



## Технология инфракрасной фотополимеризации

П. А. Демина<sup>1,2</sup>, К. В. Хайдуков<sup>1,2</sup>, В. В. Рочева<sup>2</sup>, Р. А. Акасов<sup>1,2</sup>, А. Н. Генералова<sup>2</sup>, Е. В. Хайдуков<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup> Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия

<sup>2</sup> ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

Технология 3D-печати стала ключевой движущей силой в изменении парадигмы производственного процесса в различных отраслях промышленности. Новой вехой в 3D-печати может стать технология инфракрасной полимеризации, основанная на достижениях в области синтеза наноматериалов, способных эффективно преобразовывать излучение ближнего ИК-диапазона спектра в УФ-свет. Эта инновационная технология может проложить путь к разработке множества решений в промышленности и предвещает новые рубежи для фотоники, оптоэлектроники и биомедицины. В обзоре представлено краткое обобщение имеющихся достижений, а также ограничения, сдерживающие развитие технологии ИК-фотополимеризации.

**Ключевые слова:** 3D-печать, ИК, лазер, апконвертирующие наночастицы, фотополимеризация

## Technology of Infrared Photopolymerization

P. A. Demina<sup>1,2</sup>, K. V. Khaydukov<sup>1,2</sup>, V. V. Rocheva<sup>2</sup>, R. A. Akasov<sup>1,2</sup>, A. N. Generalova<sup>2</sup>, E. V. Khaydukov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Moscow Pedagogical State University (MPGU), Moscow, Russia

<sup>2</sup> FSRC «Crystallography and Photonics» of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

3D printing technology has become a key driving force in changing the paradigm of the modern manufacturing process in various industries. Infrared polymerization technology could be a new milestone in 3D printing due to the advances in the synthesis of nanomaterials capable of efficiently converting near-IR irradiation into UV light. This innovative technology could pave the way for the development of many industrial solutions and herald new frontiers for photonics, optoelectronics, and biomedicine. The current review presents a brief summary of the available achievements, as well as the shortcomings that limit the development of infrared photopolymerization technology.

**Keywords:** 3D printing, IR, laser, upconversion nanoparticles, photopolymerization

По мере развития науки о полимерах растет спрос на быстрое и экономически целесообразное получение специальных материалов для использования в фотонике, микро- и оптоэлектронике, биомедицине и др. Одним из наиболее мощных и быстроразвивающихся подходов к получению таких материалов является фотополимеризация. Как правило, процесс фотополимеризации подразумевает превращение жидкой смеси фотополимеризуемого мономера или сшиваемого макромономера с фотоинициатором (называемой фотоотверждаемой композицией – ФК) в твердый материал при облучении коротковолновым светом. Инициирование реакции фотополимеризации или сшивки под действием света – ключевое преимущество технологии, поскольку реализуется пространственно-временной контроль, мягкие условия реакции, высокая скорость

процесса и образование минимального количества побочных продуктов при отсутствии агрессивных растворителей.

Однофотонная полимеризация обычно реализуется путем облучения ФК ультрафиолетовым светом и ограничена изготовлением двумерных (2D) структур. Этот недостаток связан с сильным поглощением света фотоинициаторами, что приводит к устойчивому образованию радикалов и инициированию процесса полимеризации в приповерхностном слое ФК. Кроме того линейное поглощение света не позволяет изготавливать из ФК объемные трехмерные структуры с постоянной плотностью, что обусловлено экспоненциальным законом затухания света в приповерхностном слое поглощающего материала.

Для увеличения глубины фотополимеризации и формирования 3D-структур было разработано



несколько стратегий. В середине 1980-х годов С. Халл изобрел технологию лазерной стереолитографии (Laser Stereolithography Apparatus – SLA), построенную на послойном изготовлении 3D-структур в процессе УФ-отверждения каждого последующего слоя сканирующим лазерным лучом [1]. В России эта технология получила развитие благодаря усилиям коллектива Института проблем лазерных и информационных технологий РАН под руководством академика В.Я. Панченко, где были созданы установки ЛС-120, ЛС-250 и ЛС-350 [2]. Двухфотонная фотополимеризация (Two-photon polymerization – 2PP) представляет собой последнее развитие технологии. Она основана на фундаментальном свойстве нелинейного поглощения света фотоинициатором при фокусировке высокоинтенсивного лазерного излучения в ФК. Переход инициирующего излучения в ближнюю ИК-область спектра привел к увеличению глубины проникновения света в ФК и позволил формировать трехмерные структуры по заданной программе непосредственно в объеме фотоотверждаемого материала. Пространственное разрешение этого метода определяется свойствами ФК, размером формируемого вокселя и ограничивается ~100 нм [3]. Однако дорогостоящее оборудование (фемтосекундные лазеры), высокая интенсивность лазерного излучения и растровый характер формирования 3D-структур препятствуют массовому применению этой технологии.

Использование легированных лантаноидами апконвертирующих наноматериалов позволяет преодолеть многие проблемы, связанные с применением ИК-света для инициирования реакции фотополимеризации. Апконвертирующие наночастицы обеспечивают преобразование низкоэнергетического излучения ближнего ИК-диапазона спектра в УФ-, видимый и ближний ИК-свет. Для детального ознакомления с фотофизикой и способами получения данного класса наночастиц рекомендуем читателю недавний обзор по этой тематике [4]. Апконверсия является нелинейным процессом, зависящим от интенсивности возбуждения  $I_{ex}$ . Этот процесс реализуется через реальные метастабильные уровни энергии лантаноидов при значениях  $I_{ex}$  менее 1 Вт/см<sup>2</sup>, легко достижимых с помощью непрерывных ИК-лазерных полупроводниковых источников. Кроме того, спектральная полоса возбуждения апконвертирующих материалов с максимумом в окрестности 975 нм соответствует оптическому «окну прозрачности» многих полимерных материалов, в котором свет способен проникать в ФК с минимальным поглощением и рассеянием. Нелинейный характер фотолюминесценции наночастиц обеспечивает формирование вокселя, что, по аналогии с методом 2PP, позволяет формировать

3D-структуры непосредственно в объеме фотокомпозиции, содержащей апконвертирующие наноматериалы. Важно, что для этой технологии применимы традиционные фотоинициаторы, а главным условием их активации является перекрытие спектра эмиссии наночастиц со спектром поглощения фотоинициатора.

На сегодняшний день лишь в нескольких пионерских работах демонстрировалась возможность проведения фотополимеризации через процесс апконверсии. Излучение на длине волны 980 нм, преобразованное в зеленую люминесценцию наночастиц  $NaYF_4:Yb^{3+}, Er^{3+}$ , было успешно использовано для активации роста тонкой полимерной оболочки (несколько нанометров) на поверхности наночастиц в качестве подхода для их гидрофилизации [5]. Было показано, что глубина фотоотверждения светочувствительной смолы с включениями апконвертирующих наночастиц может достигать 10 см при экспонировании излучением на длине волны 980 нм [6]. В работе [7] микрочастицы  $K_2YbF_5$ , легированные  $Tm^{3+}$ , инициировали процесс полимеризации PEG-DA при облучении лазером мощностью 300 мВт с длиной волны 980 нм. Впервые возможность формирования 3D макро- и микрообъектов в объеме фотокомпозиции была описана в статье [8]. Этого удалось достичь благодаря применению наночастиц с беспрецедентно высокой (на уровне 2%) эффективностью преобразования ИК-света в УФ-излучение. Дополнительные исследования, представленные в работе [9], показали возможность перераспределения апконвертирующих наночастиц в объеме фотополимеризуемого материала, что позволяет формировать упорядоченные ансамбли наночастиц, «вмороженные» в полимерную матрицу.

Очевидно, что технология фотополимеризации, индуцируемой светом ближнего ИК-диапазона, имеет большой потенциал для развития клинической медицины. Так, например, в работе [10] было предложено использовать апконвертирующие наночастицы для фотоотверждения стоматологических смол под действием света ближнего ИК-диапазона спектра. Показано, что использование ИК-излучения позволило избежать многих проблем при текущих стоматологических процедурах, включая одноэтапную реставрацию зубов в местах, недоступных для прямого УФ-света. В работе [11] была продемонстрирована технология 3D-печати, которая обеспечивала неинвазивную биопечать тканевых конструкций в условиях *in vivo*. В этой технологии ИК-излучение модулировалось по индивидуальному шаблону с помощью цифрового микрзеркального устройства и про-



ещировалось на живой объект для инициирования процесса полимеризации. Показано, что введенная подкожно ФК, содержащая апконвертирующие наноматериалы, конъюгированные с фотоинициатором, может быть отверждена под действием ИК-излучения с целью создания индивидуальных тканевых конструкций. Была успешно напечатана конструкция уха на спине лабораторного животного без хирургической имплантации. Схожий подход был недавно предложен для восстановления мягких тканей, в первую очередь повреждений кожи, при котором ФК, обладающую низкой вязкостью, вводили в место повреждения через тонкую иглу, а полимеризацию активировали с помощью УФ-излучения апконвертирующих наночастиц, возбуждаемых ИК-светом. Поскольку полимеризация осуществлялась с использованием сфокусированного луча, удалось провести градиентную фотополимеризацию, что позволило регулировать свойства гидрогеля – как механические, так и адгезионные. Причем этот процесс контролировался посредством дозы ИК-излучения и концентрации наночастиц в ФК. Помимо обсуждаемых выше вопросов, следует учитывать температурные эффекты [12] и в целом прикладные аспекты использования наночастиц в приложениях фотоники [13].

Эти «proof-of-principle» исследования демонстрируют уникальные возможности и преимущества использования низкоинтенсивного света ближнего ИК-диапазона спектра для фотополимеризации композиций, содержащих апконвертирующие наночастицы. Хотя следует отметить, что для внедрения этой инновационной технологии требуется более детальное изучение как самого процесса фотополимеризации, так и оптимизации состава наноконструкций.

В частности, если рассуждать о возможных промышленных применениях, то главным лимитирующим фактором является высокая стоимость получения апконвертирующих нанофосфоров. Так, стоимость 1 грамма наночастиц может достигать 1000 долларов, поэтому разработка способов массового и недорогого синтеза апконвертирующих наночастиц становится принципиально важной задачей. Если говорить о биомедицине, то главной проблемой остается безопасность такого подхода, требующая проведения обширных доклинических и клинических испытаний для оценки биораспределения, биодegradации и возможной системной токсичности таких наночастиц. Тем не менее очевидная перспективность подхода ИК-фотополимеризации позволяет предположить, что эти задачи в ближайшее время будут успешно решаться.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Статья подготовлена по тематике научных исследований новых лабораторий под руководством молодых перспективных исследователей в рамках реализации программы «Приоритет-2030» («Молодежная лаборатория биофотоники и наноинженерии», Московский педагогический государственный университет).

## ACKNOWLEDGMENTS

The article was prepared in the mainstream of scientific research of new laboratories under the guidance of young promising researchers as part of the implementation of the program «Priority 2030» («Youth Laboratory of Biophotonics and Nanoengineering», Moscow State Pedagogical University (MPGU)).

## REFERENCES:

1. Bartolo, P. *Stereolithography. Materials, Processes and Applications.* – Springer. Boston. MA. – USA. 2011. 331 с. DOI: 10.1007/978-0-387-92904-0\_2
2. Evseev A. V., Kamaev S. V., Kocyuba E. V., Markov M. A., Nikitin A. N., Novikov M. M., Panchenko V. Ya., Niz'ev V. G., Vasil'cov V. V. *Lazernye tekhnologii bystrogo prototipirovaniya i pryamoj fabrikacii trekhmernyh ob'ektov. Lazernye tekhnologii obrabotki materialov: sovremennye problemy fundamental'nyh issledovaniy i prikladnyh razrabotok / Pod red. V. Ya. Panchenko.* – М.: Fizmatlit. 2009.
3. Emons M. Two-photon polymerization technique with sub-50 nm resolution by sub-10 fs laser pulses / Obata K.; Binhammer T.; Ovsianikov A.; Chichkov B. N.; Morgner U. *Opt. Mater. Express.* 2012; 2: 942–951. DOI: 10.1364/OME.2.000942
4. Karimov D. N., Demina P. A., Koshelev A. V., Rocheva V. V., Sokovikov A. V., Generalova A. N., Zubov V. P., Khaydukov E. V., Koval'chuk M. V., Panchenko V. Ya. *Upconversion Nanoparticles: Synthesis, Photoluminescence Properties, and Applications. Nanotechnol Russia.* 2020; 15: 655–678. DOI: 10.1134/S1995078020060117.
5. Beyazit S., Ambrosini S., Marchyk N., Palo E., Kale V., Soukka T., Bernadette T., Karsten H. *Versatile synthetic strategy for coating upconverting nanoparticles with polymer shells through localized photopolymerization by using the particles as internal light sources. Angew Chem Int Ed Engl.* 2014; 34: 8919–8923. DOI: 10.1002/anie.201403576.
6. Liu R., Chen H., Li Z., Shi F., Liu X. Extremely deep photopolymerization using upconversion particles as internal lamps. *Polym. Chem.* 2016; 7: 2457–2463. DOI: 10.1039/C6PY00184J.
7. Méndez-Ramos J., Ruiz-Morales J. C.; Acosta-Mora P.; Khaidukov N. M. Infrared-light induced curing of photosensitive resins through photon up-conversion for novel cost-effective luminescent 3D-printing technology. *J. Mater. Chem. C.* 2016; 4: 801–810. DOI: 10.1039/C5TC03315B.
8. Rocheva, V. V., Koroleva A. V., Savelyev A. G., Khaydukov K. V., Generalova A. N., Nechaev A. V., Guller A. E., Semchishen V. A., Chichkov B. N., Khaydukov E. V. High-resolution 3D photopolymerization assisted by upconversion nanoparticles for rapid prototyping applications. *Sci. Reports.* 2018; 8: 3663. DOI: 10.1038/s41598-018-21793-0
9. Demina, P., Arkharova N., Asharchuk I., Khaydukov K., Karimov D., Rocheva V., Nechaev A., Grigoriev Y., Generalova A., Khaydukov E. Polymerization assisted by upconversion nanoparticles under NIR light. *Molecules.* 2019; 24: 2476. DOI: 10.3390/molecules24132476.
10. Stepuk A., Mohn D., Grass R. N., Zehnder M., Krämer K. W., Pellé F., Ferrier A., Stark W. J. Use of NIR light and upconversion phosphors in light-curable polymers. *Dent. Mater.* 2012; 28: 304–315. DOI: 10.1016/j.dental.2011.11.018.
11. Chen, Y.; Zhang, J.; Liu, X.; Wang, S.; Tao, J.; Huang, Y.; Wu, W.; Li, Y.; Zhou, K.; Wei, X.; Chen S., Li X., Xu X., Cardon L., Qian., Gou M. Noninvasive in vivo 3D bioprinting. *Sci. Adv.* 2022. 6. eaba7406. DOI: 10.1126/sciadv.aba7406.
12. A. G. Shmelev, D. K. Zharkov, A. V. Leontyev, V. G. Nikiforov, D. N. Petrov, M. F. Krylov, J. E. Clavijo & V. S. Lobkov Temperature Dependence of the Luminescence of Upconversion YVO<sub>4</sub>:Yb, Er Nanoparticles in the Range of 285–305 K *Bulletin of the RAS: Physics.* 2022; 86: 1463–1466. DOI: 10.3103/S1062873822120243.
13. Arzhanov A. I., Savostianov A. O., Magaryan K. A., Karimullin K. R., Naumov A. V. Photonics of semiconductor quantum dots: Applied aspects. *Photonics Russia.* 2021; 16(2): 96–113. DOI: 10.22184/1993-7296.FR05.2022.16.2.96.112.



# МашЭкспо Сибирь

МЕЖДУНАРОДНАЯ ПРОМЫШЛЕННАЯ ВЫСТАВКА

18+

## 28 – 30 МАРТА 2023

**ОТРАСЛЕВОЕ СОБЫТИЕ СИБИРИ!**

70

Более 70 производителей и поставщиков оборудования и материалов для металлообработки и сварки.



Здесь ведущие производители станков, сварочного оборудования встречаются с представителями крупных и средних промышленных предприятий.



Деловая программа посвящена актуальным проблемам машиностроения и передовым технологиям в сфере металлообработки.

[MASHEXPO-SIBERIA.RU](http://MASHEXPO-SIBERIA.RU)

ОРГАНИЗАТОР: ООО «СВК»

МЕСТО ПРОВЕДЕНИЯ:



СИБИРСКАЯ  
ВЫСТАВОЧНАЯ  
КОМПАНИЯ



**НОВОСИБИРСК**  
**ЭКСПО ЦЕНТР**

