

УДК 678.8

В.В. Внук¹, С.В. Камаев¹, М.А. Марков¹, С.А. Чербыло¹

ОСОБЕННОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МОДЕЛЕЙ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ФОТОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ

DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-31-36

В статье сообщается о технологических особенностях работы с многокомпонентными фотополимеризующимися композициями на примере новой композиции ИПЛЛИТ-4 для достижения наилучших характеристик моделей из отвержденного полимера. Установлено, что многократное сканирование слоя с пропорциональным увеличением скорости сканирования тонких мест модели способствует улучшению физико-механических характеристик.

Ключевые слова: аддитивные технологии, лазерная стереолитография, трехмерное моделирование, фотополимерная композиция.

V.V. Vnuk¹, S.V. Kamayev¹, M.A. Markov¹, S.A. Cherebylo¹

FEATURES OF PARTS FABRICATION BY USING MULTICOMPONENT RESINS BY LASER STEREOLITHOGRAPHY

The paper reports on the technological features of using the multicomponent photocurable resins by the example of a new resin IPLIT-4 to achieve the best characteristics of the cured parts. It was found that repeated drawing of the layer with a proportional increase in the speed of drawing thin spots of the part improves the physical and mechanical characteristics.

Keywords: additive technology, laser stereolithography, three-dimensional modeling, photocurable resin.

¹Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН – филиал Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук» [Institute on Laser and Information Technologies of Russian Academy of Sciences – Branch of Federal Scientific Research Centre «Crystallography and Photonics» of Russian Academy of Sciences]; e-mail: ilit@laser.ru

Введение

С помощью технологий, объединенных общим термином «аддитивные», к которым относится и лазерная стереолитография [1–3], в настоящее время возможно производить не только прототипы, но и вполне работоспособные функциональные изделия [4–8]. Если рассматривать не все аддитивные технологии, а конкретно лазерную стереолитографию, то в данном случае функциональность финишного изделия определяется главным образом совокупностью свойств всех составляющих используемой фотополимеризующейся композиции (ФПК), и отчасти – технологией изготовления и постобработки модели.

Области применения таких моделей – это практически все направления человеческой деятельности, поэтому в настоящее время могут оказаться востребованными материалы с самыми различными свойствами. Кроме совокупности физико-механических, химических, биологических и экологических свойств, сейчас существенное значение имеет экономическая сторона вопроса, т. е. соотношение «цена–качество». Разработка нового материала будет успешной тогда,

когда у этого материала проявятся уникальные свойства либо соотношение «цена–качество» сместится в более привлекательную для потребителя сторону. В качестве примера можно привести разработанную в ИПЛЛИТ совместно с ВИАМ и ООО «Мономер» (г. Дзержинск) новую ФПК ИПЛЛИТ-4 [9–11], которая находится в том же ценовом диапазоне, что и предшествующая ей разработка – ФПК ИПЛЛИТ-3, но более прочная, менее хрупкая и обладающая меньшей усадкой.

Лазерная стереолитография подразумевает изготовление основной детали и конструкций, фиксирующих выращиваемую модель, из одного и того же материала. В англоязычном программном сопровождении установок эти конструкции названы SUPPORTS, российские пользователи используют для таких конструкций разные варианты названия, такие как подпорки, поддержки, подставки, подложки и т. д. Но речь идет об одном и том же – о вспомогательных конструкциях, имеющих минимально возможную толщину элементов и удаляемых при постобработке выращенной модели. Эти подпирющие (или поддерживающие) структуры очень важны, так как являются

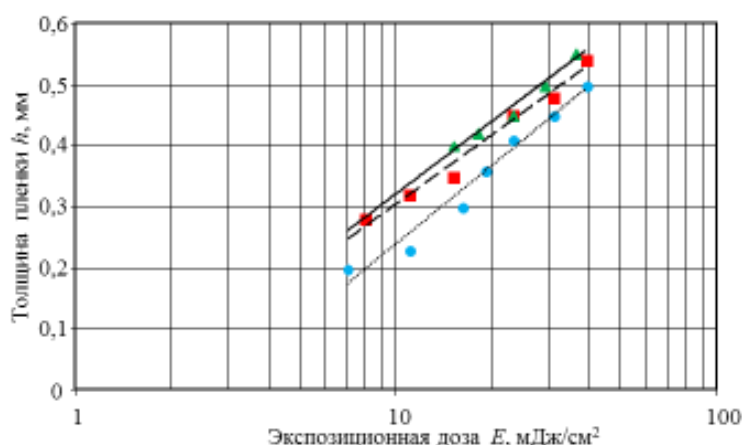


Рис. 1. Экспериментально полученная зависимость для толщины h отверждаемой пленки фотополимеризующейся композиции ИПЛЛИТ-4 от экспозиционной дозы лазерного излучения при одно- (•; ····), дву- (■; - - -) и четырехкратном (▲; —) сканировании (прямые линии получены в логарифмических координатах)

существенным фактором, обеспечивающим точность изготовления модели. Они должны быть достаточно крепкими и надежно фиксировать деталь, в то же время быть легко удаляемыми с поверхности готовой детали – желательно с минимальным применением технических средств, способных повредить саму модель при манипуляциях.

В ходе разработки ФПК необходимо изготовить ряд тест-объектов, по которым можно судить о точности изготовления, качестве поверхности и свойствах отвержденного материала. Однако какими бы ни были эти тест-объекты, предусмотреть все возможные проблемы, которые могут возникнуть при изготовлении конкретных деталей в будущем, на стадии тестирования практически невозможно. Так, в процессе работы с ФПК может возникнуть ситуация, когда нужно будет или дорабатывать технологию, или переходить к другой ФПК. Процесс смены ФПК очень затратный, поскольку подразумевает заполнение полной рабочей ванны, независимо от объема изготавливаемой детали. Может оказаться, что гораздо доступнее доработать технологический процесс изготовления за счет потенциальных возможностей ФПК.

Материалы и методы

В данной работе исследовалась возможность усовершенствования технологии использования ФПК в лазерной стереолитографии на примере композиции ИПЛЛИТ-4, представляющей собой смесь олигоуретанметакриловых и олигоэфирметакриловых олигомеров и мономеров [9]. Композиция хорошо зарекомендовала себя при работе как на отечественных стереолитографах ЛС150 и ЛС250, так и на стереолитографе SLA250 фирмы 3D System.

Композиция протестирована для лазеров с длиной волны 325 и 351 нм, но вся экспериментальная часть проводилась с использованием HeCd-лазера с длиной волны 325 нм, как наиболее доступного источника излучения в РФ. Все тестовые модели и структуры, приведенные далее, выращивали на стереолитографе SLA250.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости, связывающие величину экспозиционной дозы лазерного излучения E с толщиной отвержденной пленки h . На основании этих данных определяются константы E_c (мДж/см²) и D_p (мм), входящие в уравнение $h = D_p \ln(E/E_c)$ и являющиеся общепризнанными энергетическими характеристиками для ФПК. С их помощью, зная мощность P (мВт) и диаметр d (см) лазерного луча, можно рассчитать нужную скорость (v) сканирования лазерным лучом для получения отвержденного слоя нужной толщины [2]:

$$v = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{P}{d \cdot E_c} \right) e^{\left(\frac{h}{D_p} \right)}$$

Параметры, приведенные в таблице, свидетельствуют о том, что энергетически это быстроотверждаемая композиция, обеспечивающая высокую производительность работы стереолитографической

Экспериментально установленные параметры отверждения фотополимеризующейся композиции ИПЛЛИТ-4 с помощью излучения HeCd-лазера с длиной волны 325 нм

Кратность сканирования одного слоя	E_c , мДж/см ²	D_p , мм
1	2,7	0,19
2	1,6	0,16
4	1,5	0,17

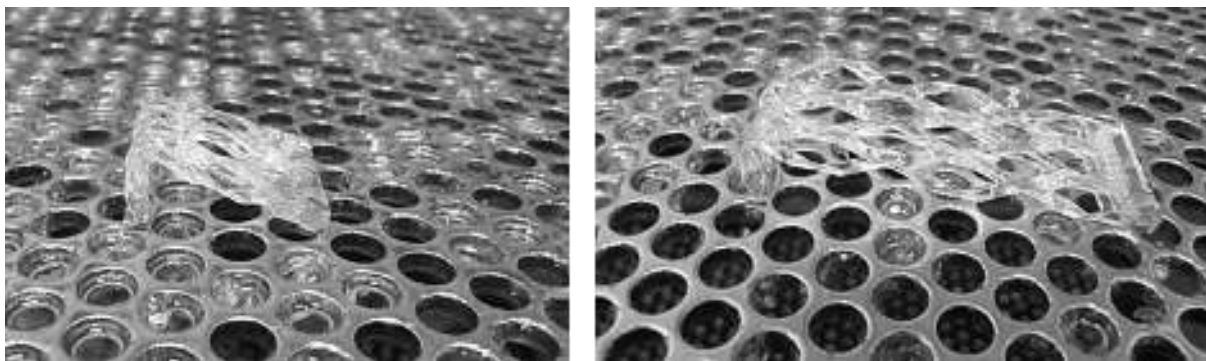


Рис. 2. Тест-объекты из ФПК ИПЛТИТ-4 на вспомогательных конструкциях, выращенных при однократном сканировании, но с пятикратным превышением по дозе отверждения каждого слоя

установки. Однако эти параметры актуальны только при полимеризации массива модели, когда происходит заштриховка поверхности близко расположенными или перекрывающимися лазерными треками. Но при данных параметрах не происходит формирования опорной конструкции, даже со значительной переэкспозицией слоя, так как каждый слой такой конструкции воспроизводится сканированием одиночных линий.

На рис. 2 представлен результат выращивания тест-объектов, расположенных на высоте 30 и 60 мм от платформы, при однократном сканировании с пятикратной переполимеризацией при сканировании поддерживающих конструкций, т. е. экспозиционная доза при сканировании этих структур в 5 раз превышала экспериментально установленные значения для сканирования сплошного слоя. Модель удерживалась на вспомогательной конструкции только до того момента, пока была погружена в смолу, и падала при поднятии на поверхность. Это свидетельствует о том, что хотя процесс и проводится только в погруженном состоянии, но формирующиеся при однократном сканировании из этой и подобных ей композиций вспомогательные структуры как-то могут обеспечивать стабилизацию модели по координате Z , но не по координатам X и Y .

Следует отметить, что эти вспомогательные конструкции всегда выращиваются с превышением экспозиционной дозы, установленной для отверждения сплошного слоя, но обычно это превышение на уровне полуторного или двойного значения толщины отверждаемого слоя. Увеличение экспозиционной дозы до пятикратного значения и выше не приводит к решению проблемы надежной фиксации, а только замедляет общий процесс выращивания модели, делая смолу все менее привлекательной для потребителя. Решением проблемы является использование метода, описанного в работе [12] и закрепленного патентом на изобретение [13]. Суть описываемого в данном изобретении метода состоит в том, что для мономеров и олигомеров, константы роста и обрыва цепи которых сильно различаются по значению, многократное облучение небольшими дозами излучения позволяет снизить величину

экспозиционной дозы и общее время отверждения по сравнению с требуемой экспозиционной дозой при однократном облучении. Когда источником излучения является лазер с ограниченным ресурсом службы, любой выигрыш в сокращении длительности процесса приводит к снижению стоимости обслуживания установки и изготовления моделей и, как следствие – к конкурентным преимуществам производителей, работающих по данной технологии.

В вышеприведенном изобретении речь идет о многократном сканировании каждого слоя с целью уменьшения общей экспозиционной дозы, но в данном случае попробовали использовать этот метод не только и не столько для уменьшения экспозиционной дозы, поскольку она и так невелика, но и для формирования вспомогательной конструкционной структуры, обладающей нужными физико-механическими характеристиками. Недостаточность таких характеристик у получаемых конструкционных структур – следствие того, что ФПК ИПЛТИТ-4 является смесью четырех мономеров и, несмотря на то, что все они имеют в своей структуре метакриловые группы, они все обладают разными скоростями роста и обрыва цепи. Конечно, когда речь идет о сополимеризации, то относительно равномерное распределение всех компонентов при формировании полимера происходит только при полимеризации сплошного слоя (рис. 3, а). Полимеризация конструкционных структур (рис. 3, б), где каждый слой – не более чем единичная линия (либо набор таких линий, но далеко отстоящих друг от друга), не препятствует процессам диффузии и массообмена на границе отвержденного полимера и жидкой смолы, растворенный кислород и кислород из воздуха свободно реагируют с полимерными радикалами, а это значит, что в процесс формирования полимера наибольший вклад вносят самые долгоживущие радикалы, имеющие самое низкое значение константы обрыва цепи [11, 14]. Считается, что зависимость скорости кислородного обрыва от типа радикала невелика, но тем не менее она присутствует, и значения константы скорости кислородного ингибирования различных метакрилатов варьируются в пределах 10^6 – 10^7 л/(моль·с). В многофункциональной системе такого различия,

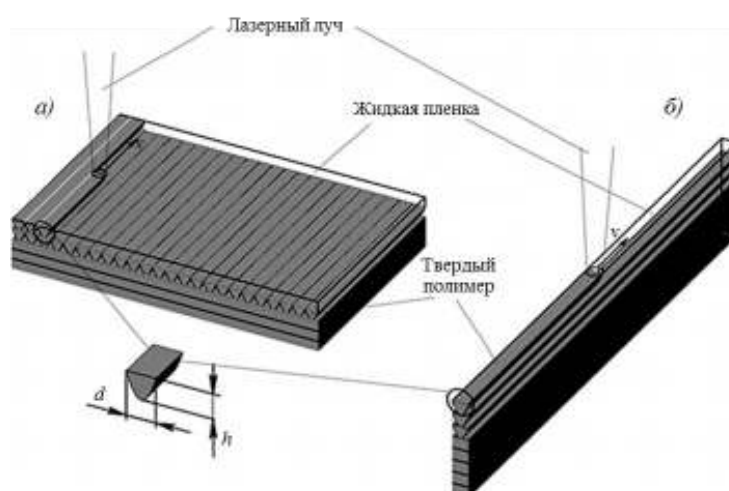


Рис. 3. Послойное формирование модели (а) и вспомогательной конструкции (б) по технологии лазерной стереолитографии сканированием на поверхности смолы лазерным лучом диаметром d в слое толщиной h со скоростью v

как показывает практика, достаточно для преимущественной полимеризации наиболее медленных по ингибированию соединений. Следствием этого является образование полимера со свойствами, значительно отличающимися от свойств полимера, формирующегося при сплошном сканировании слоя. По своим физико-механическим свойствам конструкционные вспомогательные структуры, формирующиеся при одно- или двукратном сканировании, больше напоминают уретановый полимер, а уретановый олигомер – только один из нескольких компонентов ФПК ИПЛИТ-4. Многократное сканирование на высоких скоростях позволяет более активно вовлечь в процесс роста конструктивных структур и остальные компоненты смолы, формирующие прочный полимер. На рис. 4 представлены результаты выращивания тест-объектов на поддерживающих структурах, полученных с трехкратным сканированием при уменьшенной экспозиционной дозе при каждом сканировании.



Рис. 4. Тест-объекты из ФПК ИПЛИТ-4 на поддерживающих структурах, выращенных при трехкратном сканировании и без превышения суммарной экспозиционной дозы отверждения слоя при каждом сканировании

Процедура многократного сканирования таких структур может быть реализована разными способами. В открытых системах подготовки файлов, таких, например, какими комплектуются производимые в ИПЛИТ РАН стереолитографы, можно отредактировать PRO-файл, представляющий собой протокол выращивания модели. В каждой строке этого файла, несущей информацию о слое с вспомогательными конструкциями и имеющей буквенное обозначение S (от слова SUPPORT), достаточно указать нужное число повторов файла – по умолчанию там стоит значение 1. Все это делается в автоматическом режиме, а в файле, содержащем информацию о технологии, значение переэкспозиции для таких слоев указывается равным нулю или даже отрицательным. В системах, где файл протокола выращивания модели недоступен для редактирования, многократное сканирование можно добиться загрузкой в программу для подготовки копий и сечений и файла протокола нескольких копий одного и того же файла поддерживающей структуры, но сохраненных с разными именами. При этом необходимо уменьшить экспозиционную дозу при формировании подпорок. Это можно сделать, уменьшая до нуля значения переэкспозиции слоя, а если этого недостаточно, то можно снизить значения параметра отверждения E_c в 3–4 раза (кратно числу повторов). Но поскольку величина E_c – общая при выращивании и вспомогательных структур, и основной модели, то для модели в таком случае нужно указать большее значение переэкспозиции слоя.

Аналогичная ситуация, когда в процессе изготовления образуется твердый полимер с недостаточными физико-механическими характеристиками, возникает при формировании не только промежуточных конструктивных структур, но и самой модели, если речь идет о тонких стенках,

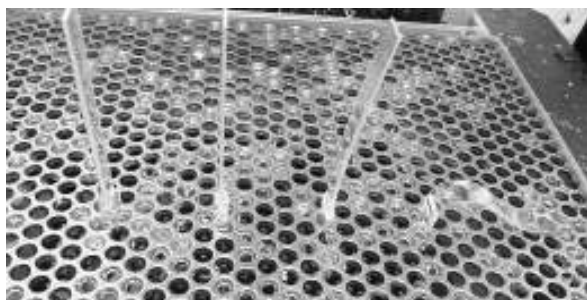


Рис. 5. Тонкостенные тест-объекты, изготовленные при однократном сканировании из ФПК ИПЛИТ-4, имеющие толщину стенки (слева направо): 1; 0,8; 0,6 и 0,4 мм

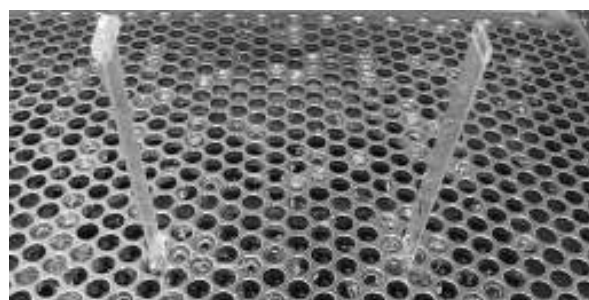


Рис. 6. Тонкостенные тест-объекты, изготовленные при трехкратном сканировании из ФПК ИПЛИТ-4, имеющие толщину стенки (слева направо): 0,4 и 0,2 мм

небольших элементах и т. п. Выращивание тонких частей модели с шириной стенки < 1 мм (как и выращивание конструкционной структуры с шириной, равной диаметру лазерного луча) при однократном сканировании дает схожий результат (рис. 5). Детали с толщиной стенки 0,6 мм и более держат форму, в отличие от детали толщиной 0,4 мм.

Проблема решается многократным сканированием слоя, т. е. так же, как и в случае с вспомогательными конструкциями. Если деталь не вся тонкостенная, то в многократном сканировании всей детали нет необходимости. Тонкостенные зоны и зоны с небольшими элементами можно вырезать из детали и повторять процесс сканирования многократно только на этих частях, в то время как основной массив детали будет сканироваться однократно. На рис. 6 представлены тонкостенные объекты, изготовленные при многократном сканировании каждого слоя детали. Модели держат форму, даже имея в верхней части некоторую нагрузку (утяжеление). Конечно, при такой толщине они не могут быть очень жесткими, и при большей нагрузке они согнутся, но вернуться в исходное положение при снятии нагрузки – как и должны вести себя конструкции с такой толщиной.

В качестве дополнительной иллюстрации действенности предлагаемого способа на рис. 7 представлены фотографии объекта, представляющего собой модель крыльчатки с лопастями толщиной 0,3 мм, выращенными за одинаковое время при однократном и ускоренном трехкратном сканировании модели. Вспомогательные конструкции в обоих случаях также сканировали 3 раза.

Заключение

Таким образом, на примере ФПК ИПЛИТ-4 показано, что, используя многократное лазерное сканирование на увеличенных скоростях, при

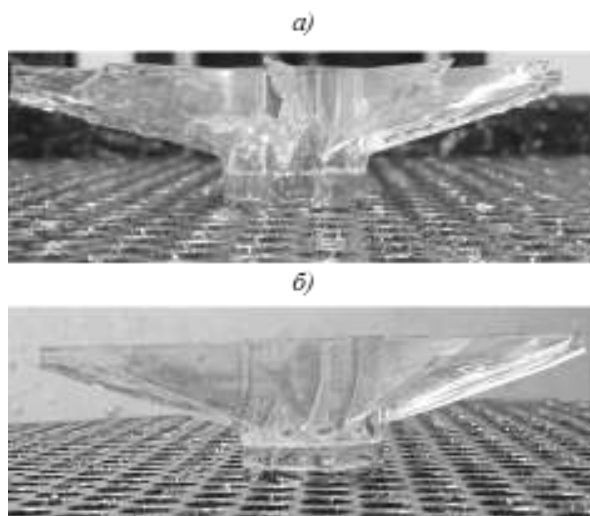


Рис. 7. Крыльчатка, выращенная из ФПК ИПЛИТ-4 при однократном (а) и ускоренном многократном (б) сканировании каждого слоя

сохранении или даже уменьшении (в некоторых случаях) общей длительности процесса можно добиться улучшения физико-механических характеристик получаемых моделей и значительно расширить область использования таких моделей. Можно надеяться, что использование предложенного метода, позволяющего полнее раскрывать все потенциальные возможности многокомпонентных фотополимеров, будет способствовать появлению новых композиций с самым необычным набором свойств и дальнейшему совершенствованию и продвижению аддитивных технологий [15].

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26).

ЛИТЕРАТУРА

1. Jacobs P.F. Introduction to Rapid Prototyping and Manufacturing // Rapid Prototyping and Manufacturing: Fundamentals of Stereolithography. 1st ed. Dearborn MI: Society of Manufacturing Engineers, 1992. P. 4–6.
2. Евсеев А.В., Камаев С.В., Коцюба Е.В. и др. Лазерные технологии быстрого прототипирования и прямой фабрикации трехмерных объектов // Лазерные технологии обработки материалов: современные проблемы фундаментальных исследований и прикладных разработок. М: Физматлит, 2009. С. 333–397.

3. Three dimensional printing techniques: pat. US 5204055; publ. 08.12.89.
4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.
5. Вермель В.Д., Козлов В.А., Корнушенко А.В. и др. Перспективы применения лазерной стереолитографии (SLA-технологии) при изготовлении продувочных аэродинамических моделей // Информационные технологии в проектировании и производстве. 2000. №3. С. 27–31.
6. Евсеев А.В., Камаев С.В., Коцюба Е.В., Марков М.А., Новиков М.М., Панченко В.Я. Оперативное формирование трехмерных объектов методом лазерной стереолитографии // Современные лазерно-информационные и лазерные технологии. М: Интерконтакт Наука, 2005. С. 26–40.
7. Asberg B., Blanco G., Bose P. et. al. Feasibility of design in stereolithography // *Algorithmica*, Special Issue on Computational Geometry in Manufacturing. 1997. Vol. 19. No. 1–2. P. 61–83.
8. Антонов А.Н., Евсеев А.В., Камаев С.В. и др. Лазерная стереолитография – технология послойного изготовления трехмерных объектов из жидких фотополимеризующихся композиций // Оптическая техника. 1998. Т. 1. №13. С. 5–14.
9. Марков М.А. Фотополимеризующаяся смола для лазерной стереолитографии «ИПЛИТ-4» // Материалы IV Междунар. конф. «Аддитивные технологии: настоящее и будущее» (Москва, 30 марта 2018). URL: <https://conf.viam.ru/sites/default/files/uploads/proceedings/1073.pdf> (дата обращения: 23.11.2018).
10. Tsybin A.I., Tkachuk A.I., Grebeneva T.A. et al. A Study of the Performance Properties of Oligoetheracrylate Binder Cured by Coherent UV Radiation // *Polymer Science. Series D*. 2017. Vol. 10. No. 1. P. 13–18.
11. Евсеев А.В., Никитин А.Н. Исследование фотоинициированной полимеризации в ИПЛИТ РАН // Современные лазерно-информационные технологии. М: Интерконтакт Наука, 2015. С. 345–357.
12. Евсеев А.В., Марков М.А. Фотоинициированная излучением ХеС1 лазера полимеризация акриловых олигомеров // Квантовая электроника. 1994. Т. 21. №5. С. 491–494.
13. Способ отверждения фотополимеризующейся композиции на основе акрилового олигомера путем инициирования полимеризации в установках радиационного отверждения покрытий: пат. 2148060 Рос. Федерация; опубл. 08.12.97.
14. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. 232 с.
15. Лысыч М.Н., Шабанов М.Л., Скрыпников А.Е. Перспективы использования технологий 3D печати // Молодой ученый. 2014. №11. С. 69–73.