

## ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТОЛСТЫХ СЛОЕВ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ МАСОЧНОГО СТЕРЕОЛИТОГРАФИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

© 2019 г. С. А. Чесноков<sup>а</sup>, \*, Ю. В. Чечет<sup>а</sup>, В. В. Юдин<sup>а</sup>, Г. А. Абакумов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии наук, 603950, г. Нижний Новгород, Россия

\*E-mail: sch@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 19.02.2019 г.

После доработки 22.04.2019 г.

Принята к публикации 08.05.2019 г.

Исследовано влияние условий масочной фотополимеризации толстых слоев композиции (толщиной  $h$  от 0.5 до 4.0 мм) на основе диметакрилата ОКМ-2 и о-хинонового фотоинициатора на геометрию образующегося полимерного образца. При фотополимеризации слоев через шелевую диафрагму шириной  $l$ , образующийся полимер имеет в сечении трапецию, большое основание которой обращено в сторону засветки. С увеличением экспозиции разница в размерах оснований трапеции уменьшается, что снижает шероховатость объекта, составленного из таких слоев. Для стереолитографического синтеза 3D-модели из слоев  $h = 0.5$  и 1.0 мм с шероховатостью 10 мкм минимальная ширина щели достигается при  $l \approx 2h$ .

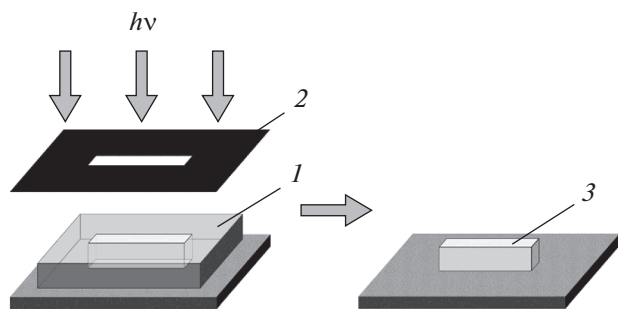
**Ключевые слова:** фотополимеризация, масочная стереолитография, 3D-модель, шероховатость, диметакрилат

DOI: 10.1134/S002311931905005X

### ВВЕДЕНИЕ

Современный этап развития науки и техники характеризуется скачкообразным ростом применения тех или иных продуктов, полученных с использованием аддитивных технологий. Они позволяют на порядок ускорить создание конструкторских и дизайнерских прототипов, моделей деталей машин и механизмов, анатомических моделей, прессформ и штампов, литейных деталей и др. в медицине, электронике, автомобилестроении, авиационно-космической промышленности, искусстве и т.д. [1–4]. Одной из наиболее распространенных аддитивных технологий является стереолитография – лазерная технология SLA [1, 2] и проекторная стереолитография DLP [5–8]. В стереолитографическом синтезе 3D-объекта можно выделить две основные стадии. На первой создается компьютерная модель объекта в виде набора параллельных слоев (сечений). На второй стадии изображение каждого слоя математической модели последовательно формируется на возобновляемом слое фотополимеризующейся композиции (ФПК) заданной толщины. Засвечиваемые участки композиции отверждаются и одновременно приполимеризовываются к ранее сформированному, и так, слой за слоем (послойно) синтезируется фотополимерная модель требуемого объекта.

В аппаратах SLA фирмы 3D-Systems [9] экспонирование проводится сканированием лазерного луча по открытой поверхности композиции. Другим вариантом является проекторная стереолитография DLP, когда проводится одновременная засветка целого слоя с помощью цифрового УФ-проектора, что позволяет значительно ускорить процесс печати. Стандартно печать изделий осуществляется в диапазоне толщин от 20 до 50 мкм на слой, что обеспечивает высокую точность воспроизведения модели, но делает процесс длительным. Проблема изготовления крупногабаритных моделей может быть решена путем проекторного синтеза 3D-объекта из монослоя композиции в сочетании с увеличением толщины фотоотверждаемого слоя. ФПК на основе о-хинонов эффективно отверждаются под действием видимого излучения в слоях толщиной до нескольких миллиметров [10–12], что делает перспективным их использование для стереолитографического синтеза объекта из толстых слоев композиции. В то же время, увеличение толщины фотоотверждаемого слоя композиции должно сопровождаться снижением точности воспроизведения заданной геометрии объекта. Это может быть связано не только с увеличением размера “ступенек” при формировании из толстых слоев наклонной поверхности, но и с искажением профиля образующегося полимерного слоя из-за эффектов светорассеяния, све-



**Рис. 1.** Схема фотохимического синтеза полимерного монолитного образца с использованием щелевой диафрагмы в качестве маски: 1 – слой ФПК на нижней стороне формы (верхняя сторона формы и демпфирующая прокладка не изображены); 2 – маска; 3 – полимерный монолитный образец.

топоглощения и др. Целью представленного исследования является определение влияния толщины слоя ФПК, времени экспонирования и размеров маски на точность воспроизведения полимерным образцом геометрии, задаваемой проходящим через маску иницирующим излучением. В качестве объекта исследования использована композиция, состоящая из диметакрилата ОКМ-2, *n*-бутанола и фотоиницирующей системы *o*-бензохинон–третичный амин.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве олигомеров использованы олигокарбонатдиметакрилат марки ОКМ-2  $\alpha, \omega$ -бис-(метакрилоксиэтиленкарбонат)диэтиленгликоль (ООО “Корунд”, Россия) без дополнительной очистки. *n*-Бутанол (Sigma Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Фотополимеризующиеся композиции готовили растворением фотоинициатора (смесь *o*-хинона с *N,N*-диметилаэтанолмином 1.0 мас. %) в ОКМ-2. Для получения полимерных образцов ФПК помещали в полость формы из силикатных стекол с демпфе-

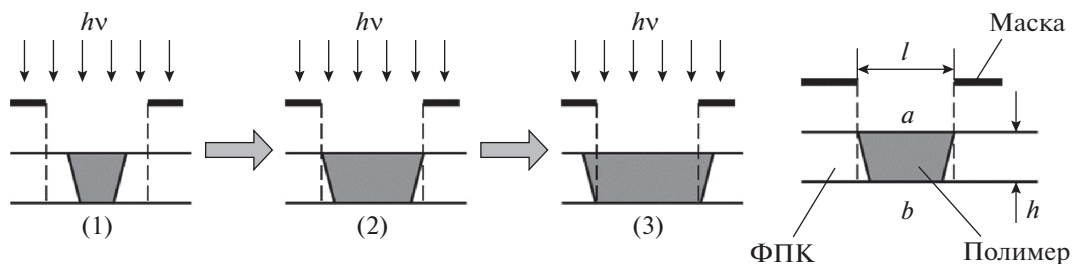
рирующей прокладкой между ними, толщиной от 0.5 до 4 мм и облучали через щелевую диафрагму излучением лампы КГМ-24-150 с фокусирующим устройством. Освещенность в области диафрагмы 10 кЛк. Размер щели диафрагмы варьировали от 0.25 до 2.5 мм. Расстояние от диафрагмы до прямой по свету стороны слоя ФПК в форме 9 мм. После облучения форму разбирали, полимерный образец промакивали фильтровальной бумагой и промывали в ИПС. Размеры полимерных образцов исследовали с помощью микроскопа Levenhuk (Китай).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена схема фотохимического синтеза образца полимера из жидкой фотополимеризующейся композиции, по которой были получены серии образцов, различающиеся толщиной слоя и условиями экспонирования. Слой ФПК 1 в форме из двух стекол облучали параллельным световым потоком через маску 2. После экспонирования незаполимеризованную композицию удаляли и из формы извлекали полимерный монолитный образец 3.

Анализ методом микроскопии показал, что поперечный срез полученных образцов представляет собой не прямоугольник, а трапецию, большое основание которой обращено к иницирующему излучению. В зависимости от времени экспонирования соотношение между основаниями трапеции и шириной щели меняется. Схематически процесс формирования полимера и изменения его геометрии по ходу полимеризации представлен на рис. 2. При недоэкспонировании (рис. 2, 1) размеры оснований трапеции  $a$  и  $b$  меньше ширины щели маски  $l$ . При увеличении времени экспонирования размеры оснований трапеции увеличиваются и сравниваются с шириной щели или превосходят ее (рис. 2, 2 и 2, 3).

Стенка, сформированная при стереолитографическом синтезе, в сечении будет представлять собой полотно “двусторонней пилы” с макси-



**Рис. 2.** Изменение геометрии среза полимерного образца по ходу фотополимеризации.

мальной толщиной, равной  $a$  и минимальной  $b$ . Соответственно, расчетная шероховатость поверхности стенки  $Ra'$  будет равна  $Ra' = (a - b)/2$ . Очевидно, что размеры прямой и обратной сторон среза образца одного слоя и шероховатость стенки  $Ra'$ , составленной из таких слоев, будут зависеть от толщины слоя композиции  $h$ , ширины щели в маске (диафрагмы) и экспозиции. Для определения влияния перечисленных параметров на точность воспроизведения полимерным образцом геометрии, задаваемой иницирующим излучением, изготовлены серии образцов из слоев ФПК толщиной 0.5, 0.8, 1.0 и 3.0 мм. Диафрагму меняли от 0.25 до 2 мм. В табл. 1 приведены результаты исследования влияния экспозиции на величины  $a$  и  $b$  срезов образцов и значения  $Ra'$  для слоев ФПК толщиной 0.8 мм при диафрагме 1 мм.

Данные табл. 1 проиллюстрированы на рис. 3. Видно, что при  $t = 15$  с, размер прямой и обратной по свету сторон среза образца, меньше размера светового пятна, иницирующего излучения, и расчетная шероховатость стенки максимальна  $Ra' = 0.1$  мм. При  $t = 20$  с  $a = l$ , но  $a - b = 0.1$  мм;  $Ra'$  уменьшается до 0.05 мм. С увеличением экспозиции размеры  $a$  и  $b$  увеличиваются, и при  $t \geq 50$  с почти сравниваются с выходом на плато ~1.24–1.22 мм. При этом разница между ними снижается и, соответственно,  $Ra'$  уменьшается в 5–10 раз до 0.01 мм. Таким образом, при точном воспроизведении заданной геометрии стороной среза  $a$ , которая будет определять толщину стенки, сама стенка будет иметь относительно большую шероховатость:  $Ra' = 0.05$  мм при  $h = 0.8$  мм и диафрагме  $l = 1.0$  мм. При минимальной шероховатости  $Ra' = 0.01$  мм толщина стенки от заданного значения 1 мм увеличится до 1.17 мм ( $t = 50$  с).

В табл. 2 приведены данные аналогичного исследования при том же размере маски (диафрагма  $l = 1.0$  мм), но толщина слоя  $h$  увеличена до 3 мм. Видно, что почти четырехкратное увеличение толщины слоя с 0.8 до 3 мм приводит к существенному возрастанию параметра  $Ra'$ . Он также максимален при  $a < l$  ( $t = 20$  с). При  $a = l$  ( $t = 30$  с) параметр  $Ra' = 0.15$  мм и это значение близко к минимальным. Таким образом, при  $h = 3$  мм и  $l = 1.0$  мм точное воспроизведение заданной геометрии стороной среза  $a$  возможно при  $Ra' = 0.15$  мм. При минимальной шероховатости  $Ra' = 0.05$  мм толщина стенки от заданного значения 1 мм увеличится до 1.35 мм ( $t = 180$  с).

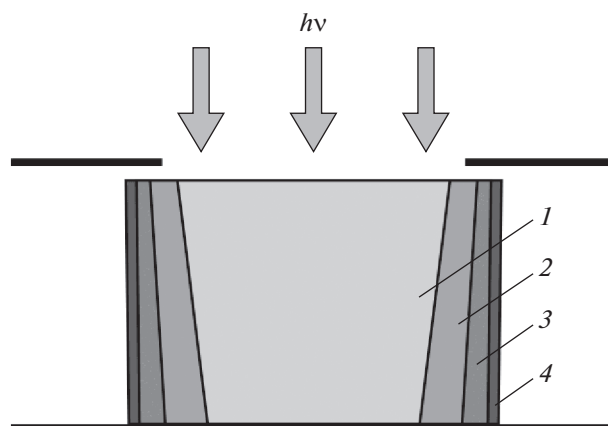
В табл. 3 приведены экспериментальные данные по исследованию зависимости  $a$ ,  $b$  и  $Ra'$  от экспозиции при диафрагме  $l = 2.0$  мм и толщине слоя  $h = 4$  мм. Видно, что значение  $Ra'$  еще более увеличивается. При  $a = l$  ( $t = 30$  с) параметр  $Ra' =$

**Таблица 1.** Влияние времени экспонирования на размеры прямой и обратной сторон среза образца и  $Ra'$  при толщине слоя ФПК  $h = 0.8$  мм и диафрагме  $l = 1.0$  мм

$t$ , с	$a$ , мм	$b$ , мм	$Ra'$ , мм
15	0.9	0.7	0.1
20	1.0	0.9	0.05
30	1.08	0.98	0.05
40	1.15	1.07	0.04
50	1.17	1.15	0.01
60	1.23	1.2	0.01
70	1.24	1.22	0.01
80	1.27	1.23	0.02
100	1.24	1.22	0.01

$= 0.4$  мм. Таким образом, при  $h = 4$  мм и  $l = 2.0$  мм точное воспроизведение заданной геометрии стороной среза  $a$  возможно при  $Ra' = 0.4$  мм. При минимальной шероховатости  $Ra' = 0.15$  мм толщина стенки от заданного значения 2 мм увеличится до 2.35 мм ( $t = 180$  с). Экспозиция, необходимая для  $a = l$  не зависит от  $h$ , но величина  $b$  с увеличением толщины слоя ФПК  $h$  резко уменьшается, что приводит к увеличению шероховатости.

Проблема получения многослойного 3D-объекта заданной геометрии с минимальной шероховатостью может быть решена по-другому, а именно, на стадии создания математической модели. Например, данные, приведенные в табл. 1 показывают, что стенка, выращенная из слоев при  $t = 50$  с будет иметь шероховатость  $Ra' = 0.01$  мм. При этом толщина стенки относительно размера



**Рис. 3.** Изменение геометрии среза образца в зависимости от времени экспонирования, с: 1 – 15; 2 – 30; 3 – 50 и 4 – 100 (по данным табл. 1).

**Таблица 2.** Влияние времени экспонирования на размеры прямой и обратной сторон среза образца и  $Ra'$  при толщине слоя ФПК  $h = 3$  мм и диафрагме  $l = 1.0$  мм

$t$ , с	$a$ , мм	$b$ , мм	$Ra'$ , мм
20	0.9	0.4	0.25
30	1.0	0.7	0.15
40	1.15	0.8	0.17
50	1.2	0.9	0.15
60	1.25	0.9	0.17
75	1.3	0.9	0.2
90	1.3	0.9	0.2
105	1.2	1.0	0.1
120	1.25	0.9	0.17
140	1.35	1.0	0.17
180	1.35	1.25	0.05

пробельного элемента маски увеличится в 1.17 раза. Этот и другие подобные коэффициенты могут быть использованы при моделировании объекта. При этом необходимо учитывать, что “ценой” снижения шероховатости поверхности 3D-объекта с 50 до 10 мкм будет увеличение экспозиции каждого слоя в 2.5 раза с 20 до 50 с. На рис. 4 приведена фотография 3D-модели стенки, выращенной из слоев композиции толщиной 4 мм при  $l =$

**Таблица 3.** Влияние времени экспонирования на размеры прямой и обратной сторон среза образца и  $Ra'$  при толщине слоя ФПК  $h = 4$  мм и диафрагме  $l = 2.0$  мм

$t$ , с	$a$ , мм	$b$ , мм	$Ra'$ , мм
20	1.8	0.6	0.6
30	2.0	0.8	0.6
40	2.1	1.3	0.4
50	2.1	1.4	0.35
60	2.25	1.7	0.27
75	2.2	1.8	0.2
90	2.25	1.85	0.2
105	2.25	1.9	0.17
120	2.3	1.9	0.2
140	2.3	1.9	0.2
180	2.3	2.0	0.15

**Таблица 4.** Зависимость толщины стенки многослойной стереолитографической модели  $a'$  от толщины слоя композиции и ширины щели диафрагмы при  $Ra' \sim 0.01$  мм

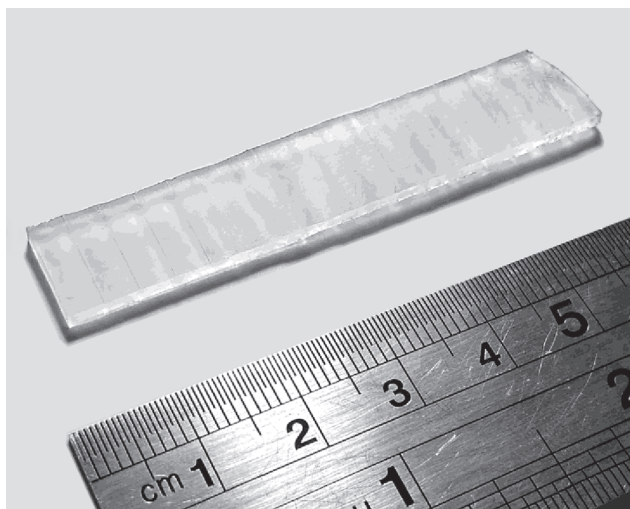
$h$ , мм	$l$ , мм	$a'$ , мм
0.5	0.25	0.5
	0.5	0.7
	1.0	1.17
	2.0	2.15
	2.5	2.65
1.0	0.25	0.7
	0.5	0.75
	1.0	1.25
	2.0	2.15
	2.5	2.65

$= 2$  мм,  $t = 100$  с. Модель стенки имеет следующие характеристики:  $a = 2.2$  мм,  $b = 1.85$  мм,  $Ra' = 0.17$  мм, что хорошо согласуется с результатами, представленными в табл. 3 для отдельных полимерных слоев.

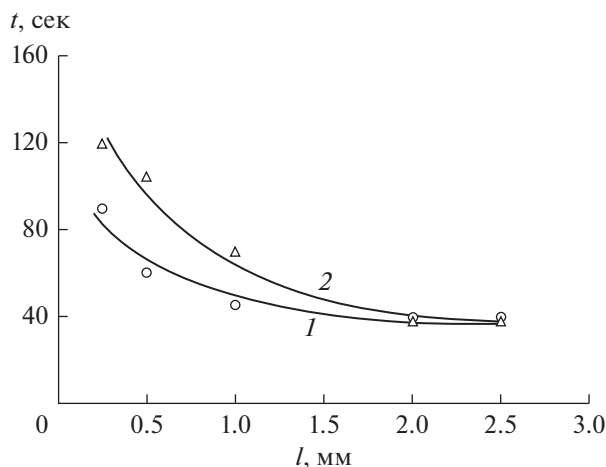
На рис. 5 приведены зависимости экспозиции от ширины щели диафрагмы при стереолитографическом синтезе многослойного объекта “стенка” с толщиной слоя 0.5 и 1.0 мм при  $Ra' \sim 0.01$  мм. Видно, что с увеличением диафрагмы время экспонирования слоев уменьшается. При  $h = 0.5$  мм величина  $t$  перестает зависеть от ширины щели диафрагмы при  $l \geq 1$  мм; для слоя  $h = 1.0$  мм это наблюдается при  $l \geq 2$  мм. Как следует из табл. 4, с увеличением  $l$  “уход” толщины стенки от размера, задаваемого диафрагмой ( $a' - l$ ) до  $l \sim 1$  мм для  $h = 0.5$  мм и  $l \sim 2$  мм для  $h = 1.0$  мм уменьшается, а далее остается постоянным. Таким образом, с увеличением ширины щели диафрагмы, начиная с некоторой ее величины, экспозиция одного слоя, необходимая для стереолитографического синтеза модели и “уширение” стенки модели одновременно выходят на плато. Приблизительно выход на плато соответствует значению  $l = 2h$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что фотополимеризующиеся композиции на основе диметакрилового олигомера ОКМ-2 и о-бензохиноного фотоинициатора могут быть использованы для масочного стереолитографического синтеза полимерных 3D-объектов из слоев большой толщины. При этом точность воспроизведения по-



**Рис. 4.** Фотография 3D-модели стенки, выращенной из слоя фотополимеризующейся композиции толщиной 4 мм,  $l = 2$  мм.



**Рис. 5.** Зависимость времени облучения слоя ФПК в стереолитографическом синтезе от ширины щели диафрагмы при различной толщине слоя ФПК, мм:  $l = 0.5$  и  $2 = 1.0$ .

лимером геометрии, задаваемой маской, определяется как толщиной слоя композиции и экспо-

зицией, так и размером прозрачного элемента маски. Оптимальным для синтеза 3D-модели с толщиной слоя до 1 мм и шероховатостью  $\sim 10$  мкм является условие двойного превышения размера пробельного элемента маски над толщиной слоя композиции.

При выполнении работы использовалось оборудование центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” (г. Нижний Новгород).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (№ 18-13-00434).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Melchels F.P.W., Feijen J., Grijpma D.W.* // *Biomaterials*. 2010. Т. 31. № 24. С. 6121.
2. *Wang X., Jiang M., Zhou Z., Gou J., Hui D.* // *Composites Part B: Engineering*. 2017. Т. 110. С. 442.
3. *Wang J., Goyanes A., Gaisford S., Basit A.W.* // *International Journal of Pharmaceutics*. 2016. Т. 503. № 1. С. 207.
4. *Short D.B.* // *3D Printing and Additive Manufacturing*. 2015. Т. 2. № 4. С. 209.
5. *van Bochove B., Hannink G., Buma P., Grijpma D.W.* // *Macromolecular Bioscience*. 2016. Т. 16. № 12. С. 1853.
6. *Lin H., Zhang D., Alexander P.G., Yang G., Tan J., Cheng A.W.-M., Tuan R.S.* // *Biomaterials*. 2013. Т. 34. № 2. С. 331.
7. *Ali Z., Türeyen E.B., Karpat Y., Çakmakcı M.* // *Procedia CIRP*. 2016. Т. 42. С. 87.
8. *Borrello J., Nasser P., Iatridis J.C., Costa K.D.* // *Additive Manufacturing*. 2018. Т. 23. С. 374.
9. *Hull C.W.* US Patent 4575330A, 1986.
10. *Чесноков С.А., Треушников В.М., Четвет Ю.В., Черкасов В.К., Мамышева О.Н.* // *Высокомолек. соед. Сер. А*. 2008. Т. 50. № 3. С. 456.
11. *Chesnokov S.A., Lenshina N.A., Arsenyev M.V., Kovylin R.S., Baten'kin M.A., Poddel'sky A.I., Abakumov G.A.* // *Applied Organometallic Chemistry*. 2017. Т. 31. № 2. С. e3553.
12. *Леньшина Н.А., Захарина М.Ю., Ковылин Р.С., Батенькин М.А., Куликова Т.И., Арсеньев М.В., Чесноков С.А.* // *Химия высоких энергий*. 2018. Т. 52. № 5. С. 363.