

5. Буйносов, А.П. Основные причины интенсивного износа бандажей колесных пар подвижного состава и методы их устранения // Екатеринбург: Изд-во УрГУПС. – 2009.

6. 100 kW CW fiber laser for industrial applications // Gaponov, V.; Shcherbakov, E.; Abramov, A. Laser Optics, 2014 International Conference Saint Petersburg, Russia.

7. Тарасов, В.В., Малышко, С.Б. Лабораторный практикум по материаловедению: учеб. пособ. – Владивосток: МГУ им. адм. Г.И. Невельского, 2003. – 117 с.

8. Григорьянц, А.Г., Шиганов, И.Н., Мисюрлов, А.И. Технологические процессы лазерной обработки: учеб. пособ. для вузов / под ред. А.Г. Григорьянца. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006. – 665 с.

9. Богомолов, А. В., Канаев, А.Т. Плазменная технология упрочнения гребней локомотивных колесных пар // Инновации в материаловедении и металлургии : Матер. I междунар. интерактив. науч.-практ. конф. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2012. – Ч. 1. – С. 38–43.

10. Богданов, А.В., Голубенко, Ю.В. Волоконные технологические лазеры и их применение. – СПб. : Лань, 2016. – 208 с.

11. Богданов, Ю. А.В., Грезев, Н.В., Шмелев, С.А. Применение волоконных лазеров для повышения износостойкости и контактно-усталостной прочности железнодорожных колес // Научноёмкие технологии в машиностроении. – 2015. – №6(48). – С. 30-34.

REFERENCES

1. Baldin, V.L., Buinosov, A.P., Tikhonov, V.A. Wheelset life increase through locomotive tread flange strengthening // *Bulletin of Transport of Volga Region*. – 2011. – №. 5. – pp. 57–60.

2. Markov, D.P. Wheel flange tempering of rolling-stock for high hardness to reduce side wear // *Bulletin of ARRIRT*. – 1997. – №. 1. – pp. 36–42.

3. Petrov, S.Yu., Kostyukevich, A.I., Ryabov, A.A. Flange strengthening and wheelset wear decrease // *World of Transport*. – 2013. – №2.

4. Kiselyov, S.N., Savrukhin, A.V., Kuzmina, G.D. Plasma processing effect upon deflected mode and structure state of locomotive wheel tread flanges // *Welding Engineering*. – 2001. – №6. – pp. 9–17.

5. Buinosov, A.P. *Basic Reasons of Intensive Wear of Wheelset Treads in Rolling-Stock and Methods for Their Elimination* // Ekaterinburg: Publishing House of UrSUC. – 2009.

6. 100 kW CW fiber laser for industrial applications // Gaponov, V.; Shcherbakov, E.; Abramov, A. Laser Optics, 2014 International Conference Saint Petersburg, Russia.

7. Tarasov, V.V., Malysheko, S.B. *Laboratory Training on Material Science: Manual* – Vladivostok: Admiral Nevelsky MSU, 2003. – pp. 117.

8. Grigoriyants, A.G., Shiganov, I.N., Misyurov, A.I. *Technological Processes in Laser Processing: Manual for Colleges / under the editorship of A.G. Grigoriyants*. – М.: Publishing House of Bauman STU of Moscow, 2006. – pp. 665.

9. Bogomolov, A. V., Kanaev, A. T. Plasma techniques in locomotive wheelset flange strengthening // *Innovations in Material Science and Metallurgy : Proceedings of the 1-st Inter. Scient. Pract. Conf. – Ekaterinburg* : Publishing House of Urals Uni., 2012. – Part. 1. – pp. 38–43.

10. Bogdanov, A.V., Golubenko, Yu.V. *Fiber Technological Lasers and Their Application*. – S-Pb.: Lan, 2016. – pp. 208.

11. Bogdanov, A.V., Grezev, N.V., Shmelyov, S.A. Fiber laser application for increase of wear-resistance and contact-fatigue strength of railway wheels // *Science Intensive Technologies in Mechanical Engineering*. – 2015. – №6(48). – pp. 30-34.

Рецензент д.т.н. А.О. Горленко

УДК 37(09) 84/6(970)
DOI: 10.12737/21238

И.Е. Малов, к.т.н.
(МГТУ им. Н.Э. Баумана, 105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5)
E-mail: ltrp@mail.ru

Исследование процессов окислительной полимеризации при высоких скоростях иницирования в технологии лазерной стереолитографии

Статья посвящена исследованию полимеризационных процессов акриловых композиций, которые были первыми разработаны для стереолитографии, использующей перспективное фотоиницирующее лазерное излучение видимого диапазона. Рассмотрены процессы окислительной полимеризации фотополимеризующейся композиции для случаев низкой и высокой концентраций антиоксиданта при высоких скоростях иницирования, использующихся в технологии лазерной стереолитографии.

Ключевые слова: окислительная полимеризация; ингибитор; лазер; стереолитография; диффузия; скорость реакции.

Investigation of oxidizing polymerization processes at high velocities of initiation in technique of laser stereolithography

The paper deals with the investigation of polymerization processes in acryl compositions which were developed first for stereolithography using a promising photo-initiating laser emission of a visible range. The processes of oxidizing polymerization of a photo-polymerizing composition at very low concentrations of an antioxidant [X] and a concentration of dissolved oxygen [O₂] > 10⁻⁷ ÷ 10⁻⁸ mole/l are considered. It is shown that the appearance of an induction period is typical just of reactions passing in a closed system, and in an open one a reaction passes without an induction period. Under these conditions the reaction products are poly-peroxides of a low-molecular structure. There are also considered the processes of polymerization at the dissolved oxygen concentration [O₂] > 10⁻⁷ ÷ 10⁻⁸ mole/l and at high concentrations of anti-oxidant X. It is determined that after a lapse of time when an oxidant is spent a velocity of oxygen expense increases as a result of which in the layers more remote from the boundary of phase division the composition – air the open system transforms into a closed one. In these layers the rate of oxygen diffusion appeared to be less of the rate of its expense in reactions of monomer oxidation. The investigation results explain the mechanism of a track formation at the irradiation of a photo-polymerizing composition with a laser beam.

Keywords: oxidizing polymerization; inhibitor; laser; stereolithography; diffusion; reaction rate.

Фотополимеризующиеся композиции, используемые для создания трёхмерных объектов методом лазерной стереолитографии, разделяются на две основные группы: композиции на основе акрилатов и композиции на основе эпоксидных мономеров.

Как правило, акриловые композиции дают большую полимеризационную усадку, но при этом имеют меньшую стоимость, и позволяют обеспечить большую производительность благодаря более высокой химической активности. Поэтому, они широко используются для синтеза массивных объектов с не очень высокими требованиями по точности.

Эпоксидные композиции, напротив, при полимеризации дают наименьшую усадку, но при этом имеют большую стоимость, в связи с чем, чаще используются для синтеза тонкостенных изделий с высокими требованиями по точности. Обе группы включают в себя довольно обширный спектр композиций с различными свойствами.

В статье представлено исследование полимеризационных процессов акриловых композиций, которые были первыми разработаны для стереолитографии, использующей перспективное фотоиницирующее лазерное излучение видимого диапазона.

Как известно, естественным ингибитором полимеризационных процессов акриловых композиций является кислород, который диффундирует в них из воздуха. Вследствие того, что поверхностные слои композиции поразному насыщены кислородом, и скорость восполнения израсходованного кислорода уменьшается по мере удаления от поверхности вглубь композиции, полимеризационные

процессы, протекающие в композиции, имеет смысл рассматривать в двух системах – открытой и закрытой.

В открытой системе расход кислорода вследствие фотохимической реакции, инициированной лазерным лучом, полностью компенсируется его диффузией из газовой фазы. В закрытой – системе расположенной под открытой, расход кислорода, вследствие фотохимической реакции, инициированной лазерным лучом, не компенсируется за счёт его диффузии из газовой фазы и окрестных слоёв композиции. Условия закрытой системы отвечают условиям получения полимерных изделий. В этих условиях, ниже дна открытой системы, наблюдаются процессы не ингибированной полимеризации после израсходования молекул кислорода и антиоксиданта [1] при высоких скоростях инициирования v_{in} , которые имеют место при облучении композиции лазерным лучом.

Рассмотрим процессы окислительной полимеризации при высоких скоростях инициирования, но при условии, что $v_{in} < (2(K_4[M])^2 + K_3 K_4[M][O_2]) / 2K_6$ или при $v_{in} < (K_3[O_2])^2 / K_5$,

где [M] и [O₂] – концентрации мономера и кислорода в композиции, соответственно;

K_3 – константа скорости реакции растущих алкильных радикалов R с молекулами кислорода растворённого в композиции с образованием перекисных радикалов r' ;

K_4 – константа скорости химической реакции перекисных радикалов r' с молекулами мономера M с образованием растущих алкильных радикалов R;

K_5 – константа скорости реакции растущих

алкильных радикалов друг с другом с образованием конечных продуктов реакции полимеризации P ;

K_6 – константа скорости реакции растущих алкильных радикалов с перекисными радикалами с образованием конечных продуктов реакции полимеризации [1].

Здесь рассматривается полимеризация при любых концентрациях антиоксиданта и при концентрации кислорода, большей некоторого минимального значения $[O_2]'$. В этих условиях скорость реакции K_5 очень мала. Из-за громоздкости уравнений опустим анализ общего случая и рассмотрим две более простых ситуации:

1) Полимеризация при очень низких концентрациях антиоксиданта $[X]$, и концентрации растворённого кислорода $[O_2] > [O_2]' = 2 K_6 K_4 [M] / K_5' K_3$, где K_5' – константа скорости реакции молекул перекисных радикалов r , с образованием конечных продуктов реакции полимеризации:

$$[X] < [X]' \approx 0,31 (v_{in} \cdot K_5')^{1/2} / K_7,$$

где K_7 – константа скорости реакции молекул перекисных радикалов с молекулами антиоксиданта, с образованием конечных продуктов реакции полимеризации [1].

В этом случае для скорости расходования мономера v_M , имеем:

$$v_M \approx \frac{\sqrt{v_{in}/K_5'} \cdot K_4 \cdot [M] \cdot (K_3 \cdot [O_2] + K_2 \cdot [M])}{K_3 \cdot [O_2]}, \quad (1)$$

где K_2 – константа скорости реакции растущих алкильных радикалов с молекулами мономера с образованием более крупных растущих алкильных радикалов [1];

Скорости расходования растворённого кислорода v_{O_2} и молекул антиоксиданта v_X будут равны:

$$v_{O_2} \approx K_4 \cdot [M] \cdot \sqrt{v_{in}/K_5'}; \quad (2)$$

$$v_X \approx K_7 \cdot [X] \cdot \sqrt{v_{in}/K_5'}. \quad (3)$$

В этом случае индукционный период реакции, протекающей в закрытой системе t_3 , будет следующий:

$$t_3 \approx \frac{\sqrt{K_5'/v_{in}} \cdot [O_2]}{K_4 \cdot [M]}. \quad (4)$$

Справедливость этих уравнений подтверждается экспериментальными результатами, представленными на рис. 1 левыми горизонтальными участками кривых (1–3).

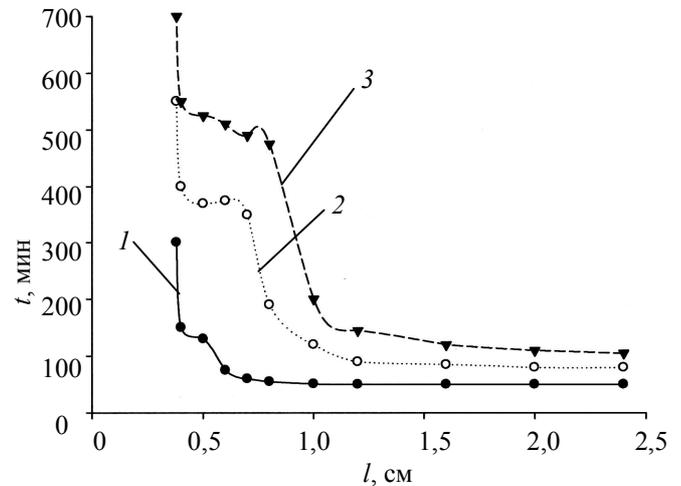


Рис. 1. Зависимость продолжительности индукционного периода реакции, протекающей на воздухе в присутствии антиоксиданта, от толщины слоя l композиции. Концентрация антиоксиданта $[X]$: 1 – $5,35 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2 – $1,27 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3 – $1,83 \cdot 10^{-3}$ моль/л

При $[X] < [X]'$ появление индукционного периода характерно лишь для реакций, протекающих в закрытой системе. В этом случае индукционный период определяется концентрацией растворенного в композиции кислорода и скоростью его расходования. В открытой системе при $[X] < [X]'$ реакция протекает без индукционного периода, так как при этих концентрациях антиоксидант не влияет на значения v_M , v_{O_2} и v_X , а расход кислорода в процессе окисления компонентов композиции в зоне реакции постоянно восполняется его диффузией из газовой фазы. Появление индукционного периода в данном случае может быть обусловлено только переходом реакции из условий открытой системы в закрытую систему, например, за счет увеличения скорости инициирования цепей.

Очевидно, что реакция, протекающая при $[X] < [X]'$ по своим особенностям идентична реакции, протекающей в присутствии кислорода и при $[X] = 0$. Продуктами реакции в этих условиях являются полиперекиси низкомолекулярного строения.

2) Полимеризация при $[O_2] > [O_2]'$ и при высоких концентрациях антиоксиданта X : $[X] > [X]' \approx 3,16 (v_{in} K_5')^{1/2} / K_7$.

Этот случай аналогичен случаю эффективного ингибирования реакции полимеризации, рассмотренному в работе [1]. При $\alpha = K_{и'} [O_2] \times K_{и}^{-1} [M]^{-1} = 0$, (где $K_{и}$ – константа скорости реакции иницирующих радикалов $R_{и}$ с молекулами мономера, с образованием растущих алкильных радикалов, а $K_{и'}$ константа скорости реакции иницирующих радикалов $R_{и}$ с молекулами кислорода с образованием перекисных радикалов) для значений v_M, v_{O_2} и v_X получаем:

$$v_M \approx \frac{\varepsilon \cdot v_{и} \cdot (K_3 \cdot [O_2] + K_2 \cdot [M]) \cdot (K_7 \cdot [X] + K_4 \cdot [M])}{K_3 \cdot K_7 \cdot [O_2] \cdot [X]}, \quad (5)$$

$$v_{O_2} \approx \frac{\varepsilon \cdot v_{и} \cdot (K_7 \cdot [X] + K_4 \cdot [M])}{K_7 \cdot [X]}, \quad (6)$$

$$v_X \approx \varepsilon \cdot v_{и}, \quad \text{где } 1 < \varepsilon < 2. \quad (7)$$

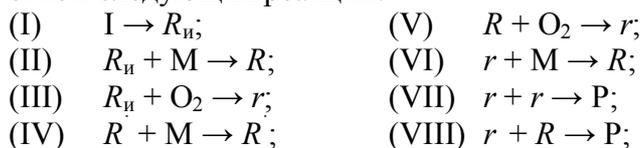
Для реакции, протекающей в открытой системе, индукционный период t_0 равен:

$$t_0 \approx \frac{\varepsilon \cdot [X]}{v_{и}}. \quad (8)$$

Для реакции протекающей в закрытой системе, индукционный период t_3 равен:

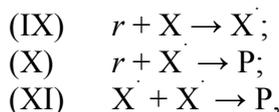
$$t_3 \approx \frac{\varepsilon \cdot K_7 \cdot [O_2] \cdot [X]}{v_{и} \cdot (K_7 \cdot [X] + K_4 \cdot [M])}. \quad (9)$$

Напомним, что приведенные уравнения (1 – 9) применимы при концентрациях антиоксиданта $[X] < [X]' \approx 0,31 (v_{и} K_5)^{1/2} / K_7$ и $[X] > [X]' \approx 3,16 (v_{и} K_5)^{1/2} / K_7$. При $[X] < [X]'$ полимеризация протекает в основном с участием следующих реакций:



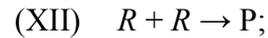
где I, M, O_2 – молекулы: инициатора, мономера и кислорода, соответственно.

Для данного случая, в общем балансе гибели активных центров, вклад следующих реакций мал:



где X – радикалы антиоксиданта.

Даже при $[X] = [X]'$ всегда $K_5' [r]^2 > K_7 [X] [r]$, а скорость реакции (VI) и длина кинетических цепей по мономеру и кислороду всего лишь в 1,16 раз меньше, чем при $[X] = 0$. При $[X] > [X]'$ пренебрежимо малым становится вклад реакций (VII), (VIII), а также реакции растущих алкильных радикалов:



Процесс протекает в основном за счет реакций (I – VI, IX – XI). В этом случае даже при $[X] = [X]'$, $K_5' [r]^2 < K_7 [X] [r]$, а скорость реакции (VI) и длина кинетических цепей по мономеру и кислороду уже в 3 раза меньше соответствующих значений при $[X] = 0$.

Остановимся несколько подробнее на генезисе открытой системы. Очевидно, что по истечении времени t_0 , когда израсходуется антиоксидант, скорость расходования кислорода возрастает до значения, определяемого уравнением (2). В результате этого, в слоях более удаленных от границы раздела фаз композиция–воздух, открытая система переходит в закрытую. В этих слоях скорость диффузии кислорода окажется меньше скорости расходования его в реакциях окисления мономера. Спустя время t , определяемое уравнением (4), в этой зоне реакции израсходуется и кислород. В результате этого в этой части композиции реакция переходит из режима ингибированного кислородом процесса в режим не ингибированной реакции, скорость которой определяется известным уравнением

$$v_M = K_2 \cdot [M] \cdot \sqrt{v_{и} / K_5}. \quad (10)$$

Подобное изменение состояния реагирующей системы показано на примере изучения зависимости продолжительности индукционного периода реакции от толщины слоя композиции (см. рис. 1). При толщине слоя ФПК больше 7; 10; 12 мм полимеризация протекает, по существу, в закрытой системе и индукционный период реакции определяется только концентрацией растворенного кислорода и скоростью его расходования.

При дальнейшем уменьшении толщины слоя расходование кислорода в реакциях окисления все в большей степени компенсируется диффузией его из газовой фазы, индукционный период растет, продолжается и расходование антиоксиданта. Плато на кривых 1 – 3 (см. рис. 1) соответствует толщине слоя открытой системы, при которой индукционный период реакции определяется только концентрацией антиоксиданта и скоростью его расходования. В слоях композиции толщиной порядка 4 мм и меньше при данной скорости иницирования диффузия полностью восполняет расход кислорода в реакциях окисления.

При облучении ФПК лазерным лучом процесс не ингибированной полимеризации начинается в слоях композиции находящихся

ниже дна открытой системы, после израсходования молекул кислорода и антиоксиданта через время, определяемое уравнением (4). Количество энергии лазерного излучения, поглощённой композицией в течение времени t_3 , определяет такой полимеризационный параметр ФПК, как критическая доза облучения.

По мере удаления от границы раздела воздух–композиция концентрация кислорода уменьшается, а возможность её восполнения за счёт диффузии из воздуха также снижается, что обуславливает начало полимеризации сразу в некотором объёме облучённой композиции.

Расстояние от нижней до верхней границы этой области определяет минимально возможную толщину одиночного слоя в лазерной стереолитографии. При дальнейшем облучении композиции граница процесса полимеризации смещается как в сторону границы раздела композиция–воздух за счёт смещения в ту же сторону дна открытой системы, так и вглубь композиции, за счёт постепенного поглощения, достаточного для израсходования молекул X и O_2 , количества лазерной энергии, интенсивность поступления которой может возрастать за счёт уменьшения коэффициента поглощения облучаемой композиции [2, 3].

Данный процесс в совокупности с распределением плотности мощности по пятну облучения подобным Гауссовому, обуславливает появление границы раздела полимер–композиция имеющей характерную форму – выпуклую как в сторону границы раздела композиция–воздух, так и в противоположном направлении.

Для количественной оценки параметров получаемых треков, а также определения оптимальных технологических параметров про-

цесса полимеризации под воздействием лазерного излучения, необходимо дополнительно исследовать растворимость и диффузию кислорода в фотополимеризующейся композиции, а также процессы нелинейного поглощения лазерного излучения фотополимеризующейся композицией.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Малов, И.Е. Анализ процесса полимеризации в присутствии кислорода воздуха, применительно к технологии лазерной стереолитографии // Технология машиностроения. – 2015. – № 10. – С. 17–21.

2. Малов, И.Е., Шиганов, И.Н. Акриловые фотополимеризующиеся композиции для лазерной стереолитографии // Технология машиностроения. – 2011. – № 11. – С. 56–58.

3. Малов, И.Е., Мамалиев, С.Ф., Шиганов, И.Н. Фотополимеризующиеся композиции для лазерной стереолитографии // Технология машиностроения. – 2008. – № 11. – С. 23–28.

REFERENCES

1. Malov I.E. Analysis of polymerization process at atmospheric oxygen presence with reference to laser stereolithography technology // *Engineering Techniques*. – 2015. – № 10. – pp. 17–21.

2. Malov I.E., Shiganov I.N. Acryl photo-polymerizing compositions for laser stereolithography // *Engineering Techniques*. – 2011. – № 11. – pp. 56–58.

3. Malov I.E., Mamaliev S.F., Shiganov I.N. Photopolymerizing compositions for laser stereolithography // *Engineering Techniques*. – 2008. – № 11. – pp. 23–28.

Рецензент д.т.н. И.Н. Шиганов

