

И.Е. Малов, И.Н. Шиганов

ОСОБЕННОСТИ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ С ЛАЗЕРАМИ ВИДИМОГО ДИАПАЗОНА ГЕНЕРАЦИИ

В настоящее время на рынке быстрого прототипирования предлагается широкий спектр фотополимеризующихся композиций (ФПК) для лазерной стереолитографии с ультрафиолетовым фотоиницирующим излучением. Данные композиции изготавливают на основе акриловых и эпоксидных мономеров. Наряду с этим разрабатываются ФПК, способные полимеризоваться под действием видимого излучения. Использование таких композиций позволит снизить стоимость стереолитографического оборудования, оснастив его лазерами, генерирующими излучение видимого диапазона. Исследования процессов поглощения видимого излучения новыми ФПК показали тенденции, схожие с процессами поглощения ультрафиолетового излучения традиционными композициями.

E-mail: ltrp@mail.ru

Ключевые слова: фотополимеризующаяся композиция (ФПК), полимеризация, стереолитография, ультрафиолетовое излучение, видимое излучение, фотоиницирование, поглощение.

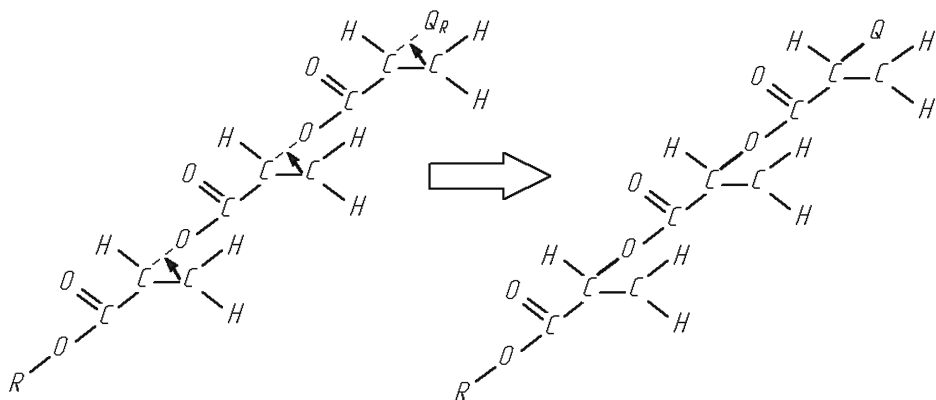
Большинство лазерных технологий обработки материалов основаны на физических процессах: нагрев, плавление, испарение, разложение и т. п. В основу рассматриваемого в статье процесса лазерной стереолитографии положен иной тип воздействия лазерного луча на неметаллические среды — фотоиницирование химических процессов полимеризации мономеров путем разрыва и образования ковалентных связей. Использование лазерного излучения в фотохимических процессах представляет значительный интерес вследствие его когерентности и монохроматичности, а также возможности избирательно и пространственно-селективно воздействовать на вещество.

В лазерной стереолитографии формирование трехмерного объекта осуществляется путем послойной полимеризации жидкой композиции. Этот метод включает в себя:

- создание компьютерного образа детали;
- разбиение образа на тонкие слои;
- расчет траектории движения лазерного луча и последовательное воспроизведение соответствующих поперечных сечений на поверхности жидкой фотополимеризующейся композиции (ФПК) сфокусированным пучком инициирующего полимеризацию лазерного излучения путем перемещения его по заданной траектории.

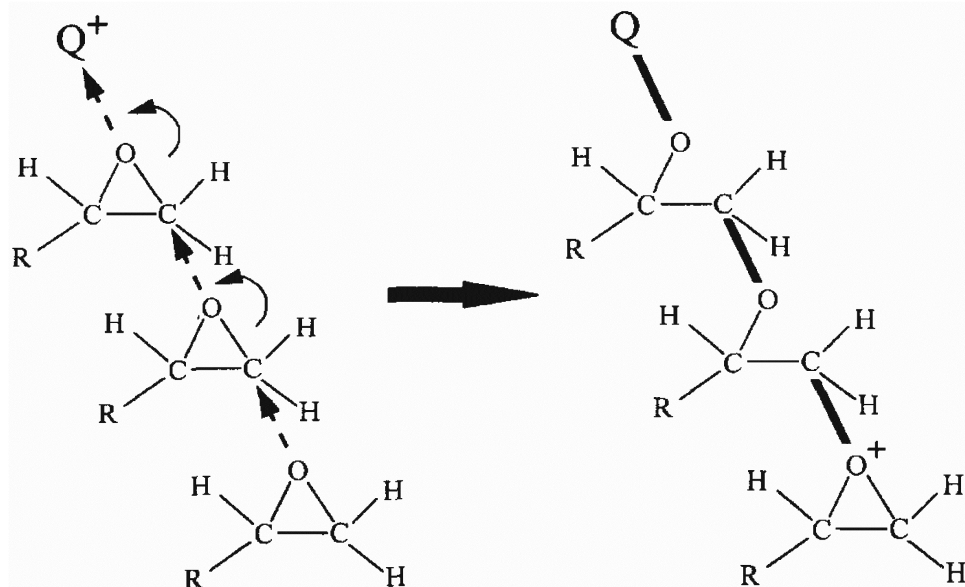
В месте воздействия луча жидкая ФПК переходит в твердое состояние с образованием тела выращиваемого изделия.

В качестве основы в ФПК используются акриловые и эпоксидные мономеры [1, 2]. Основное различие акриловых и эпоксидных композиций заключается в структуре мономерного звена. Полимеризация у акриловых мономеров идет с раскрытием двойной углерод-углеродной связи и образованием цикла:



Скорость фотополимеризации ФПК на основе акрилатов достаточно высокая.

Эпоксидные мономеры формируют полимер под воздействием реакции раскрытия кольца в присутствии катионных фотоинициаторов:



Стадии процесса полимеризации и у акриловых, и у эпоксидных композиций одинаковы: иницирование; рост цепи; обрыв цепи [3]. Для инициации реакции фотополимеризации в лазерной стереолитографии наиболее часто используется ультрафиолетовое излучение. Это связано с тем, что энергии кванта $h\nu$ ультрафиолетового излуче-

ния достаточно для разложения (гомолиза) ряда органических соединений, входящих в ФПК в качестве фотоинициатора. Фотоинициаторами могут быть производные бензофенона, антрахинона, тиоксанта, асцилфосфиноксиды, пероксипроизводные и т. д. В частности, для ФПК, отверждаемом в видимом свете, применяют краситель под названием «Бенгальская роза» [4].

Для эпоксидных смол в качестве катализаторов для получения растущей частицы — третичного иона оксония — могут использоваться различные каталитические системы [5—7]. Однако фотоинициаторами могут быть только три класса катионных инициаторов, перечисленных ниже [8].

Диарилйодониевые соли. Эти соли были произведены компаниями 3М и General Electric. Вследствие их высоких квантового выхода и иницирующей способности они используются в большинстве катиополимеризующихся мономеров. Пик поглощательной способности приходится при длине волны 350 нм. Но они могут эффективно применяться и в видимом спектре излучения со специальными красителями (бензофлавин, антрацин и его производные и др.).

Триарилсульфониевые соли. Механизм действия, аналогичный механизму действия иодониевых солей, был предложен для фотолиза сульфониевых солей. Множество таких свойств этих двух классов, как квантовый выход и сенсбилизация, схожи.

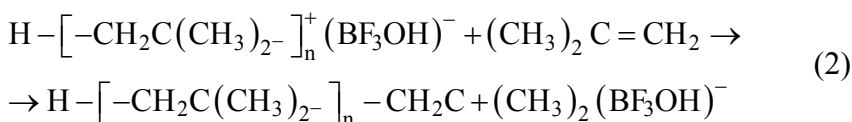
Цикло-пентадиен-феариновые комплексы. Это новый класс инициаторов, разработанный компанией Ciba Geigy. Доступным образцом является комплекс Irgacure 261.

На этапе фотоиницирования различие заключается в том, что в случае акрилатов процесс полимеризации инициирует свободный радикал (или первичный радикал), образующий исходное звено растущей цепи $M_1\cdot$. В случае эпоксидных смол формируется иницирующая ионная пара, которая затем продолжает увеличиваться, как и звено $M_1\cdot$, путем последовательного присоединения молекул мономера.

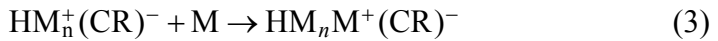
Ростом цепи является последовательное присоединение молекул мономера к растущему радикалу или иону и заключается в последовательном присоединении к звену $M_1\cdot$ большого числа (сотен, а возможно и тысяч) молекул мономера M . Схематически последовательные реакции присоединения можно изобразить в виде



Для эпоксидных смол



или

k_p 

где k_p — константа скорости роста цепи.

Отметим, что полимеризация носит пространственный характер. Это вызвано тем, что у молекул олигомера (мономера) две двойные связи и при срастании происходит ветвление. Таким образом, возникает цепная реакция полимеризации со срастанием (в теории) бесконечного числа молекул олигомера. На практике в определенный момент времени происходит обрыв реакционной цепи, что связано с исчезновением неспаренного электрона. Как правило, обрыв является результатом взаимодействия двух радикалов (рекомбинация, диспропорционирование), либо радикала и молекулы ингибитора.

В последние годы в лазерной стереолитографии для фотоинициации реакции полимеризации также стало использоваться и видимое излучение в диапазоне значений длины волны 440...540 нм (голубое — зеленое излучение) [4, 9, 10]. Увеличение длины волны от ультрафиолетового диапазона до голубого значительно не изменяет состав используемой ФПК. Однако при $\text{HM}_n^+(\text{CR})^- + \text{M} \rightarrow \text{HM}_n\text{M}^+(\text{CR})^-$ использовании зеленого излучения потребовалось внести весомые коррективы в состав ФПК, связанные с изменением механизма инициирования реакции полимеризации. Это связано с тем, что низкой энергии фотона $h\nu$ зеленого излучения недостаточно для непосредственного возбуждения фотоинициатора и его разложения на свободные радикалы.

Для лазерного излучения с низкой энергией фотонов ($\lambda = 532$ нм) была разработана новая акриловая ФПК. При этом была использована система инициации, имеющая принципиальное отличие от систем инициации, применяющихся для фотополимеризации под воздействием лазерного ультрафиолетового излучения. Система инициации нового ФПК содержит дополнительный элемент — фотосенсибилизатор (химическое соединение, эффективно поглощающее лазерное излучение длины волны), а фотоинициатор является соинициатором (донором электрона). В результате этих преобразований механизм инициирования стал протекать следующим образом.

Зеленое лазерное излучение, попадая в ФПК, поглощается молекулами сенсibilизатора (красителя), которые переходят в возбужденное триплетное состояние. Возбужденный сенсibilизатор взаимодействует с соинициатором и образует комплекс столкновения. При этом происходит перенос заряда — эксиплексное состояние (термин «эксиплекс» указывает на возникновение возбужденного комплекса определенного стехиометрического состава, образованного возбужденной молекулой и одной или несколькими другими молекулами, находящимися в основном состоянии) и передача энергии. В результате полученной энергии возбужденный соинициатор распадается на свободные радикалы — молекулы, у которых либо отсут-

ствуется электрон, либо есть лишний электрон. Затем начинаются процессы инициации и роста полимерных цепей, которые идентичны таким же процессам, протекающим в ФПК под воздействием ультрафиолетового излучения.

Для установления взаимосвязи между параметрами иницирующего лазерного излучения с низкой энергией фотонов и физико-эксплуатационными характеристиками отвержденного материала были проведены экспериментальные исследования.

Одной из задач исследования было определение механизма поглощения видимого излучения динамически изменяющейся средой. Объектом исследования стали акриловые ФПК, способные полимеризоваться под действием лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 532$ нм. Суть работы заключалась в нахождении зависимости коэффициента поглощения ФПК от времени воздействия лазерного излучения с длиной волны 532 нм и его мощности (до 80 мВт).

Для изучения механизма поглощения был создан экспериментальный стенд (рис. 1), позволяющий записывать непрерывную функцию изменения мощности проходящего лазерного излучения в виде набора дискретных значений этой функции (частота дискретизации составляла 15 Гц). Для записи данных использовалось программное обеспечение, производилась общая предварительная обработка сигнала (фильтрация, шумоподавление, оценка качества, резка сигналов и пр.). Полученные данные подвергались предварительной обработке и последующему обсчету по общему алгоритму.

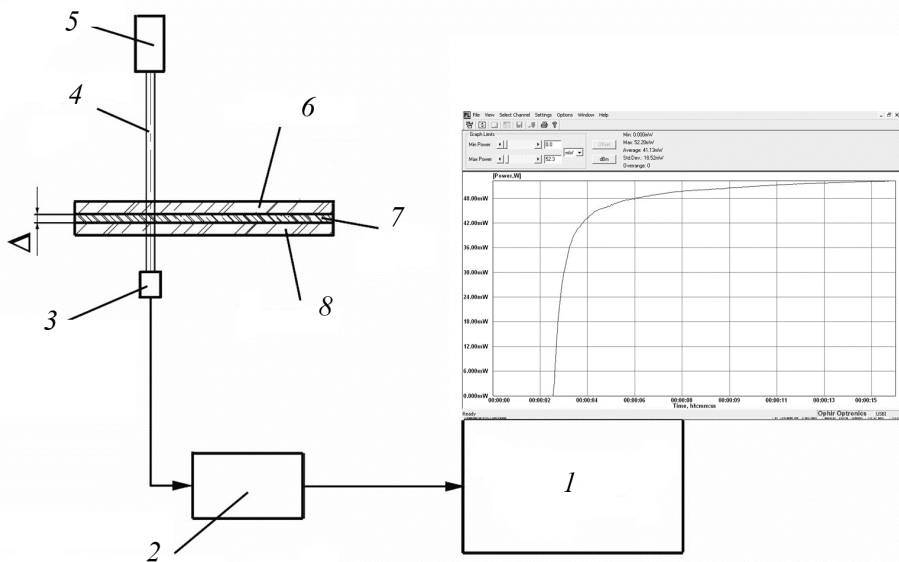
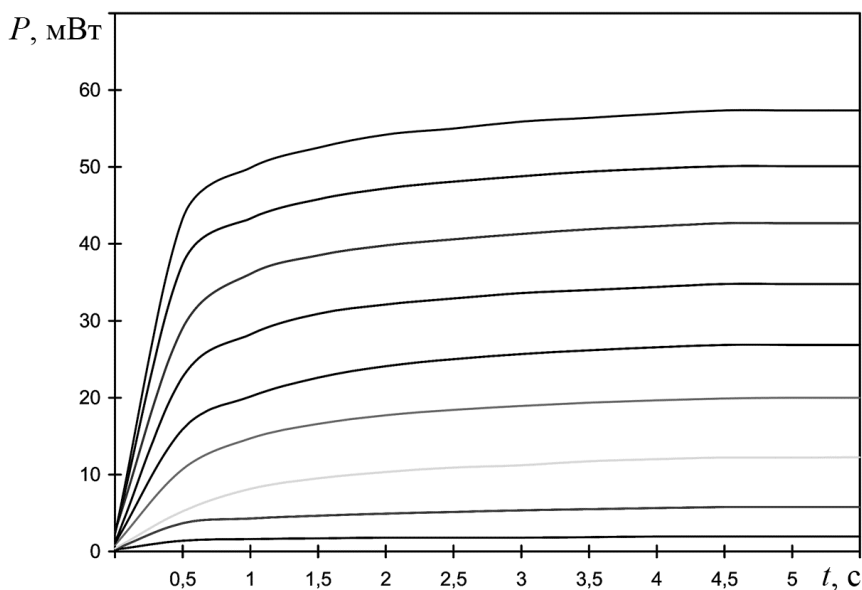


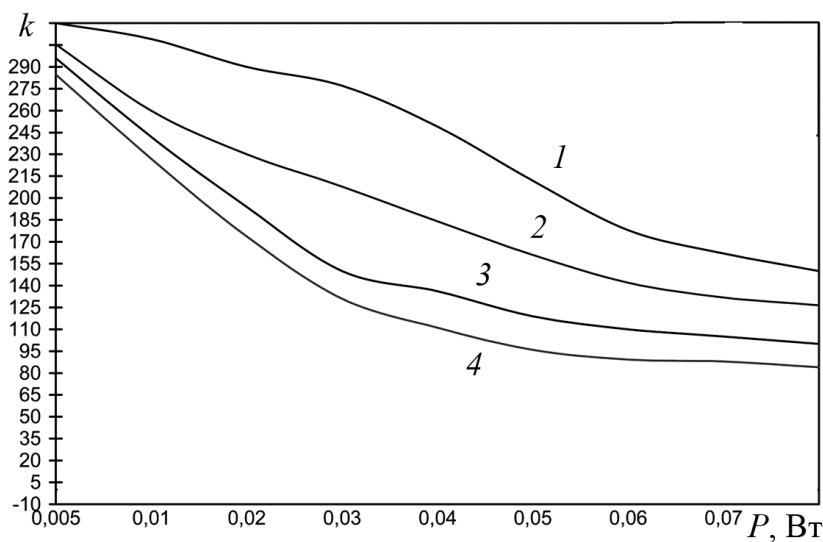
Рис. 1. Схема экспериментального стенда для измерений поглощательной способности ФПК:

1 — персональный компьютер; 2 — аналого-цифровой преобразователь; 3 — фотодиодный датчик; 4 — лазерный луч; 5 — излучатель; 6, 8 — стекла; 7 — ФПК

При анализе экспериментальных данных, полученных в ходе предварительных исследований полимеризационных свойств новой ФПК, было установлено, что процесс поглощения лазерного излучения ФПК отклоняется от классического закона поглощения Бугера — Ламберта — Бера (рис. 2, *a*).



a



б

Рис. 2. Временные зависимости интенсивности лазерного излучения, прошедшего через слой ФПК марки ЗИЛ-1, от мощности излучения (*a*) и зависимости коэффициента поглощения от мощности лазерного излучения (*б*) после облучения в течение 1 (1), 2 (2), 4 (3) и 7 (4) с

Согласно рассмотренным кривым, коэффициент поглощения ФПК изменяется в зависимости от дозы поглощенного излучения (рис. 2, б). Это связано с химическими процессами, протекающими в ФПК под воздействием лазерного излучения. Наибольшее влияние на коэффициент поглощения оказывает изменение концентрации сенсibilизатора, поглощающего световую энергию.

Картина изменения поглощательной способности ФПК весьма сложна. В начальный момент излучения ($t \rightarrow 0$) гомогенной композиции процесс поглощения будет соответствовать закону Бугера — Ламберта — Бера. Вследствие уменьшения интенсивности излучения по мере прохождения через слои ФПК доза поглощенного излучения также будет уменьшаться. Это приведет к разной скорости протекания химических процессов в верхних и нижних слоях композиции и нарушению ее гомогенности по глубине слоя в области облучения. Динамика изменения коэффициента поглощения будет определяться скоростью химических процессов, которая в верхних слоях будет больше, чем в нижних слоях. Свое влияние будут привносить процессы диффузии компонентов композиции из смежных (не облученных областей). С учетом неоднородного (гауссоподобного) распределения плотности мощности по сечению лазерного луча нарушение гомогенности композиции будет наблюдаться не только по глубине, но и по ширине области облучения. В радиальном направлении от центра лазерного луча доза поглощенной энергии, а следовательно и скорость химических процессов, будут уменьшаться, и коэффициент поглощения на периферии зоны воздействия будет меняться медленнее, чем в ее центре. Таким образом, в осевой плоскости лазерного луча изолинии распределения (дозы облучения, скоростей химических реакций, концентрации некоторых компонентов композиции, коэффициента поглощения) будут иметь вогнутую (от верхней плоскости зоны облучения) форму.

Наряду с рассмотренными процессами, определяющими изменение поглощательной способности ФПК, дополнительное влияние могут оказывать нелинейные процессы двухфотонного поглощения интенсивного лазерного излучения молекулами сенсibilизатора.

В научной литературе имеются сведения об исследованиях процессов поглощения лазерного излучения с длиной волны более 500 нм ФПК, содержащими инициаторы с максимумом поглощения в области значительно меньших длин волн [11, 12]. В частности, приводятся сведения о возможности полимеризации таких композиций длинноволновым излучением благодаря наличию эффекта двухфотонного поглощения. Это может резко повысить эффективность инициирования — лимитирующей стадии для низкоэнергетических фото процессов.

Анализ экспериментальных данных выявил следующие закономерности:

— коэффициент поглощения ФПК динамически изменяется во времени, причем можно выделить две временные зоны на экспериментальной кривой;

— первая временная зона характеризуется убыванием коэффициента поглощения по линейному закону с коэффициентом порядка $10^{-6} \text{ (см)}^{-1}$. Скорость убывания уменьшается с ростом мощности излучения. Длина этой зоны уменьшается с увеличением мощности подводимого лазерного излучения. Таким образом, по полученным регрессионным моделям для мощности излучения до 50 мВт скорость сканирования не должна превышать единицы миллиметров в секунду;

— вторая временная зона описывается экспоненциальным законом убывания коэффициента поглощения. Коэффициент убывания по экспоненциальному закону возрастает с увеличением мощности лазерного излучения. Скорость увеличения степени полимеризации также увеличивается с повышением мощности излучения;

— результатом первого этапа исследований стали количественные зависимости динамических параметров фотополимеризации. Для проверки предположения о наличии эффекта двухфотонного поглощения необходимо провести эксперименты по изучению поглощения сенсibilизатора и ФПК при мощностях более 80 мВт.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crivello J.V., Lam J.H.W., Volante C.N. // *J. Radiat. Curing.* — 1977.
2. Green G.E., Stark P.P., Zahir S.A. // *J. Macro. Sci.-Revs. Macro. Chem.*, 1981.
3. Оудиан Дж. Основы химии полимеров; Пер. с англ. — М.: Мир, 1974. — 614 с.
4. Использование лазеров с полупроводниковой накачкой в технологии быстрого прототипирования / А.Г. Григорьянц, И.Н. Шиганов, И.Е. Малов и др. // *Материалы конф. «Производственные технологии — 2002».* 2002. — С. 38—39.
5. Аксенов А.Ф. Авиационные топлива, смазочные материалы и специальные жидкости. — М.: Транспорт, 1970. — 275 с.
6. Лачинов М.Б., Черникова Е.В. Методические разработки к практическим работам по синтезу высокомолекулярных соединений. — М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 2002.
7. Ерусалимский А.Н., Любецкий Е.В. Процессы ионной полимеризации. — Л.: Химия, 1974. — 160 с.
8. Charles W.H., Paul F.J. *Integration of Stereolithography into Agile Manufacturing.* 3D Systems Company Literature, 1993.
9. Комплекс ускоренного производства отливок на основе метода лазерной стереолитографии / А.Г. Григорьянц, И.Н. Шиганов, И.Е. Малов и др. // *Технология машиностроения.* 2002. № 6. — С. 3—7.
10. Shoji Maruo, Koji Ikuta. *Submicron Stereolithography for the Production of Freely Movable Mechanisms by Using Single-photon Polymerization // Sensors and Actuators.* 2002. No. 100. — P. 70—76.
11. Kawata S., Sun H.-B. *Two-photon Photopolymerization as a Tool for Making Micro-devices // Applied Surface Science.* 2003. Vol. 208, 209. — P. 153—158.
12. Martineau, C. et al. *Efficient Initiators for Two-photon Induced Polymerization in the Visible Range // Chemical Physics Letters.* 2002. Vol. 362. No. 3—4. — P. 291—295.

Статья поступила в редакцию 11.09.2012