

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЛАЗЕРНОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАКРИЛОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ПОРОШКА КРЕМНИЯ

© 2020 г. В. В. Внук¹, Е. В. Ипполитов¹, С. В. Камаев¹, М. А. Марков^{1*},
М. М. Новиков¹, С. А. Чербыло¹

¹Институт проблем лазерных и информационных технологий – филиал Федерального государственного учреждения “Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника”
Российской академии наук, Шатура, Моск. обл., Россия

*E-mail: lc250@mail.ru

Поступила в редакцию 27.05.2019;
после доработки 13.11.2019;
принята в печать 20.11.2019

Проведено исследование процесса фотополимеризации ряда метакриловых олигомеров и олигомер-мономерных композиций с добавками порошка кремния с размерами частиц 30 мкм и меньше. Показано, что кремний до определенного размера его частиц способен образовывать стабильные взвеси с олигомерными системами. При использовании подобных смесей в установках 3D-печати (лазерных стереолитографах) достигается большая точность изготовления по сравнению с исходной олигомерной или олигомер-мономерной основой. Также рассматривается возможность получения пластиковых моделей с высоким содержанием химически несвязанного кремния.

Ключевые слова: лазерная стереолитография, фотополимеризация, композитные материалы, кремний.

DOI: 10.31857/S0207401X20090137

ВВЕДЕНИЕ

Композитные материалы, полученные путем введения наполнителя в полимерную основу, давно и успешно применяются во многих сферах человеческой деятельности. Востребованность такого рода материалов обусловлена возможностью довольно просто получить материал, обладающий уникальным набором свойств [1–9]. Создание и широкое распространение аддитивных технологий только усилило интерес к разработке новых композитных материалов, поскольку обеспечило потенциальную возможность получать нужное изделие иногда в единственном экземпляре и с индивидуальными требованиями к набору свойств, которыми должен обладать конечный продукт [10–13].

Лазерная стереолитография базируется на фотоинициируемой полимеризации жидких смол, и ее потенциал как потребителя композитных материалов на основе таких смол велик. Конечно, мелкодисперсный наполнитель, находящийся в полимерной матрице, не позволит добиться тех же свойств, какими обладает исходный материал наполнителя, но иногда даже частичного проявления этих свойств оказывается достаточно для решения поставленной задачи [3, 7, 9].

Введение химически инертного наполнителя в первую очередь частично решает проблему усадки полимера. В зависимости от типа наполнителя может снижаться экологический вред при утилизации полученной модели из композиционного материала. Существенным может оказаться и экономический фактор, если стоимость наполнителя будет ниже стоимости фотополимеризуемой смолы. Физико-механические свойства твердого наполнителя в композитном материале, как правило, слабо проявляются, а электромагнитные, химические или биологические свойства могут оказывать большое влияние на свойства изготавливаемой модели и быть очень важными при разработке нового материала для решения самых разных задач. Более 10 лет назад широкое развитие получило изготовление керамических изделий с помощью аддитивных технологий. При этом керамические детали изготавливались из суспензии керамического порошка в фотополимеризуемой жидкой смоле по методу традиционной стереолитографии. Затем полученное промежуточное изделие (green part) должно пройти термическую постобработку: очистку для удаления фотополимерной матрицы и спекание для достижения конечной плотности детали.

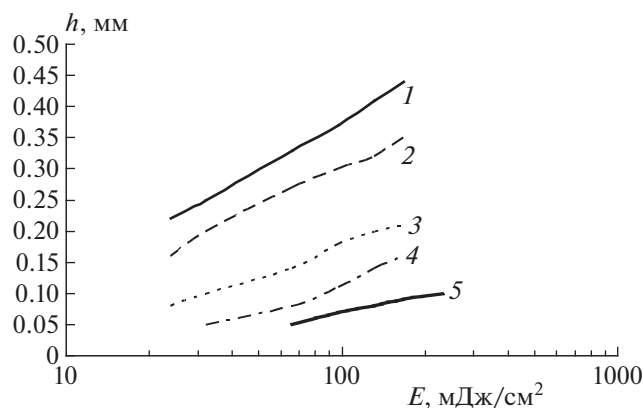


Рис. 1. Экспериментально полученные зависимости толщины отвержденного слоя h ФПК с различным содержанием порошка кремния (вес.%) на основе ИПЛИТ-3 (1) от экспозиционной дозы лазерного излучения E : 2 – 1.3% Si, 3 – 10.5% Si, 4 – 21.5%, 5 – 30% Si.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выбор кремния в качестве наполнителя

Для наших экспериментов мы остановили свой выбор на порошке кремния с частицами микроразмера. Выбор кремния обусловлен несколькими факторами. Во-первых, кремний сравнительно легок, особенно если сравнивать его с металлами или керамикой. Его плотность составляет 2.33 г/см^3 , в то время как плотности большинства акриловых олигомеров и мономеров лежат в диапазоне $1.1\text{--}1.4 \text{ г/см}^3$. Во-вторых, кремний инертен при температурах, которые поддерживаются в рабочих камерах стереолитографических установок ($25\text{--}30^\circ\text{C}$), и химически не участвует в процессе полимеризации. Кремний нетоксичен и не представляет опасности при соблюдении мер, предусмотренных для безопасной работы с порошковыми материалами. В-третьих, кремний дешев, хотя, когда речь идет о порошке, особенно с частицами микро- или наноразмера, цена его увеличивается. И, в-четвертых, наполненная кремнием полимерная модель может представлять интерес для исследования возможности превращения кремния в керамику (оксид или нитрид) или связующее соединение для других керамических частиц при последующей температурной обработке, но для подобных исследований нужно предварительно изучить особенности отверждения таких композиций в многослойе и создать технологию изготовления многослойных объектов. Кремний не растворяется в полимерах, но поглощает ультрафиолетовое излучение и это вносит свои особенности в стадию фотоинициирования полимеризации.

Фотополимеры

В качестве фотоотверждаемых смол, которые предполагалось наполнять кремниевым порошком, мы исследовали четыре олигомерных основы, используемых в настоящее время в лазерной стереолитографии для изготовления моделей. Это фотополимеризующиеся композиции (ФПК) ИПЛИТ-3 [14] и ИПЛИТ-4 [15], а также два олигомера – олигокарбонат диметакрилат, известный как ОКМ-2 [16], и диметакрилат полиэтиленгликоля со средней молекулярной массой $M = 700$. Обе ФПК содержат в качестве фотоинициатора радикальной полимеризации 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон. Этот же инициатор в количестве 2 вес.% был добавлен и к вышеуказанным олигомерам. Исследование отверждения смесей с кремниевым порошком проводилось на экспериментальном макете стереолитографической установки ЛС-120, оснащенной HeCd-лазером с длиной волны излучения $\lambda = 325 \text{ нм}$. В процессе тестирования композиций платформа была демонтирована и функции формирования слоя были отключены, так что полимерная пленка рисовалась на поверхности исследуемой ФПК, налитой в небольшую емкость, без необходимости заполнения всей рабочей ванны. На той же самой установке проводилось выращивание тест-образцов из кремнийнаполненной ФПК.

Фотоотверждение

На рис. 1 приведены результаты тестирования процесса отверждения ФПК ИПЛИТ-3 с добавками порошкового кремния. Подобное тестирование проводилось для каждого из четырех вышеупомянутых составов ФПК. Полученные экспериментальные данные позволяют рассчитать для каждого состава параметры E_c и D_p [11], которые говорят об энергозатратах на отверждение и производительности данной смолы (E_c) и глубине проникновения фронта полимеризации (D_p), а следовательно, о точности и качестве поверхности модели. Данные величины являются константами, их установление необходимо для правильного определения нужной скорости лазерного рисования v согласно уравнению

$$v = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{P}{dE_c} \right) \exp\left(-\frac{h}{D_p}\right).$$

Для расчета скорости рисования необходимо знать значение мощности лазера P , диаметра луча d и требуемой толщины отверждаемой пленки h . Установленные на основании экспериментальных данных константы для ФПК ИПЛИТ-3 и остальных исследованных смесей приведены в табл. 1.

Для выращивания экспериментальных моделей выбор был сделан в пользу ФПК на основе

Таблица 1. Параметры E_c и D_p отверждения ФПК с использованием HeCd-лазера ($\lambda = 325$ нм)

ФПК (основа)	Содержание Si, вес. %	E_c , мДж/см ²	D_p , мм
ИПЛИТ-3	—	3.6	0.11
	1.3	4.2	0.09
	10.5	7.4	0.07
	21.5	15	0.07
	30	16	0.04
ИПЛИТ-4	—	7.4	0.13
	0.9	10	0.11
	11	31	0.11
	18	70	0.08
	25	126	0.06
ОКМ-2	—	10.1	0.19
	1.3	12.2	0.18
	9.5	56.8	0.1
	18	106	0.09
	25	245	0.06
Диметакрилат полиэтиленгликоля	—	7.9	0.48
	1	8.8	0.23
	10	20	0.11
	20	26	0.06
	28	36	0.05

диметакрилата полиэтиленгликоля по причине удовлетворительных энергетических характеристик отверждения и невысокой вязкости данного олигомера. Низкая вязкость в нашем конкретном случае является существенным фактором в силу того, что выращивание моделей предполагалось из небольшого количества экспериментальной смолы, недостаточного для заполнения рабочей ванны в установке лазерной стереолитографии. В этом случае нет возможности использовать разравнивающий нож и слой жидкого полимера формируется только позиционированием платформы. Поэтому для данного олигомера было проведено более детальное исследование зависимости экспозиционной дозы отверждения от содержания порошка кремния в рабочей смеси. На основании полученных данных были построены зависимости, демонстрирующие, как изменяется экспозиционная доза E лазерного излучения при изменении содержания кремния при формировании твердых пленок различных толщин (рис. 2).

Изготовление тестовой 3D-модели

Визуальный анализ смеси “диметакрилат полиэтиленгликоля/кремний” с помощью микро-

скопа показал, что частицы кремния размером до 10 мкм образуют с данным олигомером стабильные взвеси, тогда как более крупные фракции осаждаются. Можно предположить, что в зависимости от ряда параметров жидкой смолы, таких как плотность, вязкость и поверхностное натяже-

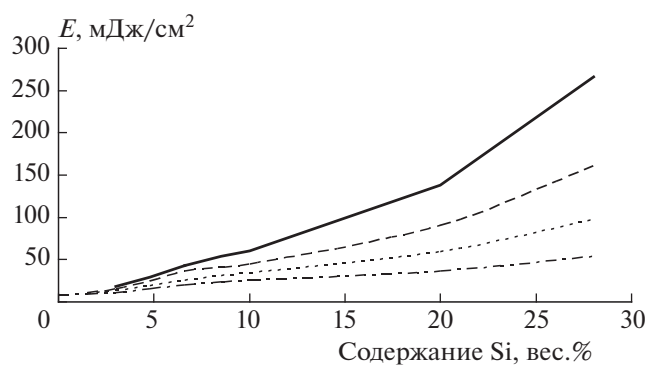


Рис. 2. Рассчитанные на основании экспериментальных данных зависимости экспозиционной дозы лазерного излучения E от содержания кремния в ФПК “диметакрилат полиэтиленгликоля/кремний” для получения твердых пленок толщиной 100, 75, 50 и 20 мкм (сверху вниз).



Рис. 3. Тест-объект, изготовленный из смеси “диметакрилат полиэтиленгликоля/10 вес.% кремния”.

ние, размер частиц кремния, способных создавать стабильные взвеси, может меняться. Частичное осаждение кремния в исследованных смолах начинает наблюдаться по истечении 4–6 ч покоя. При выращивании модели рабочая платформа в емкости с ФПК постоянно перемещается вверх и вниз. Такое перемешивание способствует сохранению взвеси в исходном состоянии и препятствует осаждению крупных фракций кремния. Для вышеупомянутой смеси “диметакрилат полиэтиленгликоля/кремний” был использован порошок кремния, максимальный размер отдельных частиц которого по данным визуальных исследований был не больше 30 мкм, а основная масса порошка содержала частицы размером не более 5 мкм. За 24 ч покоя происходило полное осаждение фракций крупнее 10 мкм, более долгое стояние (до 72 ч) к осаждению фракций меньшего размера не приводило.

Протекание процесса осаждения кремния контролировалось по изменению плотности ФПК в приповерхностном слое. Так, при плотности олигомера, равной 1.12 г/см^3 , плотность смеси “диметакрилат полиэтиленгликоля/кремний” (20 вес.% Si) составляла 1.26 г/см^3 . Плотность смеси в приповерхностном слое спустя 24 и 72 ч покоя не изменялась и составляла 1.16 г/см^3 . Следует заметить, что порошок кремний при осаждении не формирует плотно слежавшийся осадок, и для восстановления взвеси достаточно обычного перемешивания.

Таким образом, наполненные кремниевым порошком ФПК при установленных параметрах отверждения могут использоваться по стандартной технологии как обычные, ненаполненные

композиции, если время изготовления образца/модели не превышает времени начала расслоения. Если же модель требует большего времени изготовления, то рабочая платформа может осуществлять перемешивание, погружаясь при формировании каждого слоя в емкость с рабочей композицией глубже, чем это требуется при использовании ненаполненной смолы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, добавление кремния к любой из исследованных ФПК приводит к увеличению значения пороговой дозы E_c и снижению толщины отверждаемого слоя h . Представленные в табл. 1 зависимости позволяют говорить о том, что порошок кремний можно рассматривать как универсальный наполнитель для создания композиционных материалов, который может быть использован с целым рядом полимеров.

Ультрафиолетовое (УФ) излучение поглощается в приповерхностном слое ФПК и не проникает глубоко в смолу. Добавление кремния, который также способен поглощать ультрафиолет, увеличивает наблюдаемое значение экспозиционной дозы E_c начала процесса отверждения. Присутствие кремния оказывает влияние на толщину слоя, где создаются условия для протекания процесса полимеризации.

По сравнению с исходной композицией смесь “ФПК/кремний” будет обладать рядом особенностей, которые можно считать преимуществами. Основными из них являются уменьшенная усадка за счет вытеснения кремнием части полимера и возможность работать с более тонкими слоями, обеспечивая большую точность и лучшую детализацию элементов изготавливаемой модели. Это подтверждает выращенная из смеси “диметакрилат полиэтиленгликоля/кремний” тестовая модель, имеющая сквозные наклоненные прорезы шириной в 200 мкм в 1-миллиметровой стенке. Содержание кремния в смеси составляло 10 вес.%. На рис. 3 представлена фотография такого тестового объекта. Получить такую модель, несмотря на многолетний опыт работы, нам прежде не удавалось ни из отечественных, ни из импортных смол на установках LC120, LC250 и SLA250 (3D Systems), работающих по так называемой “верхней схеме” лазерной стереолитографии [17].

Стоит отметить, что чем выше содержание наполнителя в отверждаемой смоле, тем труднее добиться образования монолитной модели. Как видно из табл. 1, при высоких концентрациях кремниевых порошков значительно увеличивается экспозиционная доза. Это происходит из-за того, что кремний сам поглощает ультрафиолетовое излучение, а не рассеивает его, в отличие от традиционных инертных наполнителей, таких, например,

Таблица 2. Экспозиционные дозы отверждения смеси “диметакрилат полиэтиленгликоля/кремний” с различным содержанием кремния для пленки толщиной 100 мкм

Концентрация кремния, вес. %	E_{100}	E_{75n_1} ($n_1 = 100/75$)	E_{50n_2} ($n_2 = 100/50$)	E_{20n_3} ($n_3 = 100/20$)
5	32	39	43	84
10	61	58	72	153
15	100	89	95	156
20	138	115	110	168
25	217	180	167	231

Примечание: Значения E_{100} , E_{75} , E_{50} и E_{20} относятся к дозам, необходимым для отверждения полимерных пленок толщиной 100, 75, 50 и 20 мкм соответственно.

как оксиды того же кремния или алюминия. Во многом благодаря этому факту и достигается повышенная точность изготовления, поскольку не происходит попадания излучения в темновые области слоя.

Данные, представленные на рис. 2, демонстрируют зависимость изменения экспозиционной дозы от концентрации. В табл. 2 показано, как изменяется экспозиционная доза для слоев разной толщины. Толщина слоя, по отношению к которому оцениваются изменения энергозатрат, составляет 100 мкм. Это значение традиционно считается самым оптимальным по соотношению “скорость–качество” в стереолитографических установках [11]. Значение экспозиционной дозы, необходимой для отверждения слоя толщиной 100 мкм, сравнивается с суммарной дозой, которая потребуется для отверждения пленки такой же толщины более тонкими слоями. Если проводить послойное отверждение слоями в 20 мкм, то для получения пленки толщиной 100 мкм понадобится 5 слоев, а в случае пленки толщиной 50 мкм – 2 слоя. Из слоев в 75 мкм получить пленку толщиной 100 мкм не получится. Сравнение по дозам в случае толщины слоя в 75 мкм имеет чисто математический характер, но если представить отношение толщин 100 к 75 не в виде числа 1.333, а в виде обычной дроби 4/3, то это сравнение получает и технологический смысл, когда элемент с толщиной в 300 мкм формируется либо из трех слоев толщиной 100, либо из четырех слоев по 75 мкм.

Представленные в таком виде экспериментальные результаты позволяют определить оптимальное значение рабочей толщины слоя – важнейшего технологического параметра при выращивании моделей из подобных композиций. Очевидно, что при работе с ФПК с содержанием кремния от 10 вес. % более выгодно работать со слоями толщиной 75 мкм, а при концентрации кремния 15 вес. % и больше слои толщиной 50 мкм оказываются самым оптимальным технологическим решением. Работа с такими слоями потребует мень-

ших экспозиционных доз, а следовательно, и меньшего времени изготовления детали.

Как видно из экспериментальных данных, чем выше содержание кремния в композиции, тем более высокие дозы лазерного излучения требуются для получения твердых пленок. При концентрациях 25 вес. % и выше излучение поглощается в тонком приповерхностном слое, и процесс отверждения развивается фронтально, двигаясь от поверхности ФПК вглубь, куда не проникает УФ-излучение и где не образуются радикалы. Большая экспозиционная доза позволяет создать в приповерхностном слое такую высокую концентрацию активных центров полимеризации, что до определенной глубины продвижения фронта полимеризации процесс роста цепи способен “конкурировать” с процессами кислородного ингибирования и рекомбинации этих центров, хотя это более быстрые процессы [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментально установлено, что модифицирование существующих ФПК путем добавления порошка кремния с частицами микро(нано)размера позволяет получать гетерофазные смеси, способные обеспечивать большую точность изготавливаемой детали (по сравнению с чистой исходной ФПК) в установках лазерной стереолитографии и создавать полимерные модели, содержащие кремний в виде мелкодисперсного наполнителя. Количество содержащегося кремния может быть довольно высоким – до 30 вес. % и выше. Посредством выбора определенной фракции порошка, не содержащей частиц, крупнее заданного размера, зависящего от свойств исходной ФПК, можно добиться получения стабильной нераспадающейся взвеси без использования разного рода поверхностно-активных веществ и подобных добавок, не вступающих в реакцию полимеризации. Свойства, которые придает полимерному материалу наполнение его частицами кремния, а также возможности дальнейшего преобразования полимерного материала и выступающего в роли

наполнителя химически несвязанного кремния представляют предмет отдельного исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кербер М.Л.* Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология (4-е издание, исправленное и дополненное) / Под ред. акад. Берлина А.А. СПб: Профессия, 2014.
2. *Каблов Е.Н.* // Интеллект и технологии. 2016. № 2(14). С. 16.
3. *Ершова О.В., Ивановский С.К., Чупрова Л.В. и др.* // Междунар. журн. прикл. и фундамент. исследований. 2015. № 4(1). С. 14.
4. *Шкадинская Г.В., Матковский П.Е., Шкадинский К.Г.* // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 2. С. 63.
5. *Трофимов Н.Н., Канович М.З.* Основы создания полимерных композитов. М.: Наука, 1999.
6. *Михайлин Ю.А.* Специальные полимерные композиционные материалы. СПб: Научные основы и технологии, 2009.
7. Справочник по композиционным материалам: В 2-х кн. / Под ред. Любина Дж. Пер. с англ. М.: Машиностроение, 1988.
8. *Felzmann R., Gruber S., Mitteramskogler G. et al.* // Adv. Eng. Mater. 2012. № 14. С. 1052.
9. *Москалюк О.А., Самсонов А.М., Семенова И.В. и др.* // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 2. С. 266.
10. *Нота М.* // Amer. Ceram. Soc. Bull. 2016. V. 95. № 3. P. 22.
11. *Евсеев А.В., Камаев С.В., Коцюба Е.В. и др.* // Лазерные технологии обработки материалов: современные проблемы фундаментальных исследований и прикладных разработок. М.: Физматлит, 2009. С. 333.
12. *Евсеев А.В., Камаев С.В., Коцюба Е.В. и др.* // Современные лазерно-информационные и лазерные технологии. М: Интерконтакт Наука, 2005. С. 26.
13. *Бегишев В.П., Гусева Л.Р.* Теория и практика фотополимеризационных процессов. Екатеринбург: УРО РАН, 1998.
14. *Гуревич Я.М., Марков М.А., Никитин А.Н. и др.* Жидкая фотополимеризующаяся композиция для лазерной стереолитографии. Патент РФ № 2685211 // Роспатент. 2019. № 11.
15. *Евсеев А.В., Лазарянец В.Э., Марков М.А. и др.* Жидкая фотополимеризующаяся композиция для лазерной стереолитографии. Патент РФ № 2395827 // Б.И. 2010. № 21.
16. *Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я. и др.* Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
17. *Камаев С.В., Марков М.А., Никитин А.Н. и др.* // Аддитивные технологии. 2018. № 4. С. 44.