

Изготовление методом стереолитографии и изучение свойств синтаксических пен, содержащих полые стеклянные микросферы

Т.Рок-Карм, Ф.Маршал, А.Жигант, С.Корбель

Университет Нанси 1, Отделение физической химии реакций (UMR 7630 CNRS-INPL)

Центр химии сложных реологических сред Университета Нанси

54001 Нанси, ул. Гранвилль, 1, ВР 20451, Франция, факс +33(0383)37–8120

В настоящем обзоре описано получение эпоксидных и акрилатных синтаксических пен на основе полых стеклянных микросфер методом стереолитографии. Проведен анализ физико-химических характеристик трехмерных изделий, изготовленных из синтаксических пен с различным содержанием стеклянных микросфер: свободной поверхностной энергии, светопропускания, плотности и др. Обсуждены критерии выбора полимерного связующего.

Библиография — 48 ссылок.

Оглавление

I. Введение	402
II. Принципы стереолитографии	403
III. Синтаксические пены, применяемые в стереолитографии	404
IV. Свойства синтаксических пен на основе полых стеклянных микросфер	406
V. Изготовление образцов из синтаксических пен методом стереолитографии	410
VI. Заключение	414

I. Введение

Синтаксические пены относятся к особому классу пен сложного состава, в которых пустотелые твердые микросферы диспергированы в полимерном связующем.¹ Пустоты в

микросферах необходимы для снижения плотности пены, твердая оболочка — для увеличения жесткости материала, а полимерная фаза — для структурирования пены. Синтаксические пены обладают множеством ценных свойств, таких как высокая ударопрочность, низкая теплопроводность, избирательное сопротивление сжатию и высокая термостабильность.² Наиболее детально изучены синтаксические пены на основе эпоксидной матрицы и стеклянных микросфер низкой плотности, поскольку они нашли широкое практическое применение. В частности, они используются при строительстве морских судов и глубоководных подводных лодок.^{3,4} Кроме того, они успешно применяются в электронике⁵ и аэрокосмической промышленности,⁶ где важную роль играет масса материала. Их используют также в качестве несущего материала в конструкционных «сэндвичевых» композитах для военной авиации.⁷

Процесс изготовления и показатели синтаксических пен зависят от природы полимерной матрицы, т.е. от того, к какому классу химических соединений относится данный полимер. Для изготовления синтаксических пен используют полимерные смолы, в частности эпоксидные и акрилатные. Обычно изделия из синтаксических пен получают введением смолы под давлением в емкость заданной формы, заполненную полыми стеклянными микросферами.⁸ При таком способе производства трудно получить изделия сложной формы, что ограничивает применение синтаксических пен. В этой связи изготовление из таких материалов изделий сложной формы методом стереолитографии является крайне перспективным.

Стереолитография — это быстрый метод изготовления трехмерных изделий из полимеров путем их послойного

Т.Рок-Карм. Доктор наук, профессор Отделения физической химии реакций университета Нанси.
Телефон: +33(0383)37–5335,
e-mail: thibault.roques-carmes@ensic.inpl-nancy.fr
Область научных интересов: стереолитография, фотокатализ, адсорбция полимеров.

Ф.Маршал. Доктор наук, научный сотрудник Центра химии сложных реологических сред университета Нанси.
Телефон: +33(0383)17–5010,
e-mail: philippe.marchal@ensic.inpl-nancy.fr
Область научных интересов: реология, эмульсии, дисперсии частиц.

А.Жигант. Доктор наук, профессор Отделения физической химии реакций университета Нанси.
Телефон: +33(0383)17–5111,
e-mail: alexanda.gigante@ensic.inpl-nancy.fr
Область научных интересов: стереолитография, химическая технология.

С.Корбель. Доктор наук, научный сотрудник того же Отделения.
Телефон: +33(0383)17–5114,
e-mail: serge.corbel@ensic.inpl-nancy.fr
Область научных интересов: стереолитография, фотокатализ, микрофлюиды.

Дата поступления 1 сентября 2008 г.

выращивания.^{9–12} В основе метода лежит процесс фотоиндуцированной лазерным излучением полимеризации, при котором жидкая смола под действием лазерного излучения слой за слоем превращается в твердый полимер.¹³ Преимуществами стереолитографии являются возможность получения твердых изделий любых размеров и форм, высокая точность и эффективность.¹⁴

В настоящее время метод стереолитографии успешно используется для изготовления изделий сложных форм из различных керамических и металлосодержащих композитов, представляющих собой дисперсии соответствующих порошков (оксида и нитрида кремния, оксида алюминия, гидроксипатита, смешанных оксидов циркония—титана (PZT), алюминия и меди) в фотополимеризующейся жидкой среде.^{15–25} Чаще всего в качестве жидкой полимеризующейся среды применяют акрилатную или эпоксидную смолу. Следует отметить, что необходимо тщательно подбирать состав фотоотверждаемой композиции, чтобы полученный после полимеризации твердый материал был однороден по составу и удовлетворял заданным свойствам. До последнего времени стереолитография не использовалась для получения изделий из синтаксических пен, поэтому было заманчиво расширить границы применения данного метода на изготовление деталей из этих материалов, обладающих хорошими механическими характеристиками.

В настоящем обзоре впервые описано применение метода стереолитографии для изготовления изделий из двух видов синтаксических пен на основе полых стеклянных микросфер, диспергированных в эпоксидной или акрилатной смоле. Рассмотрены наиболее важные физико-химические и механические свойства этих синтаксических пен, такие как свободная поверхностная энергия, содержание твердых частиц в пене, распределение частиц по образцу (светопропускание), пористость и деформация.

II. Принципы стереолитографии

Стереолитографический метод получения трехмерных изделий из полимерных материалов путем их послойного изготовления (или выращивания) с помощью лазерного излучения появился относительно недавно, в 80-х годах прошлого столетия (первые установки для лазерной стереолитографии были выпущены в 1988 г. фирмой «3D-Systems»).

Стереолитографический процесс изготовления изделий состоит из двух этапов. На первом этапе создают трехмерный компьютерный образ изделия с помощью компьютерного моделирования (computer-aided-design (CAD), рис. 1,а),⁹ затем трехмерную модель программными способами разрезают на слои заданной толщины, получая таким образом набор горизонтальных сечений объекта (рис. 1,б), который нужно изготовить. Каждое сечение (слой) напоминает собой топографическую контурную карту (имеющиеся на поверхности неровности приближенно представляют ступеньками, высота которых равна толщине одного слоя). На основе координат контурных линий, находящихся на поверхности каждого слоя, создается САД-файл, с помощью которого рассчитывается траектория движения лазерного луча, воспроизводящего соответствующее горизонтальное сечение на поверхности жидкой фотополимеризующейся композиции.

На втором этапе изготавливают изделие путем послойного отверждения жидкой фотополимеризующейся композиции под воздействием лазерного излучения (для изготовления образцов из синтаксических пен использовали твер-

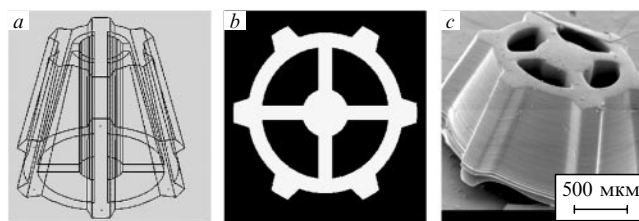


Рис. 1. Основные этапы процесса стереолитографии.

а — создание компьютерного образа трехмерного объекта (САД-файла), б — разбиение трехмерной модели на горизонтальные слои (сечения), в — изготовленный с помощью стереолитографии объект.

дотельный Nd-YAG-лазер (YAG — алюмо-иттриевый гранат $\text{Y}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$), $\lambda = 355$ нм, частоту импульсов 20 кГц, скорость сканирования поверхности фотополимеризующейся суспензии от 0.1 до $0.8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ (рис. 2,а)). Для этого в реактор с жидкой фотополимеризующейся композицией помещают платформу, на которой будет выращиваться заданное изделие. Платформу опускают в реактор на глубину, равную толщине одного слоя будущего изделия, после чего начинают сканировать поверхность композиции лазерным лучом. (Фотополимеризующаяся композиция представляет собой дисперсию твердых частиц в жидкой фотополимеризующейся матрице с добавлением фотоинициатора.) Управляемый компьютером сфокусированный пучок лазерного УФ-излучения поглощается фотоинициатором, который распадается на свободные радикалы или другие активные частицы. Последние инициируют полимеризацию жидкого мономера. Так как активные частицы образуются только в облученной области, то и полимеризация протекает только в этой области. В результате полимеризации происходит локальное изменение фазового состояния среды (переход жидкость — твердое тело).

По мере движения лазерного луча по рассчитанной для первого слоя траектории происходит формирование твердого слоя, соответствующего первому сечению объекта. После окончания формирования первого твердого слоя на его поверхность наносят следующий слой фотоотверждаемой композиции и процесс изготовления трехмерного объекта продолжают. Для этого после стадии экспозиции несущая платформа, на которой выращивается объект, погружается в емкость с жидкой фотополимеризующейся композицией на глубину, равную толщине следующего слоя (рис. 2,б). Это делается с использованием подъемника с прецизионным двигателем. Во время этапа нанесения следующего слоя необходимо выждать, пока поверхность смолы не станет абсолютно плоской и горизонтальной, чтобы правильно отрегулировать толщину наносимого слоя. Процедуру повторяют до тех пор, пока не получат твердый полимерный объект. Таким образом, трехмерный объект формируется в результате наращивания стопки слоев. Через несколько часов платформу поднимают и отделяют готовое изделие (рис. 1,в).

Точность изготовления объекта зависит от задаваемой толщины слоя, а также от кинетики фотополимеризации¹⁰ и диффузии частиц. Обычно выбирают толщину слоя 200 мкм. Если задать меньшую толщину, то время изготовления объекта увеличится, что нежелательно из-за увеличения вероятности расслоения дисперсии. При большей толщине слоя потребуется более длительная экспозиция лазерного излучения, что также увеличит время изготовления.²⁶

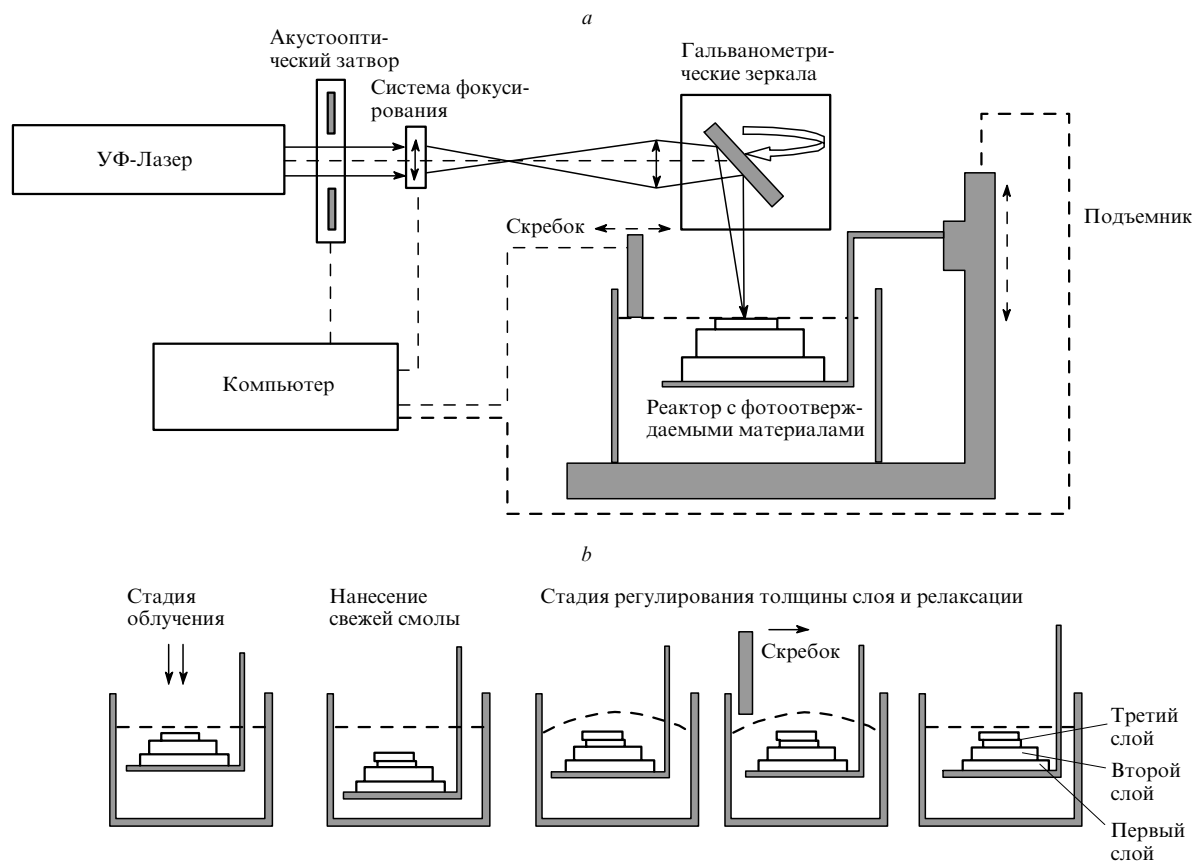


Рис. 2. Схема установки для стереолитографии (a) и схема послойного выращивания изделий (последовательного нанесения слоев) (b).

Максимальный размер изготавливаемых методом стереолитографии изделий ограничен объемом сосуда с мономером, который обычно составляет 30 л. Габариты фото-реакторов соответствуют размерам целевых изделий — от миллиметров до 20 см³. Типовые габариты установки лазерной стереолитографии — 250 × 250 × 250 мм (установка SLA-250); на изготовление деталей таких размеров уходит около 20 ч.

В последнее время разработаны новые методики стереолитографического выращивания трехмерных объектов. К ним относятся методики с использованием жидкокристаллических (LCD) масок^{16,17} и DMD-масок (Digital Micromirror Dynamic Mask),²⁷ а также процесс производства микрообъектов на базе двухфотонного поглощения.²⁸

III. Синтаксические пены, применяемые в стереолитографии

При стереолитографическом изготовлении изделий необходимо использовать однородные, стабильные и хорошо диспергированные суспензии. Суспензии должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Для изготовления прочных и высококачественных деталей необходимо использовать суспензии с высоким объемным содержанием твердых частиц, при этом обязательным условием является сохранение стабильности суспензии во время изготовления детали.

2. Суспензии должны характеризоваться не очень высокой вязкостью (ниже 5 Па·с), чтобы обеспечить удовлетво-

рительное нанесение свежего слоя жидкой смолы на уже отвержденный слой и чтобы уменьшить время разравнивания вновь нанесенного слоя.^{25,29} Вместе с тем суспензии с высоким содержанием твердых частиц чаще всего обладают высокой вязкостью,¹⁵ поэтому необходимо тщательно подбирать состав композиции. При более высокой вязкости (выше 5 Па·с) смола медленно стекает с поверхности платформы, используемой для изготовления детали, что увеличивает длительность изготовления каждого слоя и вызывает образование выпуклостей на его поверхности. Если вязкость очень высока, то поверхность смолы под действием силы тяжести вообще невозможно выровнять.³⁰ В этом случае суспензия ведет себя скорее как паста, чем как жидкость, и ее невозможно использовать в обычных приборах для стереолитографии.³¹ Таким образом, значение вязкости 5 Па·с⁻¹ является оптимальным для смолы, используемой в стереолитографических устройствах со скребком, который позволяет добиться удовлетворительного нанесения свежего слоя суспензии.

Старые приборы для стереолитографии без скребка оказались малоэффективными в плане контроля толщины наносимого слоя, поэтому по аналогии с технологией пленочного литья была разработана прецизионно-лопастная установка, позволяющая формировать из суспензии равномерный слой с заданной толщиной (от нескольких микрон до 50 мкм), которая определяется расстоянием между скребком и поверхностью смолы. Движение скребка, механически разравнивающего смолу, синхронизировано с прочими опе-

рациями. Его скорость подбирается в зависимости от реологических свойств жидкой фазы.

3. Суспензия должна подвергаться отверждению с удовлетворительными глубиной и разрешением. Глубина отверждения (C_d) смолы (или толщина отверждаемого слоя) должна быть достаточно большой, чтобы по возможности сократить время изготовления детали. Добавление твердых частиц в смолу сильно влияет на ее поведение при полимеризации, так как падающий пучок излучения рассеивается и поглощается частицами.³² Реакционную способность смолы, используемой в стереолитографии, характеризуют два параметра — эффективная глубина проникновения излучения (D_p) в смолу и критическая доза облучения (E_c) при заданной длине волны лазера, — определяющие фоточувствительность УФ-отверждаемой смолы.¹² Уравнение для определения глубины отверждения выводится из закона поглощения Бера — Ламберта и может быть записано в виде:¹⁰

$$C_d = D_p \ln \left(\frac{E}{E_c} \right), \quad (1)$$

где E — используемая доза облучения. Критическая доза облучения — это наименьшая доза, при которой происходит полимеризация. Смола, хорошо подходящая для стереолитографического изготовления трехмерных объектов, должна иметь низкие значения E_c , чтобы реакция начиналась при небольших дозах облучения, и высокие значения D_p , чтобы максимально увеличить глубину отверждения. В присутствии твердых частиц, на которых происходит рассеяние излучения, глубина проникновения определяется следующим выражением:³⁰

$$D_p = \frac{2}{3} \left(\frac{\langle d \rangle}{f_p Q} \right) \left(\frac{n_0}{\Delta n} \right)^2, \quad (2)$$

где $\langle d \rangle$ — средний размер частиц, f_p — объемная доля частиц в суспензии, Q — множитель, характеризующий эффективность рассеяния, n_0 — показатель преломления света раствором мономера, Δn — разность показателей преломления света полимером и раствором мономера.

1. Методы приготовления фотоотверждаемых суспензий

Для получения синтаксических пен использовали стеклянные пустотелые микросферы Scotchlite (производитель — фирма «3М»), изготовленные из нерастворимого в воде химически инертного натриево-боросиликатного стекла, и коммерческие смолы — эпоксидную смолу Accura SI30 (производитель — фирма «3D-Systems») и гексан-1,6-диолдиакрилатную смолу HDDA (производитель — фирма «UCB»), — обычно применяемые в стереолитографии. Поверхность стеклянных микросфер является гладкой, поэтому их можно использовать без всякой предварительной механической обработки. Диаметр микросфер — около 60 мкм, толщина стенок — около 2 мкм, плотность — $0.63 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, измеренная температура размягчения — 980°C . В обоих случаях для защиты поверхности частиц в фотополимеризующую композицию добавляли ПАВ (диспергирующий агент), чтобы предотвратить слипание частиц. Это обеспечивало однородность, стабильность и низкую вязкость суспензии. В качестве ПАВ использовали эфиры фосфорной кислоты (Beycostat C213, SECA).^{15,33} Известно, что такие ПАВ за счет электростатического и стерического отталкивания обеспечивают эффек-

тивную дисперсию частиц оксида кремния в низкополярных органических средах.¹⁵⁾

Процесс приготовления жидких фотополимеризующихся композиций осуществляли следующим образом. Сначала разрушали агрегаты полых стеклянных микросфер и покрывали их поверхность ПАВ. Для этого размалывали агрегаты микросфер в шаровой мельнице в смеси ацетона и этанола (60:40 по объему), содержащей 1.5 мас.% ПАВ (по отношению к массе порошка). (Было найдено, что такая концентрация ПАВ обеспечивает наилучшее разделение агломератов частиц порошка, а также самую низкую вязкость суспензий.) После этого полностью выпаривали растворитель при 50°C в течение более 12 ч. При такой температуре ПАВ остается адсорбированным на поверхности частиц. Порошок высушивали и просеивали через сито с ячейками размером 80 мкм. После этого стеклянные частицы (с привитым на их поверхности ПАВ) прибавляли к смоле, содержащей фотоинициатор. Суспензию перемешивали в течение 60 мин в шаровой мельнице. Такая процедура позволяет разрушить агломераты, возникающие при выпаривании растворителя, что обеспечивает хорошую однородность суспензии.

Для ускорения фотополимеризации смолы HDDA под действием лазерного излучения применяли фотоинициатор Irgacure 819 (производитель — фирма «Ciba Specialty Chemicals») в количестве 4 мас.%. В этом случае процесс фотополимеризации полифункционального мономера HDDA протекал по свободнорадикальному механизму с образованием линейного полимера с низкой плотностью сшивок. В качестве инициатора фотополимеризации смолы SI30 был выбран катионный фотоинициатор, как и в наших предыдущих исследованиях.^{34–36} В этом случае образуется трехмерный сетчатый полимер, что ограничивает подвижность сегментов полимера.

2. Свойства фотоотверждаемых суспензий

Изучение характера течения суспензий, применяемых в стереолитографии, имеет большое значение. Это связано с особенностями послойного изготовления образцов из суспензий полых стеклянных микросфер в эпоксидной или акрилатной смоле с применением скребка. Свойство суспензий загустевать при сдвиге вредно для процесса разравнивания слоя смолы с помощью скребка. В результате такого разравнивания суспензия подвергается напряжению сдвига со скоростью сдвига ($\dot{\gamma}$), равной

$$\dot{\gamma} = \frac{S}{h},$$

где S — скорость движения скребка, h — толщина слоя смолы. Для определения скорости сдвига в стационарном режиме используют соотношение

$$\tau = \eta \dot{\gamma},$$

где τ — приложенное напряжение, $\eta = \eta(\dot{\gamma})$ — вязкость образца. Чтобы избежать загустевания скорость скребка регулируют таким образом, чтобы получить нужные значения скорости сдвига и вязкости.

При выборе суспензий для стереолитографии необходимо также учитывать их устойчивость к отстаиванию. Во избежание увеличения концентрации стеклянных микросфер в синтаксической пене с течением времени в результате расслоения суспензии скорость отстаивания частиц должна быть меньше скорости изготовления изделия. Время рассло-

ния дисперсии полых стеклянных микросфер в смоле определяют визуально, а время изготовления образца — через время, необходимое для изготовления одного слоя с заданной глубиной отверждения. Глубину отверждения определяли, изготавливая однослойное изделие посредством одного сканирования поверхности суспензии лазерным лучом. Глубину заполимеризованной полосы измеряли с помощью системы оптической профилометрии («UBM System»). Дозу облучения определяли, используя выражение:

$$E = \frac{2P_0}{\pi w_0 v_s}, \quad (3)$$

где P_0 — мощность излучения, w_0 — радиус луча, v_s — скорость сканирования поверхности лазером.

Содержание микросфер в синтаксической пене определяют методом термогравиметрического анализа (ТГА). После окончания процесса изготовления образца связующий полимер удаляют посредством соответствующей тепловой обработки.³⁷ Оптимальную температуру удаления связующего определяют с помощью ТГА. Содержание частиц вычисляют по отношению веса сухих полых стеклянных микросфер после удаления связующего к общему весу синтаксической пены.

Пропускание света твердыми синтаксическими пенами в диапазоне длин волн от 300 до 800 нм измеряли с помощью спектрометра (типа V-570, «Nihon Bunko Corp.») со сферической интегрирующей приставкой (Model ISN-470, «Nihon Bunko Corp.»). Перед измерением светопропускания образцы не полировали, поскольку полировка могла повредить стеклянные частицы или удалить их из смолы.

Зависимость пропускания света синтаксической пеной от содержания в ней стеклянных микросфер изучали также с помощью трехмерного моделирования.³⁸ Предполагалось, что распределение полых стеклянных сферических частиц в модельном образце равномерное. Считается, что радиус каждой частицы много больше длины волны света ($R_p \gg \lambda$), а разность показателей преломления света частицей и матрицей достаточно мала ($n_p^c \approx n_m^c$). В этом случае пропускание монохроматического света с длиной волны λ для композита можно рассчитать, используя принцип геометрической тени.³⁸ Потерями света, вызванными его прохождением через чистые эпоксидную смолу и стеклянные частицы, пренебрегают. Допускается, что пропускание света зависит только от его рассеяния на границе матрица/частица. Пропускание монохроматического света композитом ($I_c = I_s/I_m$, где I_s — пропускание света синтаксической пеной, I_m — пропускание чистой эпоксидной смолой) определяется с помощью выражения:³⁸

$$I_c = \exp(-N\pi R_p^2 h Q_{\text{ext}}(\rho)), \quad (4)$$

где N — число частиц в единице объема, R_p — средний радиус частицы, h — толщина образца композита, $Q_{\text{ext}}(\rho)$ — экстинкция. Экстинкцию определяют, пользуясь выражением³⁸

$$Q_{\text{ext}}(\rho) = 2 - \frac{4}{\rho} \sin \rho + \frac{4}{\rho^2} (1 - \cos \rho), \quad (5)$$

где

$$\rho = \frac{4\pi R_p}{\lambda} (n_p^c - n_m^c). \quad (6)$$

Подставляя в уравнение (4) значение $N = 3f_p/4\pi R_p^3$ (f_p — объемная доля частиц в композите), получаем

$$I_c = \exp\left(-\frac{3f_p h}{4R_p} Q_{\text{ext}}(\rho)\right). \quad (7)$$

Используя уравнение (7), можно рассчитать объемную долю частиц в композите. Найдено, что значения объемной доли частиц, полученные из данных по светопропусканию, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Поскольку нет простого метода «визуализации» частиц в матрице полимера, то данный способ применили для изучения распределения стеклянных микросфер в полимерной матрице композита. С этой целью измеряли светопропускание в различных точках образца.

Свободную энергию поверхности синтаксических пен рассчитывали по результатам измерения статического угла смачивания поверхности деионизированной водой, используя метод неподвижной капли.³⁹

IV. Свойства синтаксических пен на основе полых стеклянных микросфер

1. Реологическое поведение

Вязкость и реологические характеристики суспензий полых стеклянных микросфер в эпоксидной и акрилатной смолах определяли с помощью вискозиметра с регулировкой напряжения (CSL-100, фирма «Carrt-Med»). Данный прибор позволяет получить простую деформацию сдвига. Вискозиметр использовали также для определения тиксотропного поведения суспензий. Для этого к образцу последовательно прикладывали нагрузку (увеличение напряжения), а затем сбрасывали ее (уменьшение напряжения). После каждого увеличения или уменьшения нагрузки определяли кратковременный (30 с) тиксотропный эффект. Температуру регулировали с помощью термоэлектрической пластины (элемента Пельтье). Каждое измерение проводили при постоянной температуре. Циклы приложения и снятия нагрузки выявили слабые тиксотропные свойства образцов. Кривые приложения и снятия нагрузки перекрывались, даже если между нагрузкой и сбросом напряжения был интервал в 30 с. В последующих экспериментах тиксотропией пренебрегали.

Реологические свойства (течение и вязкость) суспензий стеклянных микросфер в смолах SI30 и HDDA отражены на рис. 3. В случае смолы SI30 все кривые имеют близкую форму (рис. 3,а). Из приведенных на рисунке данных видно, что эффективная статическая вязкость суспензий на основе эпоксидной смолы не изменяется при изменении скорости сдвига. Это соответствует ньютоновскому характеру течения среды.

Реологические свойства суспензий стеклянных микросфер в HDDA иные. Из приведенных на рис. 3,б кривых видно, что в этом случае вязкость зависит от скорости сдвига: при низких скоростях сдвига наблюдается увеличение вязкости, в то время как при высоких скоростях сдвига вязкость почти не изменяется. Это свидетельствует о загустевании суспензий стеклянных микросфер в смоле HDDA при сдвиге. Форма кривых слабо зависит от концентрации частиц. Однако при увеличении содержания частиц кривая загустевания при сдвиге смещается в область более низких скоростей сдвига.

Свойство суспензий загустевать при сдвиге вредно для процесса выравнивания слоя смолы с помощью скребка, поскольку в обычных стереолитографических установках со скребком скорость движения скребка имеет тот же порядок

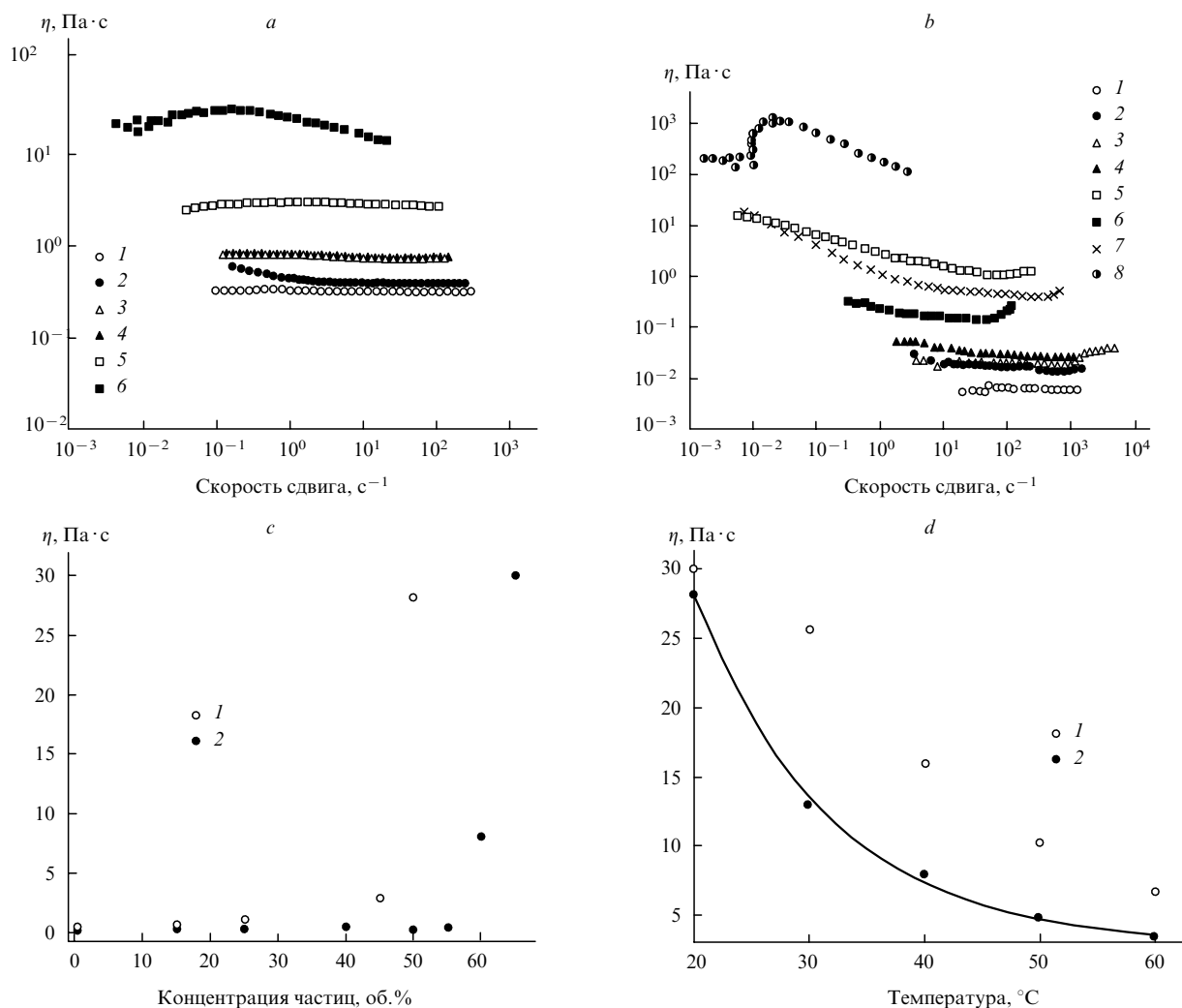


Рис. 3. Реологическое поведение суспензий.

a — кривые течения суспензий стеклянные частицы/SI30 с различным содержанием частиц (в об. %: 1 — 0, 2 — 15, 3 — 25, 4 — 30, 5 — 45, 6 — 50); *b* — кривые течения суспензий стеклянные частицы/HDDA с различным содержанием частиц (в об. %: 1 — 0, 2 — 15, 3 — 25, 4 — 40, 5 — 50, 6 — 55, 7 — 60, 8 — 65); *c* — зависимость вязкости суспензий стеклянных микросфер в смолах SI30 (1) и HDDA (2) от концентрации микросфер ($\dot{\gamma} = 120 \text{ c}^{-1}$, 20°C); *d* — изменение вязкости суспензий 65 об. % стеклянных частиц/HDDA (1) и 50 об. % стеклянных частиц/SI30 (2) в зависимости от температуры ($\dot{\gamma} = 120 \text{ c}^{-1}$).

величины, что и скорость сдвига. Чтобы избежать загустевания, скорость скребка регулируют таким образом, чтобы получить нужные значения скорости сдвига и вязкости, для расчета используют формулу $\dot{\gamma} = S/h$. Например, при скорости движения скребка $1.2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ и толщине слоя 100 мкм скорость сдвига составляет 120 c^{-1} . Это значение является типичным для процесса с использованием скребка.^{15, 29, 34} Таким образом, в нашем случае измеренные значения вязкости соответствовали скорости сдвига 120 c^{-1} . На рис. 3, *c* показано влияние концентрации стеклянных микросфер на вязкость суспензии этих микросфер в смолах SI30 и HDDA при постоянной скорости сдвига, равной 120 c^{-1} .

Вязкость суспензии существенно зависит от природы смолы. Смола HDDA обладает в 50 раз меньшей вязкостью, чем смола SI30 (значения вязкости чистых смол SI30 и HDDA составляют 0.318 и $0.006 \text{ Па} \cdot \text{с}$ соответственно). В результате вязкость суспензий стеклянных микросфер, взятых в количестве 50 об. %, при переходе от смолы SI30 к HDDA уменьшается от 28.6 до $0.15 \text{ Па} \cdot \text{с}$. Вязкость суспензий увеличи-

вается экспоненциально с увеличением объемной доли микросфер. При содержании твердой фазы от 0 до 40 об. % вязкость суспензии остается низкой. Однако при увеличении концентрации стеклянных микросфер (> 40 об. % для SI30 и > 55 об. % для HDDA) вязкость возрастает скачкообразно. Значения вязкости суспензий, содержащих 50 об. % полых стеклянных частиц в смоле SI30 и 65 об. % в смоле HDDA, уже слишком высоки, чтобы удалось хорошо нанести слой свежей суспензии на изготавливаемый образец при переходе к новому слою. Для уменьшения вязкости суспензии нагревают.^{15, 33} Однако, чтобы избежать термической полимеризации, температура не должна превышать 75°C . Как и следовало ожидать, увеличение температуры ведет к резкому снижению вязкости суспензий. Влияние температуры на вязкость представлено на рис. 3, *d*. При 60°C вязкости эпоксидной суспензии, содержащей 50 об. % стеклянных микросфер, и акрилатной суспензии, содержащей 65 об. % стеклянных микросфер, уменьшаются до 3.12 и $6.74 \text{ Па} \cdot \text{с}$ соответственно. Такие значения вязкости уже приемлемы для процесса

стереолитографии, поэтому в установке для стереолитографии используют термостатированный реактор с системой нагрева.

2. Стабильность суспензий

Результаты исследований стабильности суспензий полых стеклянных микросфер в эпоксидной и акрилатной смолах представлены на рис. 4. В начальный период времени высота отстоявшейся фазы линейно зависит от времени (рис. 4,а), после чего она достигает плато (благодаря уплотнению частиц). Аналогичные результаты были получены и другими исследователями при изучении фотоотверждаемых композиций, используемых в стереолитографии.^{40–43}

Наклон прямых линий, приведенных на рис. 4,а, используют для определения скорости отстаивания. На рис. 4,б показаны зависимости экспериментально измеренных скоростей отстаивания от объемной доли стеклянных микросфер в смолах HDDA и SI30. Из приведенных данных видно, что скорость отстаивания зависит как от природы смолы, так и от объемной доли стеклянных частиц в ней.

В смоле SI30 скорость отстаивания частиц приблизительно постоянна и довольно низка во всем интервале концентраций частиц. В первые 5 ч не наблюдалось заметного расслоения суспензии. Скорость отстаивания, равная $7 \cdot 10^{-6}$ мл·с⁻¹, не оказывает влияния на плотность синтак-

сической пены, образующейся в процессе стереолитографии, так как высота отстоявшейся фазы через час после начала процесса изготовления составляет всего 0.0252 мл.

В смоле HDDA скорость отстаивания частиц существенно выше и зависит от их объемной доли. Характер отстаивания близок к описанному в литературе:^{40–43} чем меньше объемная доля частиц, тем быстрее происходит расслоение. Скорость отстаивания акрилатной суспензии остается значительной до содержания частиц 40 об.%. При содержании частиц 15, 25 и 40 об.%. скорости отстаивания составляют 0.0011, 0.0008 и 0.0004 мл·с⁻¹ соответственно, что значительно изменяет плотность синтаксической пены в процессе ее стереолитографического изготовления, так как высота отстоявшейся фазы через один час после начала процесса при таких скоростях отстаивания составляет 3.96, 2.88 и 1.44 мл. При более высоких объемных концентрациях стеклянных частиц (выше 40 об.%) скорость отстаивания становится незначительной. Согласно расчетам, скорость отстаивания суспензии, содержащей 50 об.%. частиц, в 10 раз ниже, чем скорость отстаивания суспензии, содержащей 15 об.%. частиц. Это хорошо согласуется со значениями вязкости, измеренными в реологических экспериментах: чем меньше вязкость, тем больше скорость отстаивания. Кроме того, в области высоких объемных концентраций частиц отстаивание происходит медленно, поскольку существует потенциал седиментации/отстаивания, затрудняющий отстаивание.⁴⁴

Необходимо отметить, что значения скоростей отстаивания частиц в суспензиях, содержащих диспергирующий агент, были значительно ниже, чем скорости отстаивания суспензий частиц без диспергирующего агента. Этот факт подтверждает наличие определенного вклада от электрической и стерической стабилизации частиц. Изучение способности к повторному диспергированию расслоившихся систем дает важную информацию о межчастичных взаимодействиях. Эксперименты по повторному диспергированию показали, что отстоявшийся слой можно легко повторно диспергировать. Это признак того, что частицы в отстоявшейся фазе не подверглись агрегации.

3. Способность суспензий к фотохимическим реакциям

Наблюдаемое нами увеличение глубины полимеризации суспензий стеклянных микросфер в эпоксидной и акрилатной смолах с дозой облучения согласуется с полученными ранее данными,^{12, 17, 35} согласно которым глубина отверждения суспензии прямо пропорциональна логарифму дозы УФ-облучения. Это хорошо согласуется с численной моделью (см. уравнение (1)). Используя уравнение (1), можно оценить глубину проникновения излучения (D_p) и критическую дозу облучения (E_c), которая требуется для инициирования процесса фотополимеризации. Фактическую глубину проникновения D_p характеризует наклон экспериментальной кривой на рис. 5,а, а значение E_c определяют экстраполяцией экспериментальной кривой до пересечения с осью x . Полученные значения критической дозы облучения (0.028 Дж·см⁻² для HDDA и 0.035 Дж·см⁻² для SI30) не зависят от содержания стеклянных микросфер в фотополимеризующей композиции, а зависят только от природы фотoinициатора и мономера. В то же время глубина проникновения излучения существенно зависит от концентрации стеклянных частиц в этих смолах (рис. 5,б): с ростом концентрации частиц величина D_p линейно уменьшается. Эта зависимость одинакова для обеих смол (все кривые практически совпадают); более

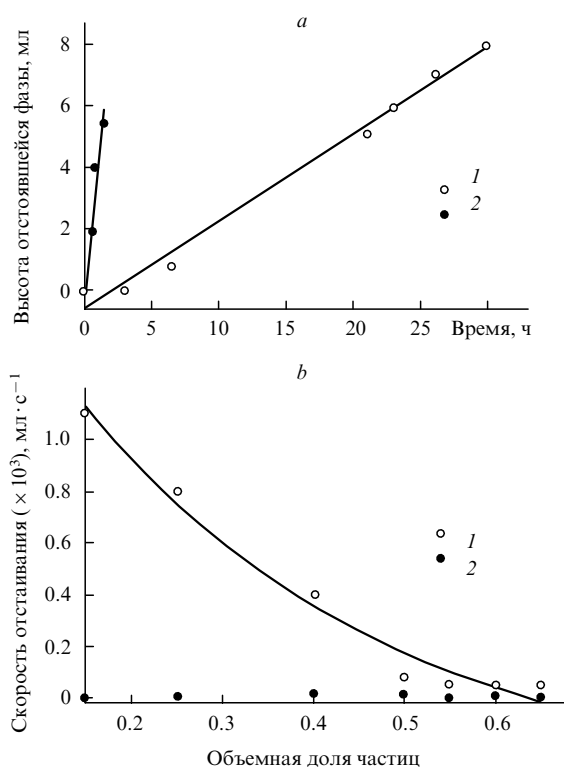


Рис. 4. Стабильность суспензий.

а — зависимость высоты отстоявшейся фазы от времени для суспензий стеклянных микросфер в смоле HDDA при концентрации частиц 50 (1) и 15 об.%. (2). Для нахождения скорости отстаивания использовали наклон начального линейного участка кривой; б — скорости отстаивания полых стеклянных частиц в жидких смолах HDDA (1) и SI30 (2) в зависимости от объемной доли частиц.

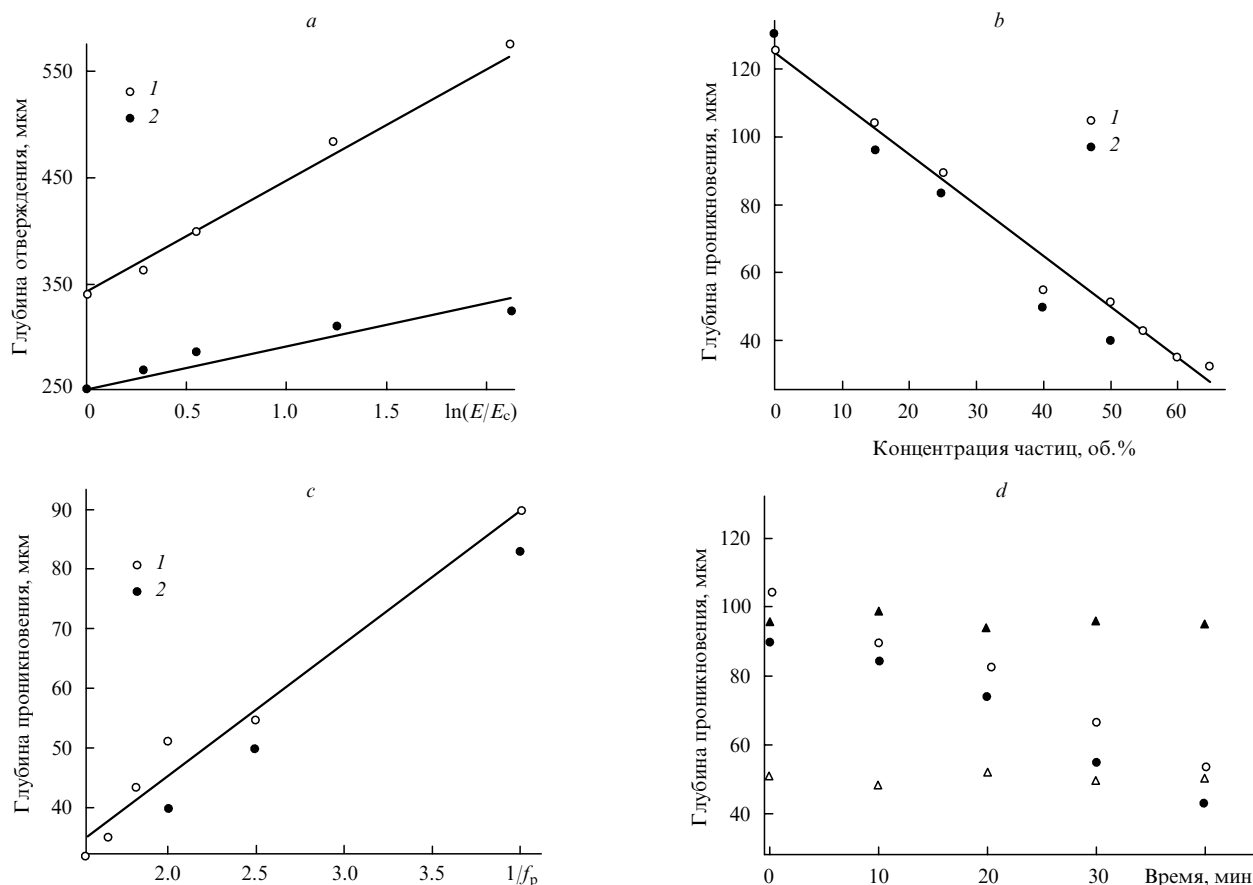


Рис. 5. Реакционная способность суспензий стеклянных микросфер в смолах SI30 и HDDA в реакции фотополимеризации. *a* — полулогарифмическая зависимость глубины отверждения суспензий стеклянных микросфер (содержание 15 (1) и 40 об.% (2)) в смоле SI30 от дозы облучения; *b* — зависимость глубины проникновения излучения от концентрации полых стеклянных частиц в смолах HDDA (1) и SI30 (2); *c* — данные рисунка *b*, представленные в виде зависимости D_p от $1/f_p$; *d* — зависимость глубины проникновения излучения от времени задержки для различных суспензий (15 об.% частиц/HDDA (1), 25 об.% частиц/HDDA (2), 50 об.% частиц/HDDA (3) и 15 об.% частиц/SI30 (4)).

того, значения D_p в смолах SI30 и в HDDA очень близки. Это свидетельствует о том, что природа смолы не влияет на глубину проникновения излучения. Отсюда следует, что единственным фактором, определяющим глубину проникновения, является рассеяние света на полых стеклянных микросферах.

Содержание микросфер в синтаксической пене определяли методом ТГА по отношению веса сухих полых стеклянных микросфер после удаления смолы к общему весу синтаксической пены. Потеря массы образцов начиналась при температуре около 280°C, а при 540°C весь связующий полимер полностью удалялся. Таким образом, для удаления связующего образец сначала нагревали до 240°C со скоростью 1°C·мин⁻¹, а затем до 550°C со скоростью 0.2°C·мин⁻¹, после чего образцы выдерживали при этой температуре в течение трех часов. Поскольку температура размягчения стеклянных микросфер составляет 980°C, то температуру удаления связующего не поднимали выше 550°C.

По мере увеличения концентрации частиц рассеяние света увеличивается и падающие фотоны с большей вероятностью рассеиваются в окружающей области. В результате чего вглубь суспензии проникает меньшее число фотонов, что ведет к уменьшению D_p . Эти результаты согласуются с

результатами, полученными для суспензий порошков оксида кремния, алюминия, нитрида кремния или оксида алюминия в полимерных матрицах.^{15,35} Из рис. 5, *c* видно, что глубина проникновения обратно пропорциональна объемной доле стеклянных микросфер (f_p).

$$D_p \propto \frac{1}{f_p}.$$

Это полностью согласуется с соотношением (2). При высокой объемной доле частиц глубина отверждения уменьшается ($C_d = 100$ мкм, а $D_p = 40$ мкм), но все еще остается достаточной для осуществления процесса стереолитографии.

Удовлетворительной глубины отверждения наполненных полимеров можно добиться путем увеличения дозы облучения (приблизительно в 100 раз по сравнению с дозой облучения, необходимой для отверждения смолы без наполнителей). Это позволит уменьшить время изготовления образца. Кроме того, при этом отпадает необходимость в процедуре разбиения объекта на очень тонкие слои (20–10 мкм), как это было показано ранее на примере пьезоэлектрических керамик и металлов.^{19,23} В этом случае можно использовать классический процесс стереолитографии, который применяли для получения изделий из суспензий оксида алюминия

в полимерной матрице и в котором слой толщиной от 100 до 50 мкм наносился с помощью скребка.

Дозу облучения рассчитывали по уравнению (3) с использованием значений $P_0 = 75$ мВт и $w_0 = 250 \cdot 10^{-6}$ м. Скорость сканирования изменялась в интервале от 0.1 до 0.8 м·с⁻¹.

На рис. 5, d приведены данные по глубине проникновения излучения в суспензии стеклянных микросфер в смоле, измеренные при различных временах задержки. (Задержкой называется время между прекращением перемешивания суспензии и фактическим временем стереолитографического изготовления изделия.) Ясно, что в случае нестабильных суспензий (при содержании стеклянных микросфер в HDDA, равном 15 или 25 об.%) величина D_p существенно зависит от возраста суспензии. Через 40 мин после начала стереолитографического процесса значение D_p уменьшилось от 100 до 50 мкм. Это свидетельствует о том, что за это время концентрация частиц на границе воздух/раствор увеличилась, что обусловлено отстаиванием частиц. Напротив, стабильные суспензии (например, смолы HDDA и SI30 с содержанием стеклянных частиц в них, равным 50 и 15 об.% соответственно) демонстрируют совершенно иные свойства. Глубина проникновения излучения в такие суспензии со временем практически не меняется. Напомним, что при измерении стабильности таких суспензий было найдено, что в этом случае отстаивания частиц не происходит.

V. Изготовление образцов из синтаксических пен методом стереолитографии

Фотополимеризацию суспензий стеклянных микросфер в эпоксидной (SI30) и акрилатной (HDDA) смолах проводили при комнатной температуре. На основе каждой смолы методом стереолитографии было изготовлено по 10 образцов-пластинок с различным содержанием микросфер (от 5 до 65 об.% в случае HDDA и от 5 до 50 об.% в случае SI30) размером $20 \times 20 \times 0.45$ мм. Пластины состояли из 200 слоев толщиной 100 мкм. После окончания процесса изготовления пластины из синтаксических пен образцы тщательно промывали изопропиловым спиртом, чтобы удалить всю незатвердевшую суспензию.

Для получения синтаксических пен с содержанием частиц от 5 до 40 об.% использовали лазер с мощностью излучения 75 мВт и рабочую скорость сканирования 0.46 м·с⁻¹. При получении образцов с более высоким содержанием стеклянных частиц скорость сканирования уменьшали до 0.1 м·с⁻¹, что было вызвано снижением глубины отверждения суспензии УФ-светом. Эксперименты по получению синтаксических пен с высоким содержанием полых стеклянных микросфер в смоле (65 об.% в случае HDDA и 50 об.% в случае SI30) проводили при 50°C. Высокая вязкость этих суспензий сделала необходимым применение гибкого скребка.

Синтаксические пены на основе суспензий стеклянных микросфер в смоле SI30 получали как на установке, снабженной скребком, так и без него. Найдено, что свойства изготовленных образцов практически не различались. Синтаксические пены с низким содержанием стеклянных микросфер в смоле HDDA получали без использования скребка, поскольку эти суспензии загустевали при сдвиге.

Чтобы избежать постепенного увеличения концентрации стеклянных частиц в пене, скорость изготовления должна быть не больше скорости отстаивания частиц. Для решения этой проблемы было предложено вести непрерывное перемешивание суспензии стеклянных микросфер в смоле HDDA. Для этого установка для стереолитографического выращи-

вания образцов была снабжена магнитной мешалкой. Однако и в этом случае условия изготовления изделия были далеки от оптимальных, поскольку перемешивание создавало турбулентный поток и приводило к искривлению поверхности изготавливаемого слоя. При таких условиях поверхность смолы никогда не была абсолютно плоской. Оказалось, что перемешивания за счет перемещения мешалки по оси z двигателем недостаточно, для того чтобы поддерживать стабильность суспензий во время процесса изготовления образцов. Для сравнения провели опыт без перемешивания.

1. Содержание и распределение частиц в синтаксических пенах

На рис. 6 приведены данные, демонстрирующие зависимость содержания полых стеклянных микросфер в твердых синтаксических пенах на основе смол SI30 и HDDA от их содержания в растворе этих смол. Видно, что количество включенных в пену частиц увеличивается с увеличением их концентрации в растворе. В идеальном случае считается, что зависимость концентрации микросфер в отвержденном слое от их концентрации в суспензии имеет линейный характер (т.е. сколько микросфер было в растворе, столько их и включается в пену). На рис. 6 этому идеальному случаю соответствует прямая линия. Экспериментальные точки для синтаксических пен на основе смолы SI30 попадают на эту линию. Таким образом, в данном случае содержание частиц в пене целиком определяется их концентрацией в суспензии.

Для синтаксических пен на основе смолы HDDA ситуация иная. При концентрациях частиц в суспензии ниже 40 об.% (на рис. 6 этому значению отвечает деление 0.3 мас.% на оси абсцисс) концентрация включенных в пену частиц практически не меняется; их содержание в пене выше, чем в идеальном случае. Это неудивительно, поскольку частицы в растворе смолы HDDA быстро отстаиваются, таким образом на границе воздух/раствор число частиц значительно увеличивается по сравнению с их количеством в объеме суспензии. В результате содержание частиц в пене увеличивается. В конечном счете именно концентрация частиц на границе воздух/раствор определяет их содержание в композите. При

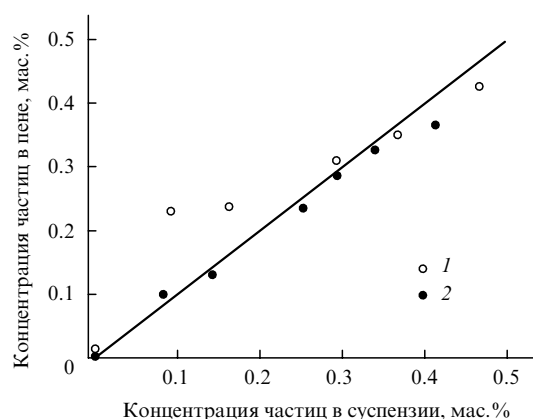


Рис. 6. Концентрация стеклянных микросфер, включенных в синтаксическую пену, в зависимости от начальной концентрации частиц в смолах HDDA (1) и SI30 (2).

Прямая линия представляет идеальный случай, когда содержание включенных в пену микросфер равно их концентрации в суспензии.

высоком содержании стеклянных частиц в суспензии (выше 40 об.%), количество включенных в пену частиц растет линейно с увеличением их концентрации в растворе (экспериментальные результаты почти в точности коррелируют с идеальной зависимостью). В этом случае увеличение содержания частиц в композите за счет отстаивания незначительно. Опыты по отстаиванию таких суспензий не выявили заметного расслоения; скорость отстаивания была незначительной (см. рис. 4,б).

На рис. 7,а приведены спектры пропускания синтаксических пен стеклянных микросфер/SI30. Пены начинают пропускать свет при длинах волн более 300 нм, с увеличением длины волны пропускание увеличивается. При длинах волн 400–500 нм (в зависимости от концентрации частиц в суспензии) кривые, описывающие зависимость пропускания от длины волны, выходят на плато. На рис. 7,б приведены зависимости пропускания от объемной концентрации частиц, полученные при облучении синтаксических пен на основе эпоксидной и акрилатной смол светом с длиной волны 800 нм. В случае эпоксидных пен наблюдается линейный спад пропускания с увеличением концентрации частиц. Пропускание света акрилатными пенами при малых концентрациях частиц (ниже 40 об.%) не зависит от концентрации частиц и значительно ниже, чем пропускание света эпоксидными пенами. При высоких объемных содержаниях частиц (выше 40 об.%) в пене наблюдается уменьшение пропускания с увеличением концентрации частиц; при таких концентрациях для обеих пен наблюдаются близкие значения пропускания.

Правильность трехмерной модели проверяли, сравнивая расчетные и экспериментальные значения пропускания. Пересчет данных по содержанию частиц в пене в данные по светопропусканию осуществляли по процедуре, описанной выше, с использованием уравнения (7). Данные по содержанию частиц в пене брали из рис. 6. На рис. 7,с приведены экспериментальные и рассчитанные по уравнению (7) величины пропускания для эпоксидных синтаксических пен. Видно, что предложенная модель хорошо согласуется с экспериментом. Отсюда следует, что потери света в композитах обусловлены рассеянием света на стеклянных частицах.

Далее эту модель использовали для расчета распределения частиц в объеме эпоксидной и акрилатной синтаксических пен. Для этого измеряли пропускание света в различных точках (на высотах 2, 10 и 18 мм) одного образца и определяли содержание частиц на этих высотах (рис. 8). Полученные данные хорошо согласуются с результатами измерения стабильности суспензии, приведенными на рис. 4.

Видно, что в случае синтаксических пен на основе SI30 содержание частиц в матрице равномерное и не зависит от высоты слоя, т.е. во время процесса изготовления количество включенных частиц при переходе от слоя к слою не меняется, что указывает на отсутствие эффекта отстаивания частиц. Небольшие отклонения в распределении частиц, составляющие около 3–4%, меньше ошибки измерений.

В синтаксических пенах, полученных на основе смолы HDDA с концентрацией частиц меньше 40 об.%, распределение частиц значительно шире и зависит от высоты слоя. Разброс в концентрациях включенных частиц составляет от 20 до 40 об.% и зависит от длительности процедуры изготовления образца. Как и ожидалось, содержание частиц в образце растет со временем его изготовления, так как на границе воздух/жидкая фаза концентрация частиц превышает их концентрацию в объеме, т.е. чем больше номер слоя, тем больше в нем концентрация частиц. Это неудиви-

тельно, учитывая быстрое отстаивание частиц в суспензии HDDA. Содержание частиц в такой пене невозможно регулировать. Напротив, при высоких концентрациях частиц (выше 40 об.%) в суспензии HDDA отстаивания не проис-

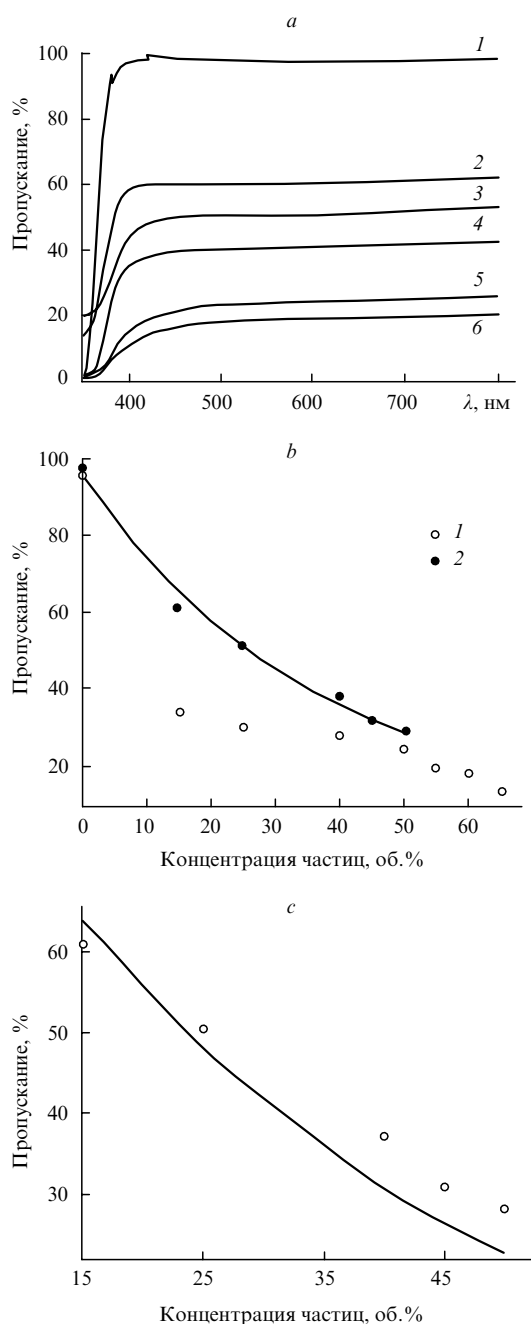


Рис. 7. Пропускание света синтаксическими пенами. а — спектры пропускания света синтаксическими пенами, полученными из суспензий стеклянных микросфер в SI30, в зависимости от концентрации микросфер (в об.%): 0 (1), 15 (2), 25 (3), 40 (4), 45 (5), 50 (6); б — зависимости пропускания света акрилатной (1) и эпоксидной (2) синтаксическими пенами при длине волны 800 нм от объемной доли частиц в суспензиях; в — экспериментальные (точки) и рассчитанные по уравнению (7) (сплошная линия) значения пропускания света синтаксическими пенами, изготовленными из суспензий стеклянных микросфер в смоле SI30 при длине волны 800 нм (при расчете использовали концентрации включенных в пену частиц, найденные из рис. 6).

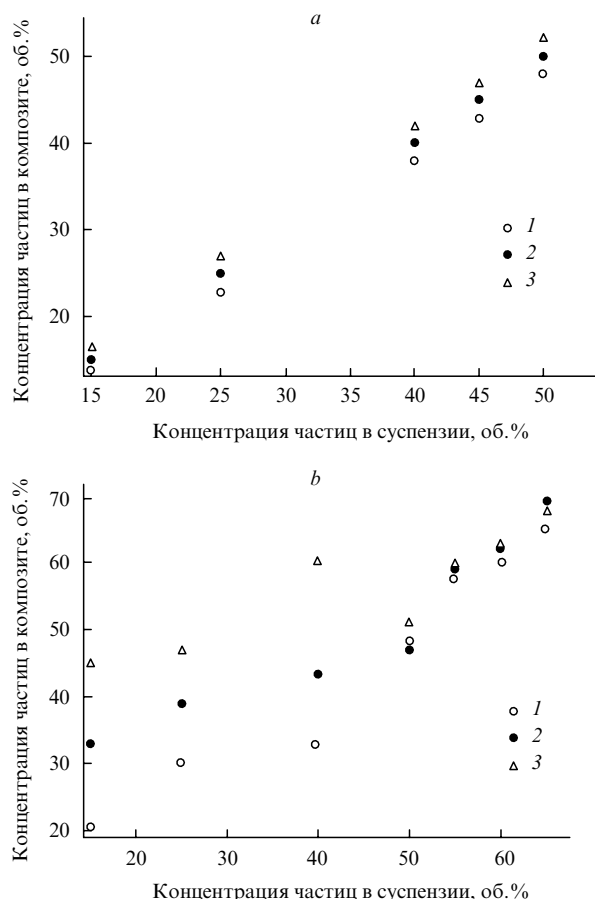


Рис. 8. Объемное распределение стеклянных микросфер в матрице смолы в зависимости от концентрации частиц в суспензии для синтаксических пен на основе смол SI30 (a) и HDDA (b). Концентрацию частиц в композите измеряли на высоте 2 (1), 10 (2) и 18 мм (3), что соответствует времени изготовления 2, 15 и 30 мин.

ходит, в результате частицы равномерно распределяются по образцу и их содержание не меняется с высотой слоя. Отметим, что среднее значение концентрации частиц в образце, измеренное в разных положениях (см. рис. 8), совпадает со значением, определенным с помощью термогравиметрического анализа (см. рис. 6). Хорошее согласие этих данных также можно считать подтверждением правильности методики анализа, и в особенности, экспериментов по пропусканию, известных своей сложностью.

2. Исследование свойств синтаксических пен

Плотность образцов из синтаксической пены измеряли при комнатной температуре с помощью гелиевого пикнометра Accurys 1330 (производитель — фирма «Micromeritics Instrument Corp. Norcross»). Значения плотности получали, измеряя массу и объем не менее чем пяти образцов композита каждого типа. На рис. 9 приведена экспериментальная зависимость кажущейся плотности синтаксических пен от объемной доли микросфер в суспензии. Плотности чистых затвердевших полимеров составляли соответственно 1.162 (HDDA) и 1.150 г·см⁻³ (SI30). Для эпоксидных синтаксических пен кажущаяся плотность снижается с увеличением

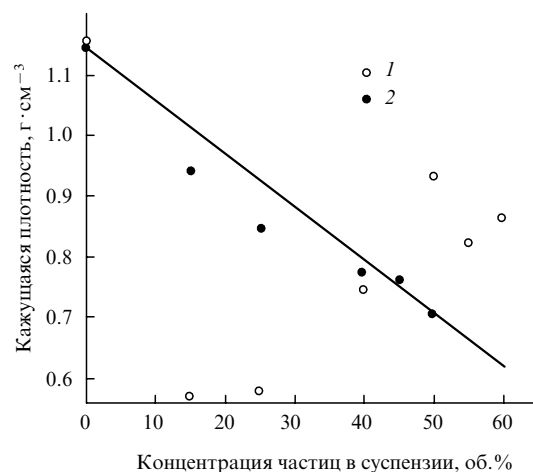


Рис. 9. Зависимости кажущейся плотности синтаксических пен, полученных из суспензий стеклянных микросфер в смолах HDDA (1) и SI30 (2), от концентрации частиц в суспензии. Прямая линия соответствует теоретической плотности, рассчитанной по уравнению (8).

объемной доли микросфер. Это хорошо согласуется с литературными данными.⁸ В случае акрилатных пен с объемным содержанием частиц 15 и 25 об.% наблюдается значительное уменьшение плотности. Такое снижение нельзя отнести к ошибке эксперимента. При более высоких содержаниях стеклянных микросфер в акрилатных пенах наблюдается увеличение их кажущейся плотности.

Если предположить, что синтаксическая пена содержит только полые стеклянные микросферы и смолу (двухфазная синтаксическая пена), можно рассчитать теоретическую плотность по правилу простой смеси

$$\rho_c = V_p \rho_p + V_m \rho_m, \quad (8)$$

где V — объем, ρ — плотность (нижний индекс p относится к полым стеклянным микросферам, индекс m — к смоле, а индекс c — к композиту). На рис. 9 приведены рассчитанные и экспериментальные зависимости плотности синтаксических пен от объемного содержания частиц. В случае эпоксидных синтаксических пен расчетные и экспериментальные кривые имеют одинаковый вид. Теоретические значения плотности немного больше соответствующих экспериментальных. Расхождение вызвано присутствием избыточных пустот, распределенных между связующим (матрицей) и микросферами, т.е. фактически мы имеем дело с трехфазными синтаксическими пенами, построенными из полых стеклянных микросфер, смолы и пустот, которые выступают в качестве третьей фазы.^{45, 46} Доля пустот в составе синтаксической пены была оценена по разности теоретической и экспериментальной плотностей. Концентрация пустот связана с пористостью соотношением

$$\phi = \frac{V_v}{V_t},$$

где V_v — объем пустот, V_t — суммарный объем синтаксической пены (табл. 1). Объем пустот в среднем составляет от 8 до 13% для синтаксических пен из SI30 и от 15 до 40% для пен из HDDA. Наибольшей пористостью характеризуются синтаксические пены с содержанием наполнителя 15–40 об.%.

Таблица 1. Состав синтаксических пен.

Содержание микро- сфер в суспензии, об. %	Содержание пустот в синтаксической пене (в об. %)	
	SI30	HDDA
15	9	40
25	13	35
40	13	20
50	10	—
55	—	—
60	—	—
65	—	—

Это обусловлено захватом воздуха в процессе отстаивания суспензий. При более высоких содержаниях частиц в суспензии пустоты в образцах отсутствуют (если не происходит отстаивания частиц, то не будет и воздуха в образцах).

На рис. 10 приведены зависимости угла смачивания поверхности синтаксических пен водой от содержания частиц в суспензии. Углы смачивания полимеров, полученных из чистых смол HDDA и SI30 без наполнителя, равны 67° и 72° соответственно, т.е. эти полимеры имеют гидрофобную природу. Углы смачивания поверхности эпоксидных синтаксических пен незначительно уменьшаются с ростом содержания частиц, в то время как углы смачивания синтаксических пен из HDDA уменьшаются до 10° , что явилось неожиданностью. Этот факт может быть обусловлен скоплением стеклянных частиц у поверхности вследствие отстаивания, и/или, что более вероятно, он может быть связан с более высокой пористостью образцов, полученных из акрилатных суспензий. Свободная энергия поверхности синтаксических пен слабо зависит от содержания в них гидрофильных микросфер.

Для изучения прочности образцов (деформации), образующихся при фотохимической полимеризации суспензий стеклянных микросфер в смолах SI30 и HDDA, были изготовлены квадратные пластинки размером $10 \times 10 \times 0.45$ мм с круглым отверстием в центре диаметром 3.5 мм. Прочность образцов оценивали по деформации этого отверстия, которую можно выразить как отношение диаметров, измеренных в направлении высоты (D_h) и длины (D_l) пластинки. Отноше-

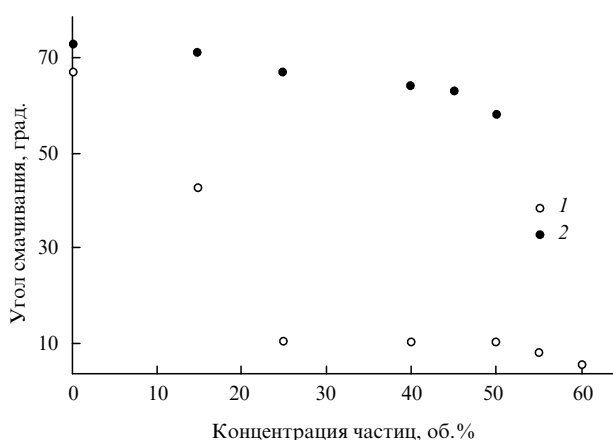


Рис. 10. Зависимость угла смачивания каплей воды поверхности акрилатной (1) и эпоксидной (2) синтаксических пен от концентрации частиц в суспензии.

ние D_h/D_l отражает продольную и поперечную усадку образцов при фотополимеризации. Полученные результаты приведены на рис. 11.

В случае идеальной формы отверстия (в отсутствие деформации) $D_h/D_l = 1$ (в пределах точности измерений это значение могло колебаться от 0.9 до 1.1, что изображено на рис. 11 штриховыми линиями). Видно, что на деформацию образца сильно влияет природа смолы. В случае образцов, изготовленных из чистой смолы SI30 и из суспензий стеклянных микросфер в этой смоле с различным содержанием частиц, все экспериментальные результаты оказались в пределах точности измерения, т.е. деформация полимеров, образующихся при фотохимической полимеризации, крайне незначительна. Это связано с тем, что при катионной фотополимеризации из мономера SI30 получается поперечно-сшитый полимер, обладающий структурой трехмерной сетки, что ограничивает подвижность сегментов полимерной цепи и стеклянных частиц. Такие полимеры обладают крайне низкой объемной усадкой, и изготовленные из них образцы хорошо сохраняют свою форму.⁴⁷

Напротив, образцы, изготовленные из синтаксических пен на основе смолы HDDA с содержанием полых стеклянных микросфер < 40 об. %, подвержены сильной деформации. При фотополимеризации чистой смолы HDDA наблюдалась сильная деформация в направлении длины образца (продольная усадка). Присутствие стеклянных микросфер изменяет направление деформации, в этом случае наблюдается поперечная усадка. Значительная объемная усадка полимера связана с линейным строением макромолекул, образующихся при фотополимеризации мономера HDDA, и с низкой плотностью сшивок.⁴⁸ Когда содержание стеклянных микросфер в композите достаточно высоко (при 45–60 об. %), деформация не наблюдается. Стеклянные микросферы замещают некоторую часть объема, изначально занятого частично запolyмеризованным или незаpolyмеризованным мономером. Снижение доли частично запolyме-

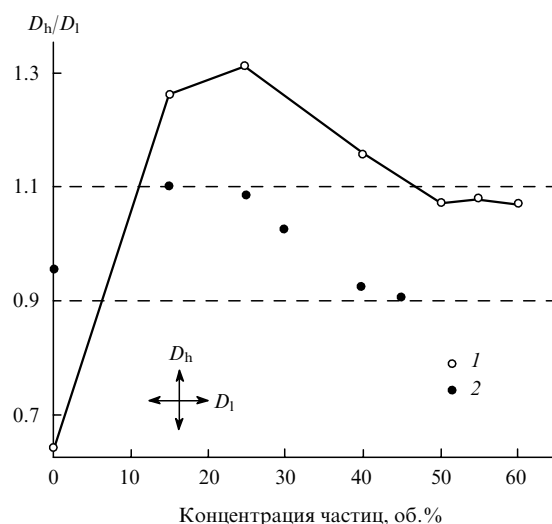


Рис. 11. Стабильность образцов, изготовленных из синтаксических пен на основе смол HDDA (1) и SI30 (2), в зависимости от концентрации частиц в суспензии.

Деформацию определяли как отношение диаметров отверстия в направлении высоты (D_h) и в направлении длины (D_l). Две штриховые линии ограничивают диапазон значений D_h/D_l , для которого принималось, что деформация отсутствует.

ризованного или незаполимеризованного мономера приводит к снижению напряжения усадки, поскольку подвижность сегментов полимера ограничивается частицами.

VI. Заключение

Впервые рассмотрен процесс изготовления методом стереолитографии образцов из синтаксических пен, содержащих в качестве наполнителя полые стеклянные микросферы, а в качестве связующего эпоксидную или акрилатную смолу. Показано, что выбор смолы для изготовления трехмерных образцов должен определяться объемным содержанием частиц. При содержании стеклянных микросфер до 45 об.% более подходящей является эпоксидная смола. Синтаксические пены на ее основе характеризуются хорошим распределением частиц по объему матрицы, отсутствием деформаций, низкими поверхностным натяжением и пористостью. Эти свойства коррелируют с высокой стабильностью суспензий, обусловленной высокой вязкостью смолы. Суспензии с более высоким содержанием частиц непригодны для стереолитографического изготовления изделий из-за их высокой вязкости. При объемной концентрации частиц от 40 до 65 об.% более подходящей для стереолитографии будет менее вязкая акрилатная смола. Суспензии частиц на ее основе сохраняют стабильность благодаря стерическому отталкиванию частиц, что затрудняет отстаивание (расслоение). Синтаксические пены на основе акрилатной смолы с высоким содержанием полых стеклянных микросфер характеризуются равномерным пространственным распределением частиц в матрице, отсутствием деформаций, крайне низким поверхностным натяжением и низкой пористостью. Изготовить синтаксические пены на основе смолы HDDA при объемном содержании частиц менее 45% не удастся.

Для лучшего понимания процесса изготовления синтаксических пен методом стереолитографии необходимо иметь данные о реологическом поведении и фотополимеризационных свойствах суспензий полых стеклянных микросфер в смоле. Вязкость и реологическое поведение суспензий указывают на то, какие условия необходимы для удовлетворительного нанесения свежего слоя и какое время требуется для его отверждения. Например, образцы из синтаксических пен стеклянные микросферы/HDDA с низким содержанием микросфер были изготовлены без применения скребка, поскольку такие суспензии загустевают при сдвиге, что затрудняет разравнивание наносимого свежего слоя смолы под действием скребка.

Знание фотополимеризационных свойств суспензий необходимо для правильного выбора параметров проведения процесса УФ-отверждения, который должен характеризоваться достаточными глубиной отверждения и разрешением. Нам удалось правильно подобрать состав суспензии и параметры проведения процесса стереолитографии и достичь приемлемого времени изготовления изделий без удорожания процесса.

Литература

1. K.Ashida. *Handbook of Plastic Foams: Types, Properties, Manufacture and Applications*. Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1995
2. A.Barthelemy, A.R.Bunsell. In *The Proceedings of the Conference of Development in Science and Technology of Composite Materials*. Bordeaux, 1985. P. 349
3. F.A.Shutov. *Adv. Polym. Sci.*, **73–74**, 63 (1986)
4. L.Watkins, E.Hershey. *World Pipelines*, **4**, 49 (2004)
5. R.C.Mildner, K.F.Nacke, E.W.Veazey, P.C.Woodland. *Modern Plastics*, **47**, 98 (1970)
6. M.M.Ashton-Patton, M.M.Hall, J.E.Shelby. *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 615 (2006)
7. A.Corigliano, E.Rizzi, E.Papa. *Compos. Sci. Technol.*, **60**, 2169 (2000)
8. J.R.M.d'Almeida. *Compos. Sci. Technol.*, **59**, 2087 (1999)
9. P.F.Jacobs. *Rapid Prototyping and Manufacturing: Fundamentals of Stereolithography*. Society of Manufacturing Engineers Publishers, Dearborn, 1992
10. P.Schaeffer, A.Bertsch, S.Corbel, J.-Y.Jézéquel, J.C.André. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **107**, 283 (1997)
11. A.Y.C.Nee, J.Y.H.Fuh, T.Miyazawa. *J. Mater. Process. Technol.*, **113**, 262 (2001)
12. S.Zissi, A.Bertsch, J.-Y.Jézéquel, S.Corbel, D.J.Loungnot, J.C.André. *Microsyst. Technol.*, **2**, 97 (1996)
13. Пат. 8411241 Франция (1984)
14. J.C.André, S.Corbel. *Stéréolithographie Laser*. Polytechnica, Paris, 1994
15. C.Hinczewski, S.Corbel, T.Chartier. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 583 (1998)
16. C.Provin, S.Monneret. *IEEE Trans. Electron. Pack. Manufacturing*, **25**, 59 (2002)
17. S.Monneret, C.Provin, H.Le Gall, S.Corbel. *Microsyst. Technol.*, **8**, 368 (2002)
18. X.Zhang, X.N.Jiang, C.Sun. *Sens. Actuators A, Phys.*, **77**, 149 (1999)
19. O.Dufaud, H.Le Gall, S.Corbel. *Trans. IChemE, A: Chem. Eng. Res. Des.*, **83**, 133 (2005)
20. C.E.Corcione, A.Greco, F.Montagna, A.Licciulli, A.Maffezzoli. *J. Mater. Sci.*, **40**, 4899 (2005)
21. T.Chartier, C.Chaput, F.Doreau, M.Loiseau. *J. Mater. Sci.*, **37**, 3141 (2002)
22. M.L.Griffith, J.W.Halloran. *Manuf. Sci. Eng.*, **2**, 529 (1994)
23. A.Mauzon, O.Dufaud, H.Le Gall, S.Corbel. In *The Xth Assises Européennes de Prototypage Rapide*. Paris, 2004
24. J.W.Lee, I.H.Lee, D.W.Cho. *Microelectron. Eng.*, **83**, 1253 (2006)
25. T.Chartier, C.Hinczewski, S.Corbel. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 67 (1999)
26. P.Calvert, R.Crockett. *Chem. Mater.*, **9**, 650 (1997)
27. C.Sun, N.Fang, D.M.Wu, X.Zhang. *Sens. Actuators, A*, **121**, 113 (2005)
28. S.Maruo, S.Kawata. *J. Microelectromech. Syst.*, **7**, 411 (1998)
29. T.Chartier, M.Ferrato, J.F.Baumard, G.Coudamy. *Acta Ceram.*, **6**, 17 (1994)
30. M.L.Griffith, J.W.Halloran. *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2601 (1996)
31. Пат. 2790418-A1 Франция (1999)
32. C.Sun, X.Zhang. *J. Appl. Phys.*, **92**, 4796 (2002)
33. O.Dufaud, P.Marchal, S.Corbel. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 2081 (2002)
34. M.Furman, S.Corbel, H.Le Gall, O.Zahraa, M.Bouchy. *Chem. Eng. Sci.*, **62**, 5312 (2007)
35. M.Furman, S.Corbel, H.Le Gall, O.Zahraa M.Bouchy. In *Virtual Modelling and Rapid Manufacturing (Proc. 2nd Intern. Conf. on Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping, Leiria, Portugal)*. (Ed. P.J.da Silva Bartolo). Taylor and Francis, Leyden, 2005. P. 589
36. C.Hinczewski, S.Corbel, T.Chartier. *Rapid Prototyp. J.*, **4**, 104 (1998)
37. R.K.Kupka, F.Bouamrane, C.Cremers, S.Megtert. *Appl. Surf. Sci.*, **164**, 97 (2000)
38. Y.Kagawa, H.Iba, M.Tanaka, H.Sato, T.Chang. *Acta Mater.*, **46**, 265 (1998)
39. V.Matthieu. Doctoral Thesis in Chemical Engineering. University of Nancy, Nancy, 2002

40. S.A.K.Jeelani, G.Benoist, K.S.Joshi, R.Gunde, D.Kellenberger, E.J.Windhab. *Colloids Surf., A*, **263**, 379 (2005)
41. P.B.Laxton, J.C.Berg. *J. Colloid Interface Sci.*, **285**, 152 (2005)
42. W.Xu, A.D.Nikolov, D.T.Wasan. *J. Colloid Interface Sci.*, **197**, 160 (1998)
43. D.M.E.Thies-Weesie, A.P.Philipse, H.N.W.Lekkerkerker. *J. Colloid Interface Sci.*, **177**, 427 (1996)
44. A.D.Watson, G.C.Barker, M.M.Robins. *J. Colloid Interface Sci.*, **286**, 176 (2005)
45. S.Sankaran, K.R.Sekhar, G.Raju, M.N.J.Kumar. *J. Mater Sci.*, **41**, 4041 (2006)
46. S.J.Park, F.L.Jin, C.Lee. *Mater. Sci. Eng. A*, **402**, 335 (2005)
47. O.Dufaud, S.Corbel. *Chem. Eng. J.*, **92**, 55 (2003)
48. J.Kindernay, A.Blašková, J.Rudá, V.Jančovičová, Z.Jakubíková. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **151**, 229 (2002)

STEREOLITHOGRAPHY FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF SYNTACTIC FOAMS CONTAINING HOLLOW GLASS MICROSPHERES

T.Roques-Carmes, Ph.Marchal, A.Gigante, S.Corbel

Nancy-Université 1

Département de Chimie Physique des Réactions (UMR 7630 CNRS-INPL)

Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes

1, Rue Grandville, BP 20451, 54001 Nancy Cedex, France, Fax +33(0383)37–8120

This review presents the stereolithography fabrication of epoxy and acrylate syntactic foams based on hollow glass microspheres. Physicochemical analysis has been performed on the fabricated 3D syntactic foam components at different amount of microspheres. The surface free energies, light transmittance, density of the syntactic foams were investigated. Criteria for the choice of a polymeric binder are discussed.

Bibliography — 48 references.

Received 1st September 2008

Свидетельство о регистрации № 0110235 от 08.02.93 в Министерстве печати и информации Российской Федерации.
Учредители: Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН

Номер набран и сверстан с использованием системы **Advent 3B2 Total Publishing System** на оборудовании, поставленном фирмой «Turpion Ltd».

Подписано к печати с оригинал-макета 10.04.09. Формат 60 × 90 1/8. Печать офсетная.
Усл. п. л. 14.0. Уч.-изд. л. 14.5. Тираж 500 экз. Заказ 589.

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленных диапозитивов в ППП «Типография «Наука»
121099 Москва, Шубинский пер., 6.
