socrates G.* Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts. Third Ed. John Wiley & Sons, Ltd. 2001.