



ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ

В.Ф.Бурдуковский, burdvit@mail.ru;
Б.Ч.Холхоев, И.А.Фарион,
Байкальский институт природопользования
Сибирского отделения Российской академии наук,
Улан-Удэ;
П.С.Тимашев, Г.И.Пудовкина,
Институт лазерных и информационных техноло-
гий, РАН, Троицк, Москва,
timashev.peter@gmail.com

Представленная работа посвящена созданию новых фотопolyмерных композиций, которые в процессе структурирования под действием лазерного импульсного излучения способны образовывать трехмерные сетчатые структуры с повышенной термо-, тепло- и химической стойкостью. На основе полученных полимеров и олигомеров был сформирован ряд фоточувствительных систем, которые использовались для формирования трехмерных структур методами стереолитографии. Предложенные синтетические подходы к получению термостойких олигомеров методами лазерных аддитивных технологий позволяют в дальнейшем использовать их для создания изделий сложной формы, применяемых в критических областях промышленности.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время аддитивные технологии привлекают все большее внимание исследователей по всему миру. Это видно из экспоненциального роста числа научных публикаций в указанной области. Согласно базе данных "Scopus", за последние пять лет опубликовано около 8000 статей, посвященных этому направлению исследований. Активно разрабатываются новые технологии и материалы для всех видов 3D-печати (селективное лазерное спекание, электронно-лучевая плавка, лазерная стереолитография, экструзионная печать и др.). Технологии лазерной стереолитографии также находятся в стадии активного развития, при этом наибольший инте-

HETERO-CHAIN THERMALLY STABLE POLYMERS FOR LASER STEREOLITHOGRAPHY

V.F.Burdukovsky, burditt@mail.ru;
B.Ch.Kholkhoev, I.A.Farion
Baikal Institute of Nature Management, Siberian
Branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude;
P.S.Timashev, G.I.Pudovkina,
Institute of Laser and Information Technologies of
the Russian Academy of Sciences, Troitsk, Moscow,
timashev.peter@gmail.com

The presented work aims to address the development of new photopolymer compositions, which could form three-dimensional network structure under the action of laser radiation with high thermal, heat and chemical resistance. Based on synthesized polymers and oligomers a number of photosensitive systems were obtained. These systems were then used for preparing of three-dimensional structures by laser stereolithography. The proposed synthetic approaches to the preparation of heat-resistant oligomers allow their further use for fabrication complex products, which could be used in critical areas of industry, by methods of laser additive technology.

INTRODUCTION

At the present time the additive technologies are attracting increasing attention of researchers around the world. It is evident from the exponential growth in the number of scientific publications in this field. According to the "Scopus®" database about 8000 articles devoted to this area of research were published over the past 5 years. New technologies and materials for all types of 3D-printing are actively developing (selective laser sintering, electron beam melting, laser stereolithography, extrusion-type printing etc.). The laser stereolithography technologies are also in the active development stage, moreover, the formation of the polymeric three-dimensional (3D) scaffolds for tissue engineering [1] are of the greatest interest.

Despite the attractiveness of this approach for production of the polymeric parts and units of



рес представляет формирование полимерных трехмерных (3D) скаффолдов для тканевой инженерии [1].

Несмотря на всю привлекательность такого подхода для создания полимерных деталей и узлов конструкционного назначения, в настоящее время применение лазерной стереолитографии ограничивается лишь созданием прототипов и макетов различных изделий и сборок [2]. Получение готовых структур на основе полимеров с заданной архитектоникой за счет реализации схемы "мономер – готовое изделие" является одним из стратегических направлений современного материаловедения. Наблюдающийся в последнее время повышенный интерес к указанным полимерам связан также с возникшими проблемами новых технологий, испытывающих потребность в материалах, сочетающих повышенную тепло – и термостойкость с заданными оптическими, электрофизическими и другими свойствами.

Известно, что большинство высокомолекулярных соединений полимеризационного типа, используемых в лазерной стереолитографии, как правило, не обладают необходимой тепло – и термостойкостью, что значительно сужает область их практического применения при повышенных температурах. Одним из подходов к решению указанных проблем является радикальная или ионная полимеризация различных мономеров, содержащих растворенные в них полигетероарилены [3–6]. При этом образуются привитые сополимеры, по свойствам значительно отличающиеся от соответствующих гомополимеров и их механических смесей. Однако в ряде случаев температура стеклования и термостойкость получаемых сополимеров изменяется не столь значительно, а иногда и приводит к снижению этих характеристик [7]. Получение трехмерных сшитых структур при радикальной полимеризации с участием дифункциональных мономеров [8, 9] позволяет добиться значительного улучшения термических и механических свойств полимерных систем. В связи с вышеизложенным, развитие новых подходов к созданию неизвестных ранее термостойких высокопрочных трехмерных структур с заданными свойствами и простыми в переработке является одним из наиболее важных аспектов современной науки.

Для решения описанных проблем осуществлен дизайн фотореактивных гетероцепных олигомеров, полимеров, оксида графена с концевыми или боковыми ненасыщенными группами,

at the present time application of laser stereolithography is limited only by manufacturing the prototypes and models of different devices and assemblies [2]. Production of the finished structures based on the polymers with a given architectonic through the implementation of the "monomer – finished product" scheme is one of the strategic directions of modern material science. The recent increased interest in the given polymers is also connected with the problems encountered of new technologies, experiencing the need for materials that combine improved heat and thermal resistance with the predetermined optical, electrophysical and other properties.

It is known that most of the high-molecular weight compounds of polymerization type used in the laser stereolithography do not typically have the required thermal and heat resistance that significantly reduces the scope of their practical application at elevated temperatures. One approach to solving these problems is a radical or ionic (co) polymerization of different monomers containing the dissolved polyheteroarylenes [3–6]. In this case, the graft copolymers are produced that have significantly different properties comparing with the corresponding homopolymers and their mechanical mixtures. However, in some cases the glass transition temperature and heat resistance of obtained copolymers do not vary very significantly, and sometimes it leads to the reduction of these characteristics [7]. Production of three-dimensional cross-linked structures during the radical polymerization with difunctional monomers [8, 9] allows to achieve a considerable improvement of thermal and mechanical properties of the polymeric systems. In connection with the above matter, the development of new approaches to the production of previously unknown heat-resistant high-tension three-dimensional structures with the desired properties that are easy in processing is one of the most important aspects of modern science.

In order to solve the above mentioned problems we have made the design of photoreactive heterochain oligomers, polymers, graphene oxide with the terminal or pendant unsaturated groups that are then used to form the photopolymer compositions with no analogues in the world. These approaches favorably differ from the traditional methods and allow the easy and efficient formation of the 3-D products with high heat resistance based on the designed compositions.

которые в дальнейшем были использованы для формирования не имеющих мировых аналогов фотополимерных композиций. Данные подходы выгодно отличаются от традиционных способов и позволяют просто и эффективно формировать объемные изделия с высокой термостойкостью на основе разработанных композиций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез фотополимеризующихся ненасыщенных реагентов

Нами был проведен синтез ароматических гетероцепных олигомеров с концевыми (мет) акриламидными группами на основе различных мономеров. Двухстадийный синтез включает предварительное получение олигомеров с концевыми аминогруппами с последующей их реакцией с (мет) акрилоил хлоридом (рис.1).

На первой стадии получали олигоамиды и олигоимиды с концевыми аминогруппами, которые затем обрабатывали двукратным мольным избытком хлорангидрида акриловой или метакриловой кислоты в среде апротонных дипольных амидных растворителей. Выход продуктов реакций в пересчете на исходные мономеры составлял более 90%.

Существенным недостатком описанных подходов к получению олигомеров с (мет) акриламидными группами является использование гидролитически неустойчивых хлорангидридов (мет) акриловой кислоты. Кроме того, в про-

RESULTS AND ITS DISCUSSION

Synthesis Of Photopolymerisable Unsaturated Reagents

We have performed the synthesis of aromatic hetero-chain oligomers with terminal (meth) acrylamide groups based on various monomers. The two-step synthesis involves preliminary preparation of oligomers with the terminal amino groups and their subsequent reaction with (meth) acryloyl chloride (Fig. 1).

On the first stage we have obtained oligoamides and oligoimides with the terminal amino groups that were then treated with a twofold molar excess of the acid chloride of acrylic or methacrylic acid in the aprotic dipolar amide solvent medium. The yield of the reaction products, in conversion to the initial monomers was more than 90%.

A significant disadvantage of the above approaches to production of oligomers with (meth) acrylamide groups is the use of the hydrolytically unstable acid chlorides of (meth) acrylic acid. Furthermore, during the synthesis the hydrogen chloride is released that may cause corrosion of equipment. In this regard, we have developed a new approach to the synthesis of unsaturated oligomers of this type consisting in reaction of the terminal amino groups of oligomers with acrylic acid in the presence of N, N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) as a condensing agent. We have previously performed the research of the model reaction of two equivalents of acrylic acid with 4,4'-diaminodiphenyloxide

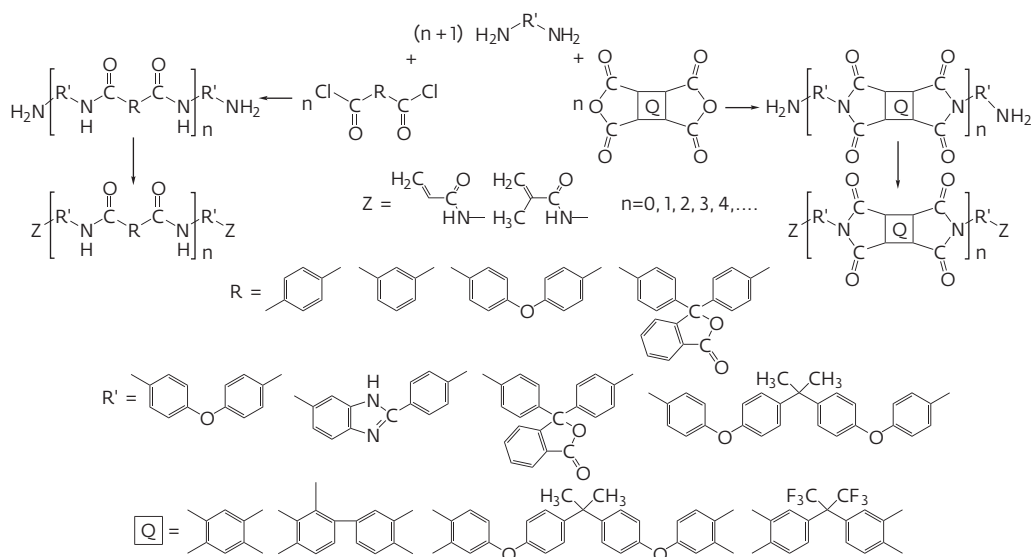


Рис.1. Общая схема получения олигоамидов с (мет)акриламидными концевыми группами
 Fig. 1. General scheme of synthesis of oligoamides with (meth) acrylamide terminal groups

цессе синтеза происходит выделение хлороводорода, который может вызывать коррозию аппаратуры. В этой связи нами разработан новый подход к получению ненасыщенных олигомеров подобного типа, заключающийся во взаимодействии концевых аминогрупп олигомеров с акриловой кислотой в присутствии N, N'-дициклогексилкарбодиимида (ДЦК) в качестве конденсирующего агента. Предварительно проведено исследование модельной реакции двух эквивалентов акриловой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом (ДАДФО). Установлено, что реакция протекает легко при комнатной температуре в среде апротонного диполярного растворителя (например, МП) в присутствии эквивалентного относительно акриловой кислоты количества ДЦК. При этом модельное соединение, то есть модельный диакриламид ДАДФО (ДАА), образуется практически с количественным выходом в течение 30 мин.

Найденный оптимальный режим синтеза модельного соединения (ДАА) позволил реализовать данный процесс для модификации олигоамидов и олигоимидов. В обоих случаях взаимодействие протекало во многом аналогично модельной реакции, а продукты реакции образовывались с выходом более 95%.

Строение синтезированных олигомеров с концевыми (мет) акрилатными группами доказано методом ИК-спектроскопии. Наличие полос поглощения при 1370–1390, 1700–1720 и 1760–1780 cm^{-1} указывает на присутствие имидного цикла, а при 1640–1680 cm^{-1} и 3240–3300 cm^{-1} (C=O и N-H амидов, соответственно) подтверждает образование амидных групп. Данные элементного анализа также свидетельствуют об образовании олигоимидов с концевыми (мет) акриламидными группами.

Полученные олигомеры представляют собой светлые порошкообразные твердые вещества и хорошо растворяются в различных органических растворителях, в том числе в ненасыщенных активных растворителях (N-винилпирролидон, N,N-диметилакриламид), образуя высококонцентрированные (до 50% масс.) растворы. При этом наличие в мономерах мостиковых и кардовых групп способствует лучшей растворимости олигомеров.

Все ненасыщенные олигоамиды и олигоимиды характеризуются достаточно высокой термостойкостью (температура начала потери массы при скорости нагрева 5 град·мин⁻¹ на воздухе составляет 400–450°C).

(DADPO). It has been found that the reaction proceeds readily at room temperature in the aprotic dipolar solvent medium (e.g., NMP) in the presence of the DCC amount equivalent to the acrylic acid. In this case, the model compound, model diacrylamide of DADPO (DAA) is formed almost with the quantitative yield within 30 minutes.

The optimal mode of synthesis of the model compound (DAA) has allowed to implement this process for modification of oligoamides and oligoimides. In both cases, the course of reaction has been rather similar to the model reaction, and the reaction products were formed with the yield of 95%.

The structure of the synthesized oligomers with terminal (meth) acrylate groups is proved by the IR spectroscopy method. The availability of absorption bands at 1370–1390, 1700–1720 and 1760–1780 cm^{-1} indicates the presence of the imide cycle, and at 1640–1680 cm^{-1} and 3240–3300 cm^{-1} (C=O and N-H amides, respectively) confirms the formation of amide groups. The elemental analysis data also indicate the synthesis of oligoimides with the terminal (meth) acrylamide groups.

The resulting oligomers are bright powdered solids that are readily soluble in various organic solvents, including the unsaturated active solvents (N-vinylpyrrolidone, N, N-dimethylacrylamide), forming the high concentrated (up to 50 wt.%) solutions. At the same time the availability of bridge and carder groups in monomers contributes to the better solubility of the oligomers.

All unsaturated oligoamides and oligoimides are characterized by the sufficiently high heat resistance (the weight loss start temperature at a heating rate of 5 degrees·min⁻¹ in the air is 400–450°C).

According to the method described in the article [10], the reaction of 4 moles of hexamethylene-bis-maleimide with 1 mole of 5,5'-bis-benzotriazoloxide in the melt (Fig. 2) has led to synthesis of bis-maleimide oligomer (BBTO).

Then, we have carried out a modification of an aromatic polybenzimidazole with the unsaturated allyl groups. The initial poly (2,2'-m-phenylene)-5,5'-dibenzimidazol (MPBI) was obtained with the high-temperature polycondensation of 3,3'-diaminobenzidine and isophthalic acid in the polyphosphoric acid solution at 200–220°C for 16–24 hours according to the well-known procedure [11]. The grafting of allyl groups was carried out in two steps using NaH as the base and allyl bromide (AB) as an alkylating agent (Fig. 3).

Согласно методу, приведенному в статье [10], взаимодействием четырех молей гексаметилен-бис-малеимида с одним молем 5,5'-бис-бензотриазолоксида в расплаве (рис.2), был синтезирован также бис-малеимидный олигомер (БТО).

Далее, нами осуществлена модификация ароматического полибензимидазола ненасыщенными аллильными группами. Исходный поли(2,2'-м-фенилен)-5,5'-добензимидазол (МПБИ) получали высокотемпературной поликонденсацией 3,3'-диаминобензидина и изофталевой кислоты в растворе полифосфорной кислоты при 200-220°C в течение 16-24 часов по известной методике [11]. Прививку аллильных групп осуществляли в две стадии с использованием NaH в качестве основания и аллилбромида (АБ) в качестве алкилирующего агента (рис.3).

На первой стадии МПБИ, растворенный в МП, обрабатывали 0,5-2 эквивалентами NaH в расчете на одно элементарное звено полимера при 80°C в течение четырех часов. Затем в раствор вносили аллилбромид и проводили синтез в течение 10-24 часов при 80°C. Степень модификации определяли методом ¹H ЯМР-спектроскопии. Результаты экспериментов представлены в табл. 1.

В ¹H ЯМР-спектре АБ-МПБИ-95 присутствуют сигналы при 4,89 (N-CH₂), 5,1 и 6,08 м.д. (-CH=CH₂). В спектре ЯМР ¹³C модифицированных МПБИ присутствует пик при ~47 м.д., соответствующий атомам углерода групп N-CH₂. АБ-МПБИ были также охарактеризованы ИК-спектроскопией. В ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения при ~3080 и ~2910 см⁻¹, подтверждающие наличие CH₂-групп аллильных фрагментов. Данные элементного анализа также подтверждают успешную прививку аллильных групп.

Модифицированные МПБИ, в отличие от исходного полимера, растворимы в хлорированных углеводородах (CH₂Cl₂, CHCl₃). Кроме того, благодаря наличию боковых аллильных групп существенно улучшается растворимость полимеров в амидных растворителях, что, вероятно, связано с ослаблением межмолекулярных водо-

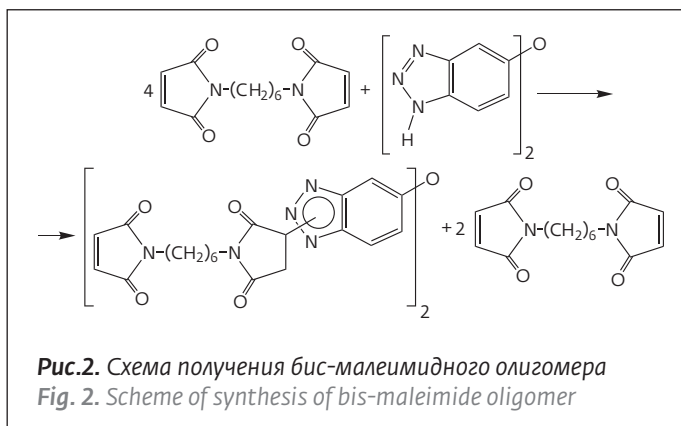


Рис.2. Схема получения бис-малеимидного олигомера
Fig. 2. Scheme of synthesis of bis-maleimide oligomer

On the first stage MPBI dissolved in NMP was treated with 0.5-2 equivalents of NaH per one basic unit of the polymer at 80°C for 4 hours. Then, allyl bromide was added to the solution, and the synthesis was performed for 10-24 hours at 80°C. The degree of modification was determined by ¹H NMR spectroscopy. The experimental results are presented in Table. 1.

The ¹H NMR spectrum of AB-MPBI-95 contains the signals at 4.89 (N-CH₂), 5.1 and 6.08 ppm (-CH=CH₂). The NMR spectrum of ¹³C modified MPBI there is a peak at about 47 ppm corresponding to the carbon atoms of the N-CH₂ groups. AB-MPBI were also characterized by IR spectroscopy. The IR spectra have the absorption bands at ~3080 and ~2910 cm⁻¹,

Таблица 1. Условия синтеза и степень модификации МПБИ аллилбромидом (по данным ¹H ЯМР)

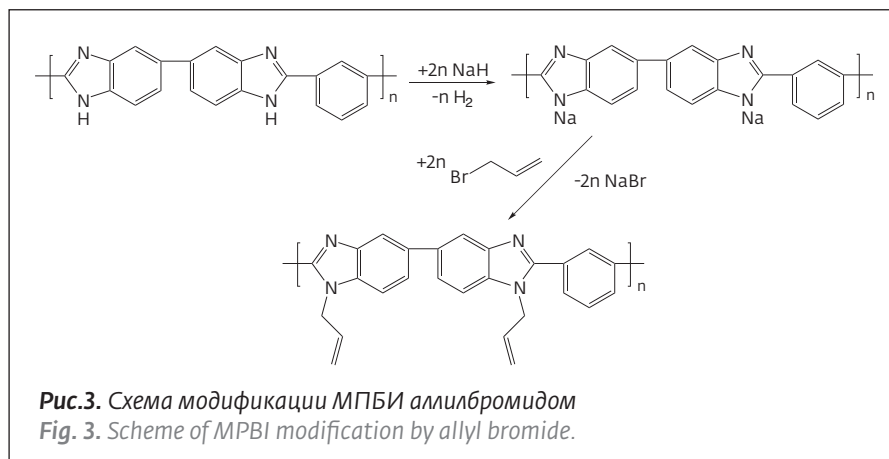
Table 1. The synthesis conditions and degree of MPBI modification by allyl bromide (based on ¹H NMR)

Образец Sample	Мольное соотношение NaH: МПБИ Molar ratio NaH: MPBI	Мольное соотношение АБ: МПБИ Molar ratio AB: MPBI	Продолжительность, ч Duration, hours	Степень модификации, % Modification degree, %
АБ-МПБИ-95 AB-MPBI-95	2	2	24	95
	2	4	24	95
АБ-МПБИ-41 AB-MPBI-41	2	2	10	41
АБ-МПБИ-72 AB-MPBI-72	1,5	2	24	72
	1,5	1,5	24	72
АБ-МПБИ-35 AB-MPBI-35	1	1	10	35
АБ-МПБИ-18 AB-MPBI-18	0,5	0,5	10	18
АБ-МПБИ-72А AB-MPBI-72А	0	2	24	0

родных связей. При этом увеличение степени модификации способствует лучшей растворимости полимеров.

В соответствии с поставленными задачами также реализованы два подхода к модификации полученных материалов путем внедрения функционализированного графена. Первый подход заключается в получении дисперсии малослойного графена в ДМАА. Малослойный графен был предварительно получен расщеплением мультислойного графена (МСГ) ультразвуком в водной среде в присутствии высокомолекулярного стабилизатора. Второй подход основан на использовании аллил-функционализированного оксида графена в качестве мультифункционального сшивающего агента.

Первый подход был реализован в две стадии. На первой стадии МСГ был подвергнут глубокому расщеплению (вплоть до однослойных графеновых листов) в воде под действием ультразвука с использованием поли-N-винилпирролидона



confirming the presence of CH_2 groups of the allyl fragments. The elemental analysis data also confirm the successful grafting of the allyl groups.

The modified MPBI as opposed to the initial polymer are soluble in chlorinated hydrocarbons (CH_2Cl_2 , CHCl_3). Moreover, due to the availability of lateral allyl groups the solubility of polymers in amide solvents is greatly improved, probably due to weakening of the intermolecular hydrogen bonds. In this case, the increase in the modification degree promotes the better solubility of the polymers.

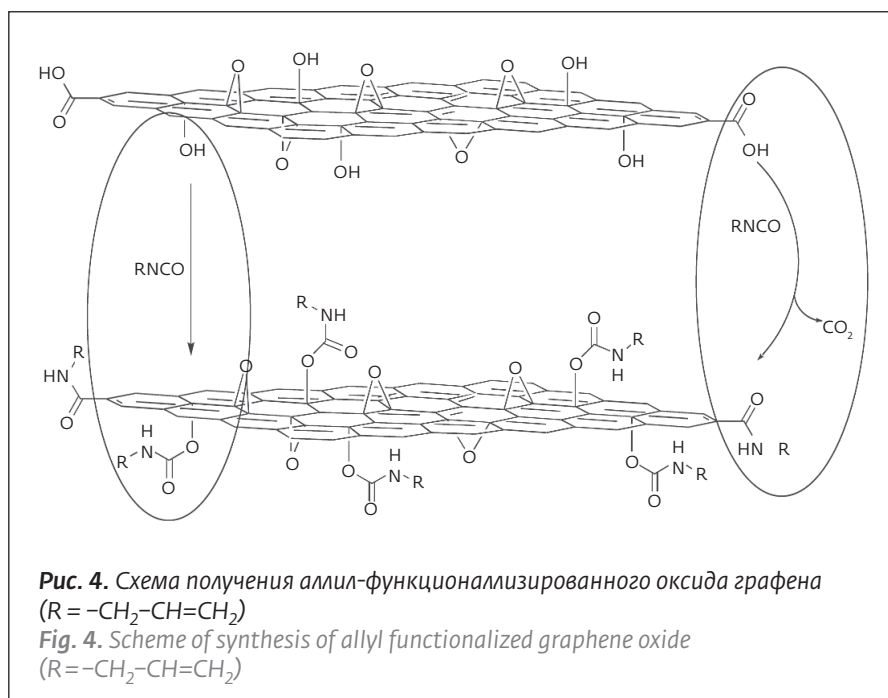
(ПВП) в качестве стабилизатора дисперсии. Полученную однородную дисперсию осушали в вакууме для получения стабилизированного графена, который может быть легко редиспергирован в ДМАА. В дисперсию добавляли АБ-МПБИ-95 и 2% масс. фотоинициатора (Irgacure 2959) и подвергли УФ-облучению (эксилампа, $\lambda=283$ нм, плотность мощности $20 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$). В результате был получен ряд композиционных пленок с различным содержанием графена (0,5-5%). Выявлено, что введение графена способствует повышению прочности пленок на разрыв. Кроме того, композит с содержанием графена 5% обладает высокой удельной электропроводностью ($3\cdot 10^{-2} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$).

Что касается второго подхода, то процесс его реализации включает получение оксида графена (ОГ) (окислением природного графита по модифицированному методу Хаммерса) и его взаимодействие с аллилизотиоцианатом в среде ДМФА. При этом происходит конвертация гидроксильных и карбоксильных групп ОГ в амидные и уретановые (рис.4), что доказано методом ИК-спектроскопии по наличию амидных ($1640\text{--}1680 \text{ см}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$ амидов)) и уретановых ($1735\text{--}1700$ и $1710\text{--}1690 \text{ см}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$ уретанов)) характеристических полос поглощения.

Было показано, что полученный материал легко диспергируется в ДМАА под действием ультразвука с образованием высококонцентрированных (до $10 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$) коллоидных дисперсий. Полученные дисперсии, подобно вышеописанным, могут подвергаться фотосополимеризации с АБ-МПБИ-95 с образованием прочных и эластичных пленочных материалов. Возможности формирования объемных изделий лазерной стереолитографией на основе полученных графен-полимерных композиций в настоящее время изучаются.

Пленочные материалы и 3D-структуры на основе фотополимерных композиций

С использованием лазерных аддитивных технологий были проведены работы по созданию структур на основе фотополимерных композиций



In accordance with the tasks assigned we have implemented two approaches to modification of the materials obtained by introducing the functionalized graphene. The first approach is to obtain the dispersion of oligo-layered graphene in DMAc. The oligo-layered graphene has been previously obtained by breakage of the multilayer graphene (MLG) by ultrasound in an aqueous medium in the presence of the high molecular stabilizer. The second approach is based on the use of the allyl functionalized graphene oxide as a multifunctional crosslinking agent.

The first approach has been implemented in two stages. On the first stage MLG was subjected to deep breakage (up to the monolayer graphene sheets) in water under the action of ultrasound with the use of poly-N-vinylpyrrolidone (PVP) as a dispersion stabilizer. The resulting homogeneous dispersion was vacuum dried to obtain the stable graphene that can be easily redispersed in DMAc. The dispersion was combined with АБ-МПБИ-95 and photoinitiator wt.2% (Irgacure 2959) and subjected to UV irradiation (excilamp, $\lambda = 283 \text{ nm}$, power density $20 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$). As a result we have obtained a series of composite films with different content of graphene (0.5–5%). It was found that the introduction of the graphene helps to increase the burst strength of the films. Moreover, the composite containing 5% of graphene has high specific electrical conductivity ($3 \times 10^{-2} \text{ Sm}\cdot\text{cm}^{-1}$).

As for the second approach, the process of its implementation involves the synthesis of graphene oxide (GO) (by oxidation of natural graphite according



(ФПК). Исследованы композиции на основе поли- (N, N'-м-фенилен) изофталамида (МПА), МПБИ и АБ-МПБИ-95. В качестве сшивающих агентов использовались: бис-малеимидный олигомер (ББТО), модельный диакриламид ДАДФО (указанная ранее аббревиатура ДАА) и диакриламид олигоамида на основе мольного избытка м-фенилендиамина и дихлорангидрида изофталевой кислоты (ДААМПА), а в качестве активного растворителя - N,N-диметилакриламид (ДМАА). Для приготовления ФПК ненасыщенный олигомер растворяли в ДМАА, затем в полученной гомогенной смеси растворяли термостойкий полимер и добавляли 2% масс. фотоинициатора (кетон Михлера или Irgacure 2959). Составы ФПК (табл.2) определялись, пре-

Таблица 2. Составы ФПК на основе термостойких полимеров и олигомеров.
Table 2. The FPC compositions based on the thermally stable polymers and oligomers.

№	Термостойкий полимер, содержание, % масс. Thermally stable polymer, content, % of weight	Олигомерное связующее, содержание, % масс. Oligomeric binder, content, % of weight	Содержание ДМАА, % масс. Content of DMAA, % of weight
1	МПА / МРА 20	ДАА / DAA 10	70
2	МПА / МРА 20	ББТО / ВВТО 10	70
3	МПА / МРА 20	ДААМПА / ДААМПА 10	70
4	МПБИ / МРБИ 10	ББТО / ВВТО 10	80
5	МПБИ / МРБИ 10	ДААМПА / ДААМПА 20	70
6	АБ-МПБИ-95 / АВ-МРБИ-95 20	ББТО / ВВТО 20	60
7	АБ-МПБИ-95 / АВ-МРБИ-95 20	ДАА / DAA 20	60
8	АБ-МПБИ-95 / АВ-МРБИ-95 30	ББТО / ВВТО 20	50
9	АБ-МПБИ-95 / АВ-МРБИ-95 30	ДААМПА / ДААМПА 20	50
10	АБ-МПБИ-95 / АВ-МРБИ-95 40	ДААМПА / ДААМПА 20	40

Таблица 3. Свойства отвержденных ФПК на основе термостойких полимеров

Table 3. Properties of the cured FPC based on the thermally stable polymers

№	Прочность на разрыв, МПа Burst strength, MPa	Удлинение при разрыве, % Breaking extension, %	T _{10%} , °C°
1	54 ± 3,4	52,3 ± 2,2	310
2	61 ± 4,5	43,5 ± 2,8	334
3	65 ± 3,5	48,1 ± 3,2	321
4	77 ± 4,2	33,2 ± 2,1	344
5	83 ± 3,5	28,3 ± 1,8	363
6	108 ± 4,7	19,5 ± 1,2	415
7	99 ± 4,2	11,4 ± 1,2	384
8	113 ± 4,4	4,4 ± 0,7	447
9	125 ± 5,5	4,5 ± 0,6	420
10	136 ± 6,2	3,6 ± 0,6	445

* Температура 10%-ной потери массы в атмосфере аргона при скорости нагрева 5°С·мин⁻¹.

The temperature of 10% weight loss in an argon atmosphere at a heating rate of 5°С·min⁻¹.

to the modified Hummers' method) and its interaction with allyl isocyanate in the DMF medium. Thus, there is a conversion of the hydroxyl and carboxyl groups of GO into the amide and urethane groups (Fig.4), as evidenced by the IR spectroscopy method due to the presence of amide (1640-1680 cm⁻¹ (C=O amides)) and urethane (1735-1700 and 1710-1690 cm⁻¹ (C=O urethanes)) characteristic absorption bands.

It was shown that the material obtained is readily dispersible in DMAc under the action of ultrasound with synthesis of a highly concentrated (up to 10 mg·ml⁻¹) colloidal dispersions. The resulting dispersions, similar to the above mentioned ones, can be subjected to photocopolymerization with АБ-МРБИ-95 with synthesis of the strong and flexible film materials. The potential of production of the 3D products by the laser



жде всего, растворимостью полимеров и олигомеров в активном растворителе. Так, содержание МПА и МПБИ в ФПК не превышало 20 и 10% масс., соответственно. АБ-МПБИ благодаря присутствию боковых аллильных заместителей способен образовывать более концентрированные растворы (до 40%). Содержание ненасыщенных олигомеров варьировалось при этом от 50 до 150% относительно массы полимера.

С целью выявления наиболее перспективных систем для получения объемных изделий методами стереолитографии первоначально были исследованы фотоотвержденные пленочные материалы. Для получения указанных материалов ФПК помещалась между двумя кварцевыми пластинами (расстояние 200 мкм) и подвергалась УФ-отверждению (эксилампа, $\lambda=283$ нм, плотность мощности 20 мВт·см⁻²). Свойства полученных материалов представлены в табл. 3.

Необходимо отметить, что после фотоотверждения пленки теряют способность растворяться в амидных растворителях. Кроме того, на кривых ДСК не наблюдается каких-либо эффектов вплоть до температур начала термодеструкции. Совокупность этих данных позволяет сделать вывод об успешном образовании трехмерных полимерных сеток. В случае композиций с МПА и МПБИ, вероятно, происходит образование полувзаимопроникающих полимерных сеток (полу-ВПС), состоящих из трехмерного и линейного полимеров, химически не связанных, но неразделимых из-за механического переплетения цепей. Однако необходимо отметить, что возможно химическое взаимодействие электронодефицитных С=C-связей активного растворителя или ненасыщенного олигомера с NH-группами МПА или МПБИ с образованием привитых сополимеров. Анализ в фазово-контрастном микроскопе при максимальном увеличении не выявил гетерогенных областей в структуре таких пленок, что может свидетельствовать о хорошем совмещении компонентов.

Механические и термические характеристики материалов изменяются в широких пределах. Несмотря на наличие алифатических фрагментов, материалы обладают достаточно высокой термостойкостью (310–447°C), что может служить дополнительным доказательством образования сшитого 3D-полимера. Как видно из данных табл.3, наилучшими механическими и термическими характеристиками обладают композиты на основе модифицированного полибензимидазола, что, вероятно, обусловлено более высокой

стереолитографии на основе полученных графеново-полимерных композиций, которые в настоящее время изучаются.

Film Materials And 3D Structures Based On The Photopolymeric Compositions

We have worked to produce the structures based on the photopolymer compositions (FPC) using the laser additive technologies. We have studied the compositions based on poly (N, N'-m-phenylene) isophthalamide (MPA), MPBI and AB-MPBI-95. The crosslinking agents were as follows: bis-maleimide oligomer (BBTO), model diacrylamides DAA (previously mentioned abbreviation "DAA") and oligoamide diacrylamide based on the molar excess of m-phenylenediamine and diacyl chloride of the isophthalic acid (DAAMPA), and the active solvent was N, N-dimethylacrylamide (DMAc). In order to prepare FPC the unsaturated oligomer was dissolved in DMAc, then the heat-resistant polymer was dissolved in the resulting homogeneous mixture then combined with wt.2% photoinitiator (the Michler's ketone or Irgacure 2959). The FPC compositions (Table. 2) were determined primarily by the solubility of polymers and oligomers in the active solvent. Thus, the content of MPA and MPBI in the FPC did not exceed wt.20% and 10%, respectively. AB-MPBI due to the availability of the lateral allyl substituents can form the more concentrated solutions (up to 40%). In this case, the content of unsaturated oligomers varied from 50 to 150% in relation to the polymer.

In order to identify the most promising systems to obtain the 3D product by the stereolithography methods, we have initially studied the photocured film materials. In order to obtain these materials the FPC was placed between two quartz plates (with the distance of 200 mm) and subjected to UV-curing (excilamp, $\lambda = 283$ nm, power density 20 мВт·см⁻²). The properties of the obtained material are presented in Table 3.

It should be noted that after photocuring the films lose their ability to be dissolved in the amide solvents. Furthermore, the DSC curves do not show any effects up to the thermal degradation start temperatures. Such data collection leads to the conclusion of the successful formation of three-dimensional polymer grids. In the case of compositions with MPA and MPBI, probably, there is formation of semi-interpenetrating polymer grids (semi-IPGs) composed of the three-dimensional and linear polymers that are not



частотой сшивки благодаря наличию аллильных групп в цепи МПБИ.

В качестве модельных объектов для разработки основ создания трехмерных структур методом лазерной стереолитографии была выбрана система АБ-МПБИ-95-ДААМПА-ДМАА (ФПК-9). Для осуществления процесса лазерноиндуцированного формирования трехмерных структур использовался фотоинициатор - кетон Михлера (4,4'-бис - (диметиламино) бензофенон) совместимый с разработанной ФПК (в количестве 1% масс.). Для тестирования композиции в процессах формирования 3D-структур с использованием лазерных аддитивных технологий был выбран метод двухфотонной полимеризации (2ФП). Выбор именно такого подхода к формированию 3D-структур для тестирования ФПК был обусловлен возможностью контролируемого подбора параметров (скорость перемещения лазера, параметры источника и др.), при которых формируется 3D-структура. Также для тестирования методом 2ФП требуется небольшое количество ФПК (до 1 грамма).

Тестирование осуществлялось на установке 2ФП в ИПЛИТ РАН (Троицк, Москва). В качестве источника лазерного излучения использовалась

chemically related, but inseparable due to the mechanical intertweaving of chains. However, it should be noted that there is possible chemical interaction of electron-deficient C=C-bonds of the active solvent or unsaturated oligomer with the NH-groups of MPA or MPBI leading to synthesis of the grafted copolymers. The analysis conducted by the phase-contrast microscope at maximum magnification did not reveal any heterogeneous areas in the structure of these films that may be indicative of a good combination of components.

The mechanical and thermal characteristics of the materials vary within the wide limits. Despite the availability of aliphatic fragments the materials have rather high heat resistance (310-447°C) that may serve as further evidence of the formation of the crosslinked 3D polymer. As may be inferred from Table 3, the best mechanical and thermal characteristics are given to the composites based on the modified polybenzimidazole that is probably due to the higher frequency of crosslinking due to the presence of allylic group in the MPBI chain.

The АБ-МПБИ-95-ДААМПА-DMAc system (FPC-9) was selected as the model objects for the development of the grounds for synthesis

вторая гармоника иттербиевого фемтосекундного лазера "ТЕМА-1053/100" (ООО "Авеста-Проект", Россия) с длиной волны 525 нм, длительностью импульса 200 фс и частотой 70 МГц, при этом рабочая длина волны двухфотонной полимеризации составляла 262 нм. В состав установки входит генератор второй гармоники ТЕМА ASG-1048-6 с эффективностью более 50% и временным уширением импульса второй гармоники - менее 120 фс; входная поляризация - горизонтальная; выходная поляризация - вертикальная. Частота подачи импульсов контролируется с помощью акустооптического модулятора, выступающего в качестве оптического затвора, способного работать на частотах выше 1 МГц. Акустооптический модулятор смонтирован на подвижном вращающемся столике, что позволяет точно настроить оптическую схему, после него луч идет на зеркало, которое отправляет его наверх к системе регулирования энергии. Для задания мощности лазерного излучения использовалась полуволновая пластинка, установленная на моторизированной поворотной подвижке, в сочетании с поляризационным светоделительным кубом. Поляризация луча меняется путем вращения этой пластины, а светоделительный куб переориентирует часть излучения с другой поляризацией на головку установленного с боковой стороны светоделительного куба измерителя мощности, используемого для постоянного контроля мощности лазерного излучения на образце (измеритель мощности показывает мощность лазерного излучения, которое не направляется на образец). В качестве отработанного элемента 3-мерной структуры был выбран полый цилиндр с высотой 150 мкм, внешним и внутренним диаметром 250 мкм и 150 мкм, соответственно. На основе выбранного элемента создавались повторяющиеся двуслойные структуры (рис.5), при следующих выбранных параметрах: мощность лазера 20 мВт, скорость перемещения образца 10 000 усл. ед. В этих условиях скорость формирования единичной структуры (цилиндра) составляла 38 сек. При увеличении скорости перемещения образца сформированная структура визуализировалась только в оптический микроскоп, при отмывке структуры от непрореагировавшего материала (для этого использовался 99%-ный ДМФА) происходило сильное набухание и расслаивание образца. С другой стороны, повышение мощности лазера сопровождалось процессами горения и деструкции материала.

of the three-dimensional structures by laser stereolithography method. In order to carry out the process of laser-induced formation of three-dimensional structures we have used the photoinitiator - the Michler's ketone (4,4'-bis(dimethylamino) benzophenone) compatible with

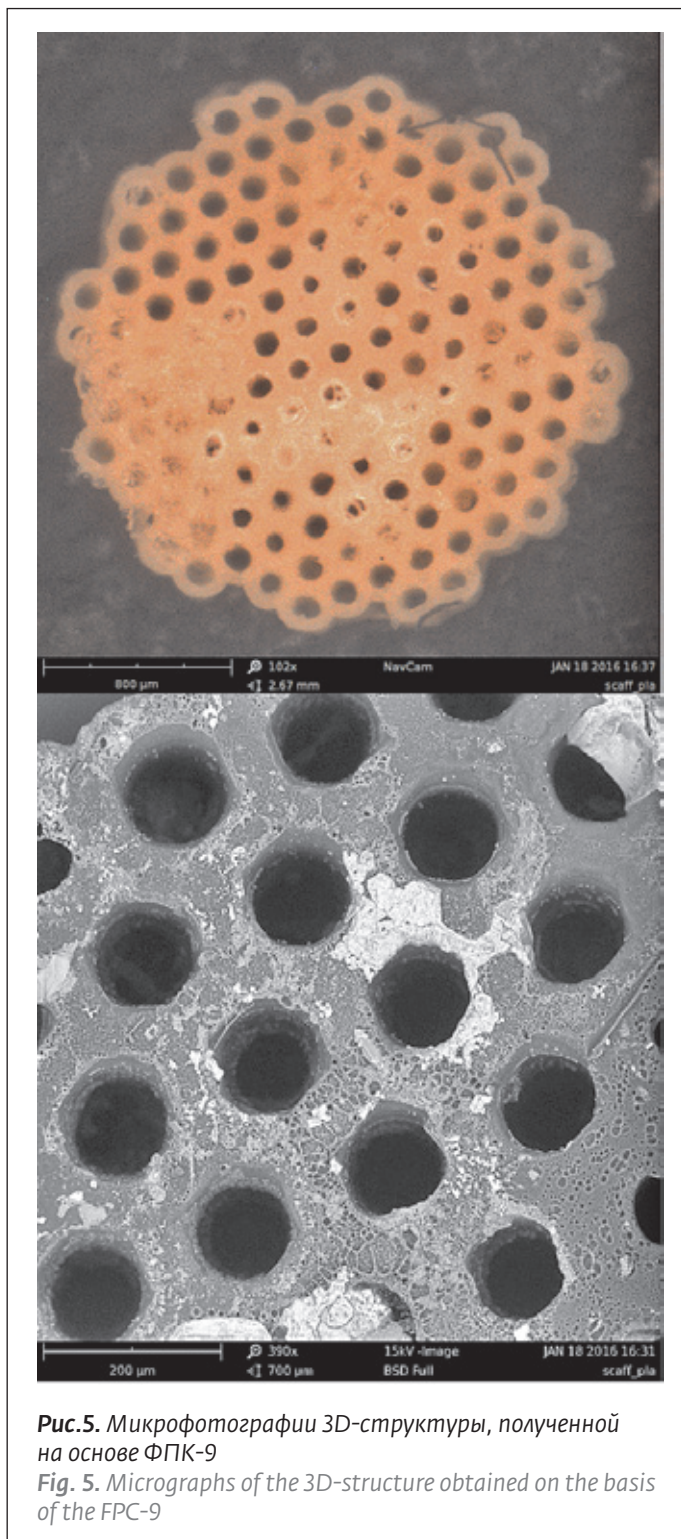


Рис.5. Микрофотографии 3D-структуры, полученной на основе ФПК-9

Fig. 5. Micrographs of the 3D-structure obtained on the basis of the FPC-9





ВЫВОДЫ

Синтезирован ряд фотополимеризующихся олигомеров с концевыми (мет) акриламидными и малеимидными группами. Кроме того, с целью улучшения совместимости с фотополимеризующимися олигомерами и улучшения физико-механических характеристик конечных изделий проведена прививка ненасыщенных аллильных групп на гетероцепной полимер-полибензимидазол и наночастицы оксида графена.

На основе полученных соединений, содержащих реакционноспособные кратные связи, разработана серия новых фотополимерных композиций, способных сшиваться в трехмерную сетку под действием УФ- и высокоинтенсивного импульсного лазерного излучения с получением нерастворимых, тепло- и термостойких продуктов.

С использованием лазерных аддитивных технологий были созданы 3D-структуры на основе синтезированных полимеров и олигомеров. Показано, что полученные изделия обладают высокими физико-механическими показателями как при обычных, так и при повышенных температурах. Все это делает разработанные нами материалы перспективными для изготовления изделий сложной формы, используемых в критических областях промышленности, методами лазерных аддитивных технологий.

Таким образом, можно сделать общий вывод о перспективности формирования трехмерных высокотермостойких структур на основе ненасыщенных олигомеров, модифицированных аллильными группами полибензимидазолов и оксида графена методом лазерной стереолитографии и о несомненном преимуществе такого подхода в сравнении с традиционными.

Работа поддержана грантами Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ) №14-29-10169 офи_м и №16-33-00298 мол_а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Koroleva A., Deiwick A., Nguyen A., Timashev P., Popov V., Bagratashvili V., Chichkov B. Osteogenic differentiation of human mesenchymal stem cells in 3-D Zr-Si organic-inorganic scaffolds produced by two-photon polymerization technique. – Plos One, 2015, v. 10, p. 1-18
2. Панченко В.Я. Лазерные технологии обработки материалов: современные проблемы фундаментальных исследований и приклад-

the developed FPC (in the amount of wt. 1%). For testing the composition during the 3D-structure formation processes using the laser additive technologies we have selected the two-photon polymerization method (2PP). The selection of this approach to the 3D-structure formation for the FPC testing was due to the possibility of controlled selection of parameters (velocity of the laser movement, parameters of the source, etc.) under which the 3D-structure is produced. Also, the 2PP testing method requires a small amount of the FPC (up to 1 g).

Testing was carried out on the 2PP unit in the Institute of Laser and Information Technologies of the Russian Academy of Sciences (Troitsk, Moscow). The laser radiating source was the second harmonic component of the ytterbium femtosecond laser "TEMA-1053/100" (Avesta-Project LLC, Russia) with a wavelength of 525 nm, pulse duration of 200 fs and frequency of 70 MHz, while the operating wavelength of the two-photon polymerization was 262 nm. The unit includes a second harmonic generator TEMA ASG-1048-6 with an efficiency of over 50% and a temporary broadening of second-harmonic pulse of less than 120 fs; the input polarization is horizontal; the output polarization is vertical. The pulse frequency is controlled by the acousto-optic modulator serving as an optical shutter capable of operating at frequencies above 1 MHz. The acousto-optic modulator is mounted on a moving turntable, allowing fine-tuning of the optical system. The beam then comes to the mirror that sends it up to the energy regulatory system. In order to set the laser radiation power we have used a half-wave plate mounted on a motorized rotatable plate in combination with a polarizing beam splitting cube. The beam polarization is changed by rotation of this plate and the beam splitter cube redirects the part of radiation with different polarization to the head of the power meter mounted on the lateral side of the beam splitting cube and used for continuous monitoring of the laser radiation power on the sample (the power meter displays the power of the laser radiation that is not directed to the sample). The exited cell of the 3-dimensional structure was a hollow cylinder with a height of 150 microns, the external and internal diameter of 250 microns and 150 microns, respectively. On the basis of the selected cell we have provided the duplicated bilayer structures (Figure 5), with the following selected parameters: the laser power of 20 mW, velocity of sample movement of 10,000



- ных разработок: Монография под ред. В. Я. Панченко, раздел "Лазерные технологии быстрого прототипирования и прямой фабрикации трехмерных объектов". - М.: Физматлит, 2009.
3. **Paе Y.** Preparation and characterization of polyimide-g-nylon 6 copolymers from nonfunctionalized polyimides. - Journal of Applied Polymer Science, 2006, v. 99, p. 292-299.
 4. **Wilhelm V., Hellmann G.P.** Micellar reinforcement of polystyrene with grafted rigid-chain polyesters. - Polymer, 2000, v. 41, p. 1905-1915.
 5. **Vygodskii Ya.S., Matieva A.M., Sakharova A.A., Sapozhnikov D.A., Volkova T.V.** New polyheteroarylene based copolymers formulation. - High Performance Polymers, 2001, v. 13, p. 317-326.
 6. **Выгодский Я.С., Волкова Т.В., Пашкова О.Н., Баталова Т.Л., Дубовик И.И., Чекулаева Л.А., Гарбузова И.А.** Анионная полимеризация ϵ -капролактама и его сополимеризация с ω -додекалактамом в присутствии ароматических полиимидов. - Высокомолекулярные соединения. Сер. А, 2006, т. 48, № 6, с. 885-891.
 7. **Выгодский Я.С., Матиева А.М., Волкова Т.В., Сахарова А.А., Сапожников Д.А.** Соплимеризация стирола в присутствии полигетероариленов. - Высокомолекулярные соединения. Сер. А, 2004, т. 46, № 4, с. 604-614.
 8. **Wilhelm V., Hellmann G.P.** Micellar reinforcement of polystyrene with grafted rigid-chain polyesters. - Polymer, 2000, v. 41, p. 1905-1915.
 9. **Выгодский Я.С., Волкова Т.В., Сахарова А.А., Сапожников Д.А., Никифорова Г.Г., Бузин М.И.** Трехмерная радикальная сополимеризация метилметакрилата с аллилметакрилатом в присутствии ароматического полиимида. - Высокомолекулярные соединения. Сер. А, 2004, т. 46, № 7, с. 1125-1133.
 10. **Farion I.A., Mogonov D.M., Il'ina O.V., Bal'zhinov S.A.** Crosslinking benzotriazolylimides and polymeric materials on base of them. - Journal of Applied Polymer Science, 2012, v. 126, p. 1797-1807.
 11. **Leykin A.Y., Fomenkov A.I., Galpern E.G., Stankevich I.V., Rusanov A.L.** Some aspects of polybenzimidazoles' synthesis in P_2O_5 containing condensation media. - Polymer, 2010, v. 51, p. 4053-4057.
- nominal units. In these conditions the velocity of formation of the singular structure (cylinder) was 38 sec. With the increase in the sample movement velocity the produced structure was visualized only in the optical microscope. The sample had great inturgescence and foliation while cleaning the structure from the unreacted material (for that purpose we have used the 99% DMF). From the other part, the increase in the laser power was accompanied with the processes of material burning and destruction.

CONCLUSIONS

A series of photopolymerizable oligomers with the terminal (meth) acrylamide and maleimide groups has been synthesized. In addition, in order to improve compatibility with the photopolymerizable oligomers and improve the physical and mechanical characteristics of the final products, we have conducted the grafting of unsaturated allyl groups on the hetero-chain polybenzimidazole polymer and nanoparticles of graphene oxide.

On the basis of the compounds obtained containing the chemically reactive multiple bonds, we have developed a series of new photopolymer compositions that can be crosslinked into the three dimensional grid under the action of UV radiation and high-intensity pulsed laser radiation to obtain insoluble, heat-resistant and thermal resistant products.

Using the laser additive technologies we have been produced the 3D-structures based on the synthetic polymers and oligomers. It has been shown that the resulting products have high physical-mechanical parameters both at normal and elevated temperatures. All these results make the materials developed by us very promising for production of the irregular shape products used in critical areas of the industry by the laser additive technological methods.

Thus, we can draw a general conclusion about the prospects of formation of three-dimensional high-heat-resistant structures based on the unsaturated oligomers modified with allyl groups of polybenzimidazoles and graphene oxide by laser stereolithography method and of the undoubted advantage of this approach compared to the traditional ones.

This work was supported by the grants from the Russian Foundation for Basic Research (RFBR) No.14-29-10169 офу_м and No.16-33-00298 мол_а.



СТОИТ ЛИ ЖДАТЬ РАЗВИТИЯ РЫНКА 3D-ПЕЧАТИ В БУДУЩЕМ?

Начало развития аддитивные технологий началось как классическая технологическая инновация, произрастающая из научной лаборатории университета. Наиболее предприимчивые ученые смогли вывести успешные проекты за стены научных альма-матер, найти инвесторов и пустится в свободное плавание в реальной бизнес-среде. Получившая наиболее широкое распространение технология "bed deposition" действительно была революционным решением многих традиционных проблем производства и, как тогда казалось, имела практически неограниченный потенциал. Крупнейшие мировые производственные компании были готовы тратить средства на R&D и осваивать инновационные направления, дабы сохранить конкурентоспособность в быстро и радикально меняющемся мире. Именно наличие спроса на самом раннем этапе развития технологии помогло инновационным организациям, выпускающим 3D-принтеры, печатающие изделия из металлических порошков, встать на ноги и за менее чем десять лет стать успешными производителями оборудования с многомиллионными оборотами.

Сейчас на рынке доминируют сеть основных игроков, четыре из которых находятся в Германии: EOS, Concept Laser, SLM Solutions и Realizer. Британская компания Renishaw, несмотря на наличие огромных денежных средств, которые обеспечивало основное направление бизнеса, отстает от немецкой четверки. Лидер аддитивного рынка 3D Systems, увидев существенный потенциал в развитии технологий послышного производства металлических изделий, вышел на рынок через поглощение французского производителя Phenix. Кто-то, как Шведский Arcam, пошел своим путем, сделал ставку на технологию EBM или Electron Beam Melting. Бурный рост сегмента рынка аддитивных технологий, связанного с производством металлических изделий, привлек внимание извне. С 2015 года еще ряд компаний наладили выпуск систем лазерного спекания металлических порошков. Среди них можно выделить амбициозный

старт-ап Additive Industries из Нидерландов и попытку южноафриканской Aero Sud создать самый большой и производительный 3D в мире. Отдельное внимание стоит обратить на производителя из Китая – Hunan Farsoon, который, полностью подтверждая принятый в стране подход, выпустил самый дешевый SLS-принтер по металлу.

Основным же фактом, который доказывает, что 3D-печать в металле будет развиваться, является интерес со стороны таких промышленных гигантов, как DMG Mori, Trumpf и Yamazaki Mazak, к выпуску данной категории оборудования, выручка которых по отдельности превышает совокупный оборот всех ранее перечисленных компаний. Ужесточающая конкуренция положительно влияет на конъюнктуру рынка. Существующие технологии активнее и быстрее совершенствуются, создаются новые подходы к аддитивному производству или эффективнее выстраивать бизнес процессы, снижая рыночные цены на 3D-принтеры. В итоге выигрывает весь рынок. Заказчики получают инновационные технологические решения. Это, в свою очередь, привлекает все новых клиентов, позволяя производителям оборудования покрывать издержки, понесенные в ходе ожесточившейся конкурентной борьбы.

Изначально 3D-печать позиционировалась как уникальное решение, которое сможет создавать практически любые изделия и соответственно может найти применения чуть ли не в любой отрасли. Так и AM-машины выпускались универсальными – способными решить любую задачу в рамках зоны построения. Сейчас все еще можно наблюдать эту тенденцию. По мнению автора, в ближайшие годы мы станем свидетелями начала специализации машин под конкретные области или даже задачи. Это является неминуемым шагом, который будет предпринят производителями для диверсификации и укрепления позиции на нишевых рынках.

М.Макаров, ООО "НеоВейтис", Москва

ГИДРОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОНОВ

Если щелкнуть выключателем, то по проводам потечет электрический ток и загорится свет. Если повернуть вентиль, то из водопроводного крана потечет вода. Вроде бы похоже, но физика совершенно разная. Течение воды описывается теорией гидродинамики, которая рассматривает текущую жидкость как единое целое, забывая, что она состоит из отдельных молекул. Напротив, квантовая механика, описывающая электрический ток в металлах, считает, что переносящие этот ток электроны в первом приближении остаются самостоятельными частицами, которые не сталкиваются друг с другом, а лишь рассеиваются на дефектах.

В работах [1–3] три группы исследователей независимо друг от друга пришли к выводу, что электроны в твердых телах тоже могут подчиняться законам гидродинамики. Причина "гидродинамического поведения" кроется в сильном межэлектронном взаимодействии. Статьи [1, 2] посвящены графену, а [3] – кобальтату палладия. В частности, наблюдалось нарушение закона Видемана-Франца [1] и отрицательное локальное электросопротивление [2], являющееся следствием вязкого течения "дираковской жидкости" (оценка ее вязкости дает величину на порядок больше, чем у меда!). Для описания гидродинамики электронов можно использовать математический аппарат теории струн. В дальнейшем было бы интересно изучить электронные аналоги таких гидродинамических явлений, как ударные волны, турбулентность и т. п.

Литература

1. **Crossno J. et al.** – Science, 2016, v. 531, p. 1058.
2. **Bandurin D.A. et al.** – Science, 2016, v. 531, p.1055.
3. **Moll P.J.W. et al.** – Science, 2016, v. 531, p. 1061.

По материалам заметки J.Zaanen. Electrons go with the flow in exotic material systems. – Science, 2016, v.531, p.1026. Публикуется с разрешения "Перст", 2016, т. 23, вып. 6

