

О механизме лазерного спекания полимерных структур с использованием воды

© Е.Д. Минаева¹, Н.В. Минаев¹, Т.Н. Попырина², Т.С. Демина², С.А. Гончуков^{3,4}, О.Л. Захаркина¹, Н.Ю. Игнатьева⁵, В.И. Юсупов¹

¹ Институт фотонных технологий КККиФ НИЦ „Курчатовский институт“, Москва, Россия

² Московский авиационный институт (МАИ), Москва, Россия

³ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия

⁴ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН (ФИАН), Москва, Россия

⁵ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

e-mail: minaeva.e.d@bk.ru

Поступила в редакцию 29.04.2025 г.

В окончательной редакции 19.06.2025 г.

Принята к публикации 24.10.2025 г.

Исследованы температурные поля и микроструктурные особенности микрочастиц и конструкций из них с использованием термографии. Выявлено значительное занижение показаний приборов вблизи температуры плавления полимера и в области воздействия лазерного пятна. Формирование структур зависит от состава микрочастиц и условий лазерного воздействия. Наиболее воспроизводимый результат спекания наблюдается для увлажнённых микрочастиц с хитозаном. Полученные результаты в совокупности важны для развития и оптимизации технологий синтеза полимерных порошков и формирования из них трехмерных структур с помощью лазерных аддитивных технологий.

Ключевые слова: тепловые поля, лазерное спекание, ДСК, термография.

DOI: 10.61011/OS.2025.10.61942.7865-25

Введение

Трехмерные конструкции из полимерных микрочастиц, сформированные методом поверхностно-селективного лазерного спекания (ПСЛС), используются в электронике (фильтры, сенсоры), медицине (доставка лекарств, тканевая инженерия) и биотехнологиях (биосовместимые материалы) [1–3]. В последнее время разрабатывается подход с использованием излучения с $\lambda = 1.96 \mu\text{m}$ и воды в качестве сенсibilизатора нагрева [4]. Предполагается, что формирование трехмерных конструкций при помощи ПСЛС происходит за счет структурных изменений только в поверхностном слое микрочастиц из-за высокого поглощения излучения водой и низкого поглощения полимером [4,5]. Однако в настоящее время понимание механизма ПСЛС, в том числе с использованием воды в качестве сенсibilизатора, отсутствует. Так, непонятно, как может происходить плавление микрочастиц полимера, материал которого обладает очень низким коэффициентом поглощения лазерного излучения. Помимо этого, проведенные термографические исследования показывали, что при спекании как с водой, так и без нее не происходит нагрева до температуры плавления полимера и даже до температуры кипения воды [6].

Цель настоящего исследования заключается в прослеживании механизма лазерного спекания полимерных структур, в том числе проводимых в режиме ПСЛС с использованием воды в качестве сенсibilизатора нагрева с помощью мультиспектральной термографии и численного моделирования.

Материалы и методы

В работе использовался полилактид (ПЛА) марки *Natureworks 4043D* (США) (ММ 100 kDa, $T_m = 155–160^\circ\text{C}$ и $T_g = 55–60^\circ\text{C}$). ПЛА измельчали в механической мельнице при $T = -22^\circ\text{C}$ и с помощью сита отбирали целевую фракцию с размером частиц $< 100 \mu\text{m}$. Часть частиц покрывали слоем хитозана (ММ 80 kDa, степень деацетилирования 0.85) в соответствии с [5]. Характеризация микрочастиц проводилась с помощью оптического 3D микроскопа HRM-300 Series (Huvitz, Корея).

ПСЛС структур проводилось на установке, состоящей из непрерывного Тm-лазера ($\lambda = 1.96 \mu\text{m}$, $P = 3 \text{ W}$), оптической системы с гальваносканером и системы для формирования слоёв порошкового материала [5]. Диаметр лазерного пятна с гауссовым распределением

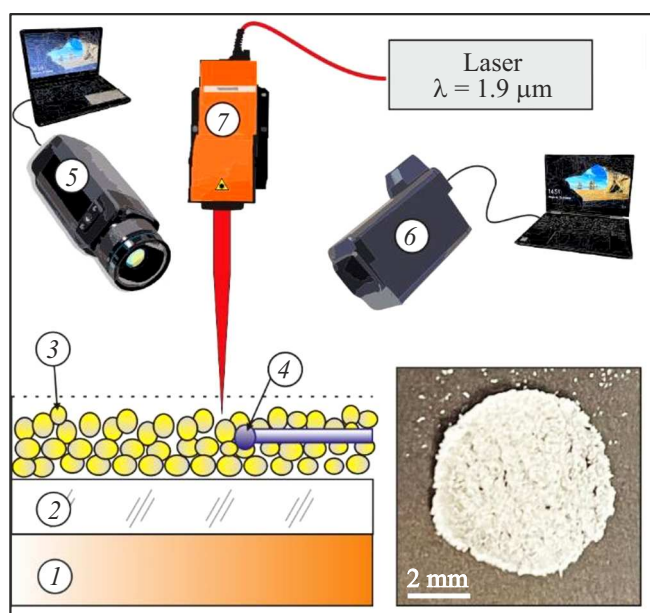


Рис. 1. Схема калибровочного стенда на установке ПСЛС: 1 — медный нагреватель, 2 — сапфировая пластина, 3 — микрочастицы полимерного материала, 4 — игольчатая термопара, 5 — тепловизионная камера FLIR, 6 — термограф ИРТИС, 7 — гальваносканер. На вставке приведено изображение спеченной структуры.

интенсивности составлял $280 \mu\text{m}$. Вода наносилась с помощью ультразвукового увлажнителя ХА0065 (*Diymore*, Китай). Однослойные конструкции в виде диска диаметром 6 mm формировались в слое микрочастиц толщиной 1 mm при скоростях перемещения лазерного пятна $v = 15, 25$ или 50 mm/s с плотностью 12 mm^{-1} . Структуры формировались из исходных/покрытых хитозаном полимерных микрочастиц с использованием увлажнения и без него.

Термография производилась с помощью тепловизора FLIR A600 (FLIR Systems, США) (диапазон регистрации $8\text{--}11 \mu\text{m}$, частота кадров 100 Hz) и термографа ИРТИС (ИРТИС, Россия) ($3\text{--}5 \mu\text{m}$, 2 Hz). Калибровка приборов осуществлялась с применением медного нагревателя с сапфировой пластиной толщиной 1 mm и игольчатой термопары диаметром $100 \mu\text{m}$, размещенной в верхнем слое полимерных микрочастиц (рис. 1), который наносился на поверхность пластины. Калибровка включала следующие этапы: 1) установка температуры, 2) выдержка, 3) регистрация температуры с помощью термографов и игольчатой термопары. Отметим, что при регистрации относительно высоких температур полимерных микрочастиц, по сравнению с комнатной температурой окружающих объектов, влиянием переотражения внешних температурных полей можно пренебречь.

Исследование микроструктуры конструкций проводилось при помощи сканирующего электронного микроскопа PHENOM ProX (*Phenom World*, Нидерланды). Для этого конструкции заливали эпоксидной смолой

и на микротоме *Leica EM UC7* (Германия) получали поперечные срезы толщиной $300 \mu\text{m}$. Для оценки степени воздействия на микрочастицы нагрева при лазерном спекании применялся метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием калориметра *Phoenix DSC 204* (*Netzsch*, Германия) при скорости нагрева 10 K/min . Моделирование температурных полей проводилось с использованием *Matlab Laser Toolbox* [7]. Для расчетов использовались данные о доле поглощенного лазерного излучения с $\lambda = 1.94 \mu\text{m}$ в слое микрочастиц полилактида ($\sim 32\%$) и доле отраженного излучения от такого слоя ($\sim 40\%$) из работы [8]. Все результаты представлены в виде среднего и стандартного отклонений. Для сравнения выборок между собой использовался непараметрический U-тест Манна-Уитни. Отличие считалось значимым при $p < 0.05$.

Результаты и дискуссия

Исследование исходных микрочастиц с помощью оптического микроскопа показало, что их размер составляет $64 \pm 23 \mu\text{m}$. Частицы ПЛА в проходящем и в отраженном свете отчетливо выделялись в виде ярко светящихся областей. Последнее указывает на возможное наличие микронеоднородностей, рассеивающих падающий свет. В то же время на изображениях в темном поле поперечного среза полимерных частиц светлыми пикселями выделяется только их контур, что свидетельствует о преобладании микронеоднородностей исключительно на поверхности, а не в объеме частиц. Именно наличие таких микронеоднородностей и высокое рассеяние света на них могут объяснить механизм нагрева исходных микрочастиц, несмотря на низкий коэффициент поглощения лазерного излучения у материала ПЛА.

Калибровочные эксперименты продемонстрировали, что ошибки при измерении температуры микрочастиц с помощью тепловизора и термографа существенно зависят от величины „реальной“ температуры T_{real} , контролируемой игольчатой термопарой (рис. 2, а). В диапазоне от 50 до 160°C оба прибора показывают более низкие по сравнению с T_{real} температуры. При $T_{\text{real}} = 160^\circ\text{C}$ это различие составляет $12 \pm 4^\circ\text{C}$ и $28 \pm 6^\circ\text{C}$ для FLIR и ИРТИС соответственно. Полученные зависимости, вероятно, обусловлены изменением микроструктуры слоя полимерных частиц. Мы полагаем, что локальный максимум связан с процессами „холодной кристаллизации“, наблюдаемыми на ДСК (рис. 2, б), в то время как резкое снижение значений в области 160°C обусловлено плавлением полимера. На вставках рис. 2, а видно, что при $T_{\text{real}} \sim 160^\circ\text{C}$ слой полимера расплавился и из белого стал прозрачным.

ДСК выявила уменьшение энтальпии релаксации и плавления полилактида в конструкциях, что указывает на то, что структура полимера в конструкциях становится более приближенной к равновесной аморфной фазе. Вероятно, лазерное воздействие в режиме $v = 15 \text{ mm/s}$

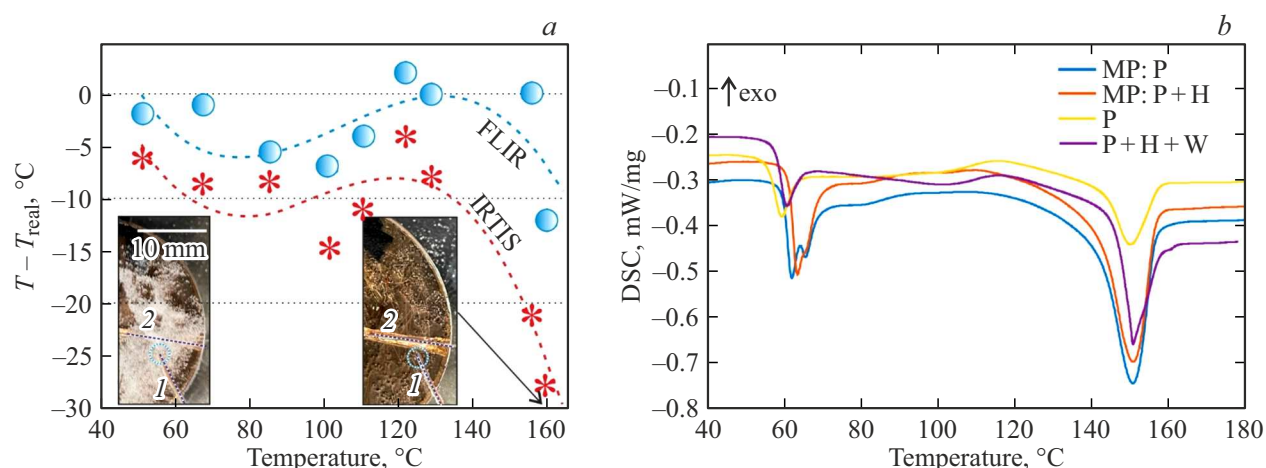


Рис. 2. (а) Отличие температур поверхностного слоя полимерных микрочастиц, измеренных термографами и термопарой (T_{real}) с кубическими трендами. На вставках показаны части нагревателя со слоем микрочастиц при $T_{real} = 40^\circ\text{C}$ и 160°C . 1 — термопара, 2 — встроенная в диск термопара. (б) ДСК для микрочастиц исходных (mp: P) и с хитозаном (mp: P+H), а также для конструкций ($v = 15\text{ mm/s}$) из исходных микрочастиц (P) и увлажненных микрочастиц с хитозаном (P+H+W).

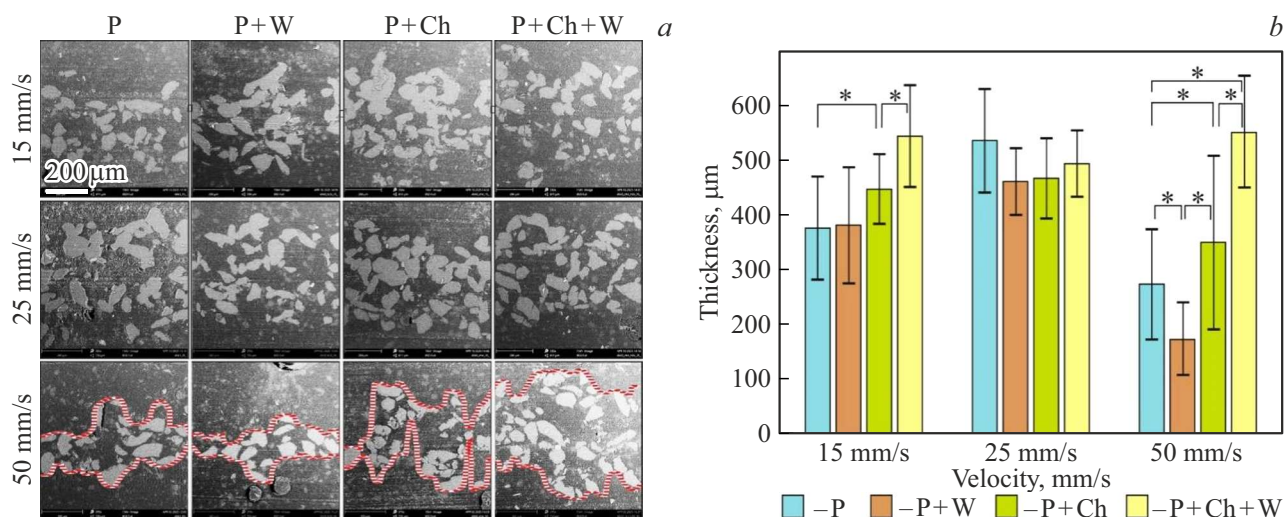


Рис. 3. Характеризация полученных однослойных структур из различных микрочастиц полимера в различных режимах. (а) СЭМ изображения поперечных срезов. Красными точечными линиями выделены верхние и нижние границы структур, полученные при обработке изображений. (б) Зависимости толщин однослойных структур от используемого материала и обработки водой: P — полимер, P+W — полимер+вода, P+Ch — полимер+хитозан, P+Ch+W — полимер+хитозан+вода.

($F = 22\text{ J/cm}^2$) и выше вызывает плавление микрочастиц в объеме, а не спекание поверхностями.

Из рис. 3 видно, что для всех режимов происходит образование однослойных спеканных структур. При $v = 15$ и 50 mm/s наименьшие толщины регистрируются для исходных частиц с увлажнением и без, а наибольшие — для увлажненных частиц с хитозаном. Интересно, что для последних толщины структур не зависят от скорости v .

На рис. 4 показаны профили температуры вдоль треков при ПСЛС. Независимо от типа частиц и наличия увлажнения на кривых выделяется несколько характерных участков. В области начала трека температура быстро возрастает, после чего ее рост замедляется вплоть до

приближения к лазерному пятну, где наблюдается еще один резкий ее подъем, за которым следует стремительное уменьшение. На кривых фиксируются значительные флуктуации температуры, усиливающиеся с приближением к лазерному пятну. Профили мало различаются между собой при неизменной скорости движения лазерного пятна. Наиболее заметные изменения происходят при варьировании скорости v : с ее увеличением кривые постепенно приближаются к горизонтальной оси.

Результаты моделирования по распределению температуры при лазерном воздействии согласуются с экспериментальными данными (рис. 4). Наибольшие отклонения наблюдаются в области лазерного пятна из-за ограниченной разрешающей способности термореги-

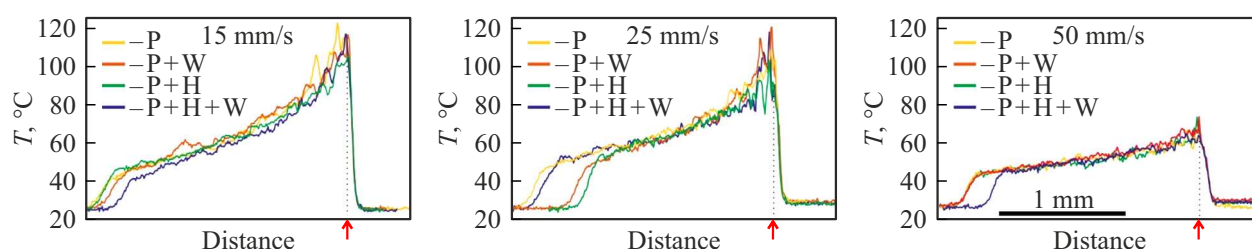


Рис. 4. Профили температуры вдоль треков в плоскости оптической оси при ПСЛС по данным FLIR. Обозначения, как на рис. 3. Красной стрелкой отмечено положение оптической оси. Расшифровка обозначений P, P+W, P+H, P+H+W приведена на рис. 3.

стрирующей аппаратуры, а для термографов ИРТИС — также из-за низкой частоты кадров. Оценки показывают, что низкое пространственное разрешение приводит к тому, что измеренная максимальная температура вблизи оптической оси для FLIR составляет 0.7 ± 0.1 от значения, которое было бы зарегистрировано при высокой разрешающей способности. Для ИРТИС этот показатель еще ниже и составляет 0.2 ± 0.1 .

Заключение

Калибровочные измерения показали, что терморегистрирующая аппаратура может существенно занижать температуру поверхностного слоя микрочастиц, особенно при приближении к температуре плавления полимера. При этом данные термографии, выполненной тепловизором FLIR, можно использовать для анализа распределения температуры, за исключением области лазерного пятна. Характеристики спеченных структур зависят от состава частиц и условий обработки, при этом более воспроизводимый результат спекания наблюдается для увлажнённых микрочастиц, покрытых хитозаном. В механизме лазерного спекания важная роль принадлежит микроструктуре поверхности микрочастиц, которая влияет на оптические свойства. Результаты исследования могут использоваться для оптимизации аддитивной технологии ПСЛС.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания НИЦ „Курчатовский институт“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] W. Han, L. Kong, M. Xu. *International J. Extreme Manufacturing*, **4** (4), 042002 (2022). DOI: 10.1088/2631-7990/ac9096
- [2] H.M. Yehia, A. Hamada, T.A. Sebaey, W. Abd-Elaziem. *J. Manufacturing and Materials Processing*, **8** (5), 197 (2024). DOI: 10.3390/jmmp8050197
- [3] Y.A. Gueche, N.M. Sanchez-Ballester, S. Cailleaux, B. Baille, I. Soulaire. *Pharmaceutics*, **13** (8), 1212 (2021). DOI: 10.3390/pharmaceutics13081212
- [4] В.Н. Баграташвили, Е.Н. Антонов, В.К. Попов, В.И. Юсупов. Патент № 150514. 20.02.2015. Бюл. № 5.
- [5] Н.В. Минаев, Т.С. Демина, С.А. Минаева, А.А. Дулясова, Е.Д. Минаева, С.А. Гончуков, Т.А. Аكوпова, П.С. Тимашев. *Изв. РАН. Сер. Физ.*, **84** (11), 1530-6 (2020). DOI: 10.3103/S1062873820110192
- [6] Е.Д. Минаева. *Лазерно-индуцированное формирование биосовместимых конструкций из полимерных материалов и лазерная биопечать клеточными агрегатами для тканевой инженерии*. Автореф. канд. дис. (НИЯУ МИФИ, М., 2024).
- [7] I. Hernando, M.A. Renderos, M. Cortina, J.E. Ruiz, J.I. Arrizubieta, A. Lamikiz. In: *Procedia CIRP (LANE 2018)* (Elsevier, 2018), vol. 74, p. 674–678. DOI: 10.1016/j.procir.2018.08.045
- [8] G.R.B.E. Römer, A.J. Huis in't Veld. In: *Physics Procedia (6th International Conference on Laser Assisted Net Shape Engineering)* (Elsevier, 2010), vol. 5 (Part B), p. 413–419. DOI: 10.1016/j.phpro.2010.08.068