

### **3D-печатные материалы на основе латексов для оптики и оптоэлектроники**

Аспирант 3-го года – Татьяна Геннадьевна Стаценко  
Научный руководитель – Софья Михайловна Морозова  
*ИФЭВ ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка, Россия*

Коллоидные кластеры и гели широко используются в науке и технике. Мягкость частиц сильно влияет на межчастичные взаимодействия и, следовательно, на фазовое состояние коллоидной системы. Физически сшитые коллоидные гели имеют многообещающее применение в качестве чернил в аддитивном производстве, например, в экструзионной 3D-печати. Целью работы является создание 3D-печатных оптически активных покрытий на основе латексных наночастиц (НЧ). Данная работа включает следующие задачи: изучение фундаментальных аспектов взаимодействия латексных НЧ, модификация конструкции 3D-принтера, и оптимизация параметров технологии экструзионной 3D-печати для создания оптически активных покрытий.

На первом этапе работы проведены экспериментальные исследования и моделирование влияния мягкости частиц на сборку кластеров и гелей из разноименно заряженных полимерных НЧ [1]. Исследованы влияния межчастичных контактов твердых, жестко-мягких или мягко-мягких путем проведения экспериментов ниже и выше температур стеклования ( $T_{ст}$ ) полимера, из которого сделан латекс. Обнаружено, что НЧ при  $T < T_{ст}$  образуют разветвленные кластеры с фрактальными размерностями в диапазоне 1,5–1,9, в то время как при  $T > T_{ст}$  образуются плотные агрегаты с фрактальной размерностью  $\sim 3,0$ . Показано, что переход от коллоидного геля к осаждающимся агрегатам происходит при относительно небольшой (20%) объемной доле мягких НЧ в стехиометрической смеси противоположно заряженных НЧ.

Вторым этапом работы была разработка и осуществление простой модификации имеющегося в продаже принтера с технологией моделирования методом наплавления (FDM) для реализации экструзионной печати и создания 3D-печатных объектов из гелей [2]. На FDM-принтере были изготовлены и совмещены с модифицированным принтером новые детали, а именно, плунжерная система и печатающая головка для подачи геля. Были оптимизированы два типа печати полимерных гидрогелей: покапельный и филаментный режимы. Были указаны пригодные для печати реологические диапазоны для каждого метода, а также разрешение полученных образцов и алгоритмы создания g-кода с помощью скриптов Python. Показана возможность покапельной печати микросфер диаметром 100 мкм и расстоянием между сферами 200 мкм, а также филаментной печати линий толщиной 300–2000 мкм, что является соответствующей точностью по сравнению с коммерческими принтерами. Доказана возможность использования чернил вязкостью до 0,74 Па·с при скорости сдвига  $30 \text{ с}^{-1}$  для покапельной печати; типичная скорость печати составляет 1–2 микролинзы (микрокапли) в секунду. Точность позиционирования капель  $\pm 5$  мкм была достигнута за счет настройки типа иглы и положения, а также регулировки гидрофильности субстрата и реологии чернил, возможна конструкция сферического купола и тороидального кофейного кольца. Показана возможность использования чернил вязкостью до 12,5 Па·с при скорости сдвига  $30 \text{ с}^{-1}$  для непрерывной печати. Возможна гораздо более быстрая печать со скоростью до 3000 мм/мин. Зазор между иглой и поверхностью, внешний размер иглы и поток материала определяли толщину и высоту печатных линий. Таким образом, предлагаемая схема является простым, недорогим и удобным решением модификации экструзионного принтера FDM для печати гелей. Преимущество в том, что основные детали создаются на оригинальном принтере, а расходные материалы доступны для покупки физическими лицами. При этом достигаемое разрешение печати сравнимо с коммерческими принтерами. Предлагаемая модификация будет интересна как исследовательским группам из-за достаточно хорошей точности формирования рисунка, так и образовательным

группам из-за простоты и экономичности предлагаемой конструкции принтера.

Третий этап работы был направлен на создание оптически активных структур методами 3D-печати на основе латексных НЧ[3]. Напечатанные покрытия могут быть применены для защиты от подделок. Новизна данной работы состоит в получении нового типа чернил для 3D-печати на основе положительной отрицательно заряженных латексов. НЧ были синтезированы эмульсионной полимеризацией этилметакрилата с варьированием природы инициатора и поверхностно-активного вещества для контроля заряда НЧ. Полученные чернила за счет в структуру латексов флуоресцентных красителей на основе антрацена (синий) и флуоресцеина (зеленый), полученные НЧ были способны излучать свет при облучении длиной волны 380 нм и 480 нм, соответственно. Показано, что соотношение положительных и отрицательных НЧ, необходимых для образования геля, зависит от размера частиц и их дзета-потенциала. Комбинируя в одном изображении разные чернила (с красителем и без), были напечатаны изображения, которые можно было увидеть только при возбуждении, соответствующем длине волны красителя.

Таким образом, получены нанокolloидные чернила на основе разноименно заряженных латексов, изучены условия гелеобразования, оптимизированы и исследованы реологические характеристики, установлено, что полученные чернила способны к самовосстановлению. С помощью 3D-печати получены оптически активные структуры, изучены механические и оптические свойства напечатанных структур.

По результатам проделанной работы сформированы следующие выводы:

1. Исследовано влияние температуры стеклования ( $T_{ст}$ ) на состояние коллоидной системы из противоположно заряженных латексов на основе полиэтилметакрилата и поливинилацетата. Показано, что при  $T < T_{ст}$  формируется гель (жестко-жесткие упругие взаимодействия), а при  $T > T_{ст}$  осадок (мягко-мягкие адгезионные взаимодействия).
2. Переход от коллоидного геля к дискретным осаждающимся агрегатам происходит при относительно небольшой (20%) объемной доле мягких НЧ в стехиометрической смеси противоположно заряженных НЧ.
3. Оптимизирована конструкция экструзионного 3D-принтера для печати тиксотропных и высоковязких материалов, подобраны параметры печати для капельного и филоментного режима печати.
4. Исследована структура, реологические и механические характеристики полученных латексов и гелей на их основе. Оптимизированы параметры печати и получены скрытые изображения на основе нанокolloидных чернил.
5. Разработаны функциональные (многоцветные) нанокolloидные чернила с разноименным зарядом на основе латексных НЧ, перспективные для защиты изделий от подделок.

Дальнейшая работа направлена на создание сенсоров на температуру хранения продуктов, основанного на эффекте мягкости частиц, а также проводящих гелей в рамках выигранного Стаценко Т.Г. проекта РНФ24-29-00780.

#### Литература

1. Morozova S. M., Statsenko T. G., et al. Colloidal Clusters and Networks Formed by Oppositely Charged Nanoparticles with Varying Stiffnesses //ACS nano. – 2023. – Т. 17. – №. 15. – С. 15012-15024.
2. Koltsov S. I., Statsenko T. G., Morozova S. M. Modification of commercial 3D fused deposition modeling printer for extrusion printing of hydrogels //Polymers. – 2022. – Т. 14. – №. 24. – С. 5539.
3. Morozova S. M., Statsenko T. G., et al. Multicolored nanocolloidal hydrogel inks //Advanced Functional Materials. – 2021. – Т. 31. – №. 52. – С. 2105470.
4. Pogosian T., Statsenko T., et al. Inkjet assisted patterning of Bragg grating towards multiple color imaging //Applied Materials Today. – 2022. – Т. 26. – С. 101289.