



(11) **LT 7057 B**

(51) Int. Cl. (2024.01):
C08F 283/12
C08L 83/04
C04B 35/14
G03F 7/004
B33Y 70/10

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2022 537**
(22) Paraiškos padavimo data: **2022-09-14**
(41) Paraiškos paskelbimo data: **2024-03-25**
(45) Patento paskelbimo data: **2024-04-25**

(73) Patento savininkas:
Vilniaus Universitetas, Universiteto g. 3, 01513 Vilnius, LT
Femtika, UAB, Keramikų g. 2, 10233 Vilnius, LT
(72) Išradėjas:
Greta MERKININKAITĖ, LT
Darius GAILEVIČIUS, LT
Simas ŠAKIRZANOVAS, LT
(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Aušra PAKĖNIENĖ, 50, AAA Law, A. Goštauto g. 40B, Verslo centras „Dvyniai“, LT-03163 Vilnius, LT

LT 7057 B

(54) Pavadinimas:
Foto kietinamos neorganinės-organinės hibridinės dervos gamybos būdas ir kietųjų SiOxCy keraminių mikrostruktūrų gamybos būdas, naudojant foto kietinamą neorganinę-organinę hibridinę dervą

(57) Referatas:
Šio išradimo tikslas - foto kietinamos neorganinės-organinės hibridinės dervos gamybos zolių gelių metodu iš trimetoksimetilsilano (atsakingo už kietumą) ir 3-(trimetoksisilil)propilmetakrilato, turinčio akrilato funkcinę grupę ir dėl to galinčio dalyvauti lazerinėje fotopolimerizacijoje, būdas. Itin kietos 3D keramikos struktūros gaunamos minkšties organometaliniams dariniams taikant aukštos temperatūros pirolizę inertinėje atmosferoje. Pagrindinis šio metodo privalumas yra tas, kad po atkaitinimo nėra susitraukimo defektų, išskyrus vienodą pasikartojantį tūrio sumažėjimą (susitraukimas po atkaitinimo yra 75 % visomis kryptimis, palyginti su pradiniu polimeriniu dariniu). Pradinė medžiaga yra vienalytis monolitinis molekulinis junginys, todėl paviršiaus lygumo ir struktūrų skiriamosios gebos neriboja pradinės medžiagos nepageidaujami veiksniai, tokie kaip keramikos dalelių dydis.

TECHNIKOS SRITIS

Šis išradimas susijęs su foto kietinamos neorganinės-organinės hibridinės dervos gamybos būdu ir kietų keraminių mikrostruktūrų gamybos būdu, naudojant hibridinę dervą. Ypatingai šis išradimas susijęs su foto kietinamos neorganinės-organinės hibridinės dervos, hibridinės dervos ir kietų SiO_xC_y keraminių mikrostruktūrų gamybos būdu, naudojant hibridinę dervą.

TECHNIKOS LYGIS

Dėl savo unikalių mechaninių, cheminių ir šiluminių savybių keramika yra viena patraukliausių inžinerinių medžiagų. Šiais laikais didėja susidomėjimas naujais gamybos procesais ir medžiagomis, skirtomis 3D spausdintų mikrostruktūrų realizavimui dėl didelės jų reikšmės įvairiose technologijų srityse, kurios kitu atveju negali būti įgyvendintos naudojant tradicines gamybos technologijas [Malinauskas, Mangirdas & Žukauskas, Albertas & Hasegawa, Satoshi & Hayasaki, Yoshio & Mizeikis, Vygantas & Buividas, Ričardas & Juodkasis, Saulius. (2016). Ultrafast laser processing of materials: from science to industry. Light Sci Appl., 5 (8), 16133. 10.1038/lsa.2016.133.], [Malinauskas, Mangirdas & Žukauskas, Albertas & Purlys, Vytautas & Belazaras, Kastytis & Momot, Andrej & Paipulas, Domas & Gadonas, Roaldas & Piskarskas, Algis & Gilberts, Holger & Gaidukevičiūtė, Arūnė. (2010). Femtosecond laser polymerization of hybrid/integrated micro-optical elements and their characterization. Journal of Optics, 12, 124010. 10.1088/2040-8978/12/12/124010.]. 3D keramika pritaikoma įvairioms reikmėms, tokioms kaip estetikos, dekorų, architektūros, mechanikos, elektronikos, optikos, metalurgijos, kosmoso ir strateginiuose sektoriuose. Dėl savo unikalių savybių, tokių kaip itin didelis kietumas/stiprumas, stabilumas ir atsparumas korozijai, keramika laikoma perspektyvia medžiaga medicininiais, ortopediniams ir dantų implantams, orlaivių komponentams ir kitoms mechaninėms dalims gaminti. [Merkininkaitė, Greta & Aleksandravičius, Edvinas & Malinauskas, Mangirdas & Gailevičius, Darius & Šakirzanovas, Simas. (2022). Laser additive manufacturing of Si/ZrO_2 tunable crystalline phase 3D nanostructures. Opto-Electron Adv 5, 210077. 10.29026/oea.2022.210077].

3D spausdinimo metodai dažniausiai naudojami pažangių mechaninių

trimačių komponentų gamybai, naudojant keramines medžiagas arba prieškeramines dervas, yra: fotopolimerizacija [Malinauskas, Mangirdas & Farsari, Maria & Piskarskas, Algis & Juodkasis, Saulius. (2013). Ultrafast laser nanostructuring of photopolymers: A decade of advances. *Physics Reports* 533 (1), 1-31. 10.1016/j.physrep.2013.07.005] selektyvus lazerinis lydymas, stereolitografija, ekstruzijos pagrindu sukurtas 3D spausdinimas, tiesioginis metalo lydymas lazeriu, lydymo nusodinimo modeliavimas, rašalinis spausdinimas, robokastingas, elektronų pluošto laisvos formos gamyba, elektronų pluošto lydymas, selektyvus šiluminis lydymas, laminuotų objektų gamyba, skaitmeninis šviesos apdorojimas, impulsinis rašalinis spausdinimas, gamyba šaltojo išspaudimo būdu ir tiesioginis medžiagų nusodinimas [Anish Mathews, P., Koonisetty, S., Bhardwaj, S., Biswas, P., Johnson, R., Padmanabham, G. (2020). Patent Trends in Additive Manufacturing of Ceramic Materials. In: Mahajan, Y.R., Johnson, R. (eds) *Handbook of Advanced Ceramics and Composites*. Springer, Cham. 10.1007/978-3-030-16347-1_57].

3D spausdinimo prieškeraminės medžiagos paprastai apima skystas arba pusiau skystas sistemas, kuriose disperguotos smulkios keramininės dalelės kaip žaliava arba metalo organinės dervas [Jonušauskas, Linas & Gailevičius, Darius & Mikoliūnaitė, Lina & Sakalauskas, Danas & Šakirzanovas, Simas & Juodkasis, Saulius & Malinauskas, Mangirdas. (2017). Optically Clear and Resilient Free-Form μ -Optics 3D-Printed via Ultrafast Laser Lithography. *Materials (Basel)*, 10(1):12. 10.3390/ma10010012], arba skystu, arba pastos pavidalu. Polimerų ir keraminių dalelių kompozitai yra pagaminti iš metalų arba pusmetalių oksidų, karbidų, boridų, stiklinių grūdelių, disperguotų organiniuose monomeruose, tokių kaip: oksimetilenas, olefinai, propilenas arba etilenas, uretanai, amidai, eteriai, esteriai, akrilatai. [Chen, Zhangwei & Li, Ziyong & Li, Junjie & Liu, Chengbo & Liu, Changyong & Li, Yang & Wang, Pei & Yi, He & Lao, Changshi & Yuelong, Fu. (2018). 3D printing of ceramics: A review. *Journal of the European Ceramic Society*. 39. 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013], [Anish Mathews, P., Koonisetty, S., Bhardwaj, S., Biswas, P., Johnson, R., Padmanabham, G. (2020). Patent Trends in Additive Manufacturing of Ceramic Materials. In: Mahajan, Y.R., Johnson, R. (eds) *Handbook of Advanced Ceramics and Composites*. Springer, Cham. 10.1007/978-3-030-16347-1_57]. Metaloorganinių dervų atveju, monomeriniai metalų alkoksidai ir organiniai monomerai, tokie kaip akrilatai, naudojami kaip pirmtakai homogeninių fotoaktyvių

metaloorganinių medžiagų gamyboje [Malinauskas, Mangirdas & Žukauskas, Albertas & Bičkauskaitė, Gabija & Gadonas, Roaldas & Juodkasis, Saulius. (2010). Mechanisms of three-dimensional structuring of photo-polimers by tightly focused femtosecond laser pulses. Opt. Express 18, 10209-10221. 10.1364/OE.18.010209]. Po adityvios gamybos, žaliavinės organinės dalys turi būti apdorojamos toliau, paprastai pirolize, kad būtų pašalintos organinės medžiagos, o po to sukepinama aukštoje temperatūroje, kad būtų gauta gryna neorganinė medžiaga [Gailevicius, Darius & Padolskyte, Viktorija & Mikoliunaite, Lina & Sakirzanovas, Simas & Juodkasis, Saulius. (2018). Additive-Manufacturing of 3D Glass-Ceramics down to Nanoscale Resolution. 4. 647-651. 10.1039/C8NH00293B].

Didesnis neorganinių medžiagų procentas pirmtakuose, skirtuose didelio kietumo ir kokybiškoms keraminėms struktūroms gaminti, sumažina susitraukimą pirolizės metu, o tai lemia tvirtesnę 3D spausdintos keramikos struktūrą. Kuo mažesnis organinių medžiagų kiekis, tuo didesnis kondensacijos reakcijų laipsnis, todėl sunkiau medžiagą ištirpinti tirpiklyje. Dėl to sumažėja konstrukcijų skiriamoji geba arba gamybos procesas tampa neįmanomas. Dėl šių ilgalaikių problemų sunku pagaminti struktūras, kurios būtų didelės raiškos ir kietos. Keraminių nano/mikro dalelių ir organinio atsparumo derinys yra dar vienas būdas gauti 3D keramiką, tačiau jis turi keletą trūkumų: struktūrų raiška priklauso nuo dalelių dydžio ir sunku gauti stabilų ir skaidrų tirpalą, o kaitinant struktūros deformuojasi.

Yra daug patentų, aprašančių fotoaktyviųjų rezistų/kompozitų gamybą ir 3D keramikos gamybą, tačiau daugelis problemų dar neišspręstos, norint gauti itin kietą ir kartu tikslią keramiką.

JAV patentas Nr. US8969219B2 atskleidžia ultravioletine šviesa (UV) kietinamos neorganinės-organinės hibridinės dervos, kurios sudėtyje yra apie 4 % arba mažiau lakiųjų medžiagų ir mažiau kaip 30 % organinių liekanų, gavimo būdą. UV kietinama neorganinė-organinė hibridinė derva, gauta pagal šį būdą, gali būti UV kietinama per labai trumpą laiką, o sukietėjus susidaro skaidrus, nesitraukiantis ir be įtrūkimų stiklą primenantis aukštos optinės kokybės, didelio terminio stabilumo ir gerų sukibimo savybių gaminys. Atsižvelgiant į šias savybes, ši hibridinė derva gali būti naudojama įvairioms reikmėms, pavyzdžiui, elektrooptikoje, mikroelektronikoje, stereolitografijoje ir biofotonikoje. Tačiau gautos galutinės medžiagos turi santykinai didelį organinių medžiagų kiekį, o tai lemia žemą atsparumą agresyvioms sąlygoms.

EP paraiška Nr.15190461.2 (paskelbimo Nr. EP3009416A1) atskleidžia adityvias gamybos sistemas, būdus ir dervas. Viena iš įgyvendinimo variantų keraminės struktūros adityvus gamybos būdas apima dervas, apimančios prieškeraminį polimerą ir neorganinio keraminio užpildo daleles, disperguotas prieškeraminiame polimere. Prieškeraminis polimeras yra tinkamas konvertuoti į keraminę fazę. Būdas apima neorganinio keraminio užpildo dalelių funkcionalizavimą reaktyvia grupe ir energijos šaltinio pritaikymą dervai, kad iš dervos būtų sukurtas bent vienas keraminės fazės sluoksnis. Pagrindinis šio išradimo trūkumas yra tas, kad apsauginiam sluoksniui paruošti naudojamos neorganinės dalelės, todėl struktūrų skiriamąją gebą riboja dalelių dydis.

JAV patentas Nr. US10737984B2 atskleidžia dervos kompozicijas, kurios gali būti naudojamos 3D spausdinimui ir pirolizavimui, kad būtų pagamintas keraminės matricos kompozitas. Dervos kompozicijose yra kietosios fazės užpildo, užtikrinančio aukštą šiluminį stabilumą ir mechaninį stiprumą (pvz., atsparumą lūžiams) galutinėje keraminėje medžiagoje. Išradimas numato tiesioginį, laisvos formos 3D spausdinimą iš prieškeraminio polimero, įkrauto kietos fazės užpildu, po to prieškeraminis polimeras paverčiamas 3D spausdintu keraminės matricos kompozitu, turinčiu potencialiai sudėtingas 3D formas arba didelių dalių formas. Kiti variantai pateikia aktyvius kietosios fazės funkcinius priedus kaip kietosios fazės užpildus, kad būtų realizuota arba sustiprinta bent viena cheminė, fizinė, mechaninė arba elektrinė funkcija formuojamoje keraminėje struktūroje ir galutinėje struktūroje. Kietosios fazės funkciniai priedai aktyviai pagerina galutinę keramikos struktūrą per vieną ar kelis pokyčius, kuriuos aktyviai sukelia priedai pirolizės ar kito terminio apdorojimo metu. Kietosios fazės užpildai gali būti skaidulų, siūlinių kristalų, nanovamzdelių, nanostrypų, mikro/nano dalelių, kurių vidutinis skersmuo yra nuo 1 nanometro iki 100 mikronų, pavidalo, kas riboja konstrukcijos formos ryškumą.

Kinijos patentas Nr. CN109438631B yra susijęs su didelio tikslumo ir aukštos terminės deformacijos temperatūros stereolitografiniu 3D spausdinimo šviesai jautria derva ir jos gamybos būdu. Kompozitinę medžiagą sudaro šios žaliavos, išreikštos masės procentais: 5 – 95 % bis[(3-etil-3-metoksioksetan)propil]difenilsilano; 3 - 80 % akrilato prepolimero; 0 – 40 % akrilato skiediklio; 0,5 – 10 % katijoninio iniciatoriaus; 0,5 - 10 % radikalų iniciatoriaus. Šviesai jautri derva, pagaminta pagal išradimą, pasižymi geru jautrumu šviesai, dideliu formavimo tikslumu ir aukšta šiluminės

deformacijos temperatūra, todėl gali būti tiesiogiai naudojama gaminant bet kokios sudėtingos formos detales arba štampus, pasižyminčius dideliu tikslumu ir didele termine deformacija. Tačiau atskleidimas neparodo atsparumo itin aukštoms temperatūroms ir apkrovoms, iškraipymo temperatūra yra tik 75 °C, esant 1,82 MPa apkrovai.

Kinijos patentas Nr. CN109128150B atskleidžia 3D spausdinimo didelio stiprumo aliuminio lydinio metalo miltelius, naudojant metalo miltelių 3D spausdinimo didelio stiprumo aliuminio lydinio spausdinimo metodą ir 3D spausdinimo metodo taikymą. 3D spausdinimo didelio stiprumo aliuminio lydinio metalo milteliai, įskaitant aliuminio lydinio mikronų daleles, kurios pasižymi tuo, kad aliuminio lydinio mikronų dalelių paviršius yra paeiliui modifikuojamas grafenu ir nano dydžio sustiprinančiomis dalelėmis iš vidaus į paviršių. Grafeno priedo kiekis yra 0,3–0,6 % metalo miltelių bendrosios masės ir nano dydžio sustiprintų dalelių bendras pridėjimo lygis yra 1-3 % metalo miltelių bendrosios masės; Aliuminio lydinio dalinis mikronų dalelių dydis yra 10 μm -60 μm; Nano dydžio sustiprintos dalelės dalinis dydis yra 30 nm- 60 nm. Metalo milteliai gali spausdinti didelio stiprumo aliuminio lydinį, yra plačiai naudojami gaminant aliuminio lydinio dalį. Mėginio mechaninės savybės yra tokios: atsparumas tempimui 800-970MPa, takumo riba 600-770MPa, pailgėjimo procentas 13-16 %, tuo tarpu mūsų demonstruojamos medžiagos pasižymėjo mechaninėmis GPa skalės savybėmis.

Šis išradimas skirtas aukščiau išvardintų trūkumų pašalinimui ir papildomų pranašumų, palyginus su ankstesniu technikos lygiu, sukūrimui.

TRUMPAS IŠRADIMO APRAŠYMAS

Išradimas yra foto kietinamos neorganinės-organinės hibridinės dervos gamybos būdas ir SiO_xC_y keramikinių 3D mikrostruktūrų, pasižyminčių kietumu ir tiksliomis savybėmis, gamybos būdas, naudojant hibridinę dervą.

Foto kietinamos neorganinės-organinės hibridinės dervos gamyba apima foto kietinamos neorganinės-organinės hibridinės dervos cheminę zolio-gelio sintezę, kuri apima rūgštinę pirmtakų hidrolizę, zolio-gelio fotopolimerizacijos terminį kondensavimą lazeriu ir pirolizę 1000 °C temperatūroje inertinėje atmosferoje.

Silicio-organinis prepolimeras yra foto kietinama neorganinė-organinė

hibridinė derva, kuri gali išlaikyti savo 3D formą po apdorojimo lazerio šviesa. Dervoje yra 20 masės % pirmtako 3-(trimetoksisilil)propilmetakrilato (MAPTMS), kuris gali dalyvauti fotopolimerizacijoje ir 80 masės % pirmtako trimetoksimetilsilano (MTMS), kuris pajėgus sustiprinti. MTMS pirmtakas leidžia keraminei struktūrai išlaikyti pradinę formą, apsaugo nuo deformacijų ar įtrūkimų ir suteikia ypatingą kietumą, pavyzdžiui, $12,30 \pm 0,17$ GPa, po terminio apdorojimo. Foto kietinama neorganinė-organinė hibridinė derva turi mažą organinių medžiagų kiekį, tačiau gali dalyvauti fotopolimerizacijoje ir būti paversta į keramiką po terminio apdirbimo.

Taigi, tokiu būdu galima gauti sudėtingų, labai tikslių formų, didžiulės skiriamosios gebos (mikrometrinių skalių) ir be defektų 3D kietas keramines struktūras.

TRUMPAS BRĖŽINIŲ APRAŠYMAS

Išradimo ypatybės, kurios, kaip manoma, yra naujos ir išradingos, yra konkrečiai išdėstytos pridedamuose apibrėžties punktuose. Tačiau pats išradimas gali būti geriausiai suprantamas remiantis toliau patektu išsamiau išradimo aprašymu, kuriame aprašomi pavyzdiniai išradimo įgyvendinimo variantai, pateikti neribojančiais pavyzdžiais, kartu su pridedamais brėžiniais, kuriuose:

Pav. 1. rodo 3D polimerinių ir keraminių struktūrų SEM mikrografijas, pagamintas naudojant šio išradimo foto kietinamą neorganinę-organinę hibridinę dervą: (a-c) didelės skiriamosios gebos 3D periodinis giroidas; (d, e) 3D fullereno formos struktūra (C₆₀) su mažesniu fullerenu (C₆₀) viduje. Kiekvienu atveju kairė pusė atitinka pradinę struktūrą, o dešinė - termiškai apdorotą struktūrą.

Pav. 2. rodo FTIR spektrą a) koloidinio tirpalo (zolio), b) gelio, c) polimero ir d) keraminės SiO_xC_y medžiagos, naudojamų 3D-4D tikslių kietos keramikos mikrostruktūrų gavimo būde.

Pav. 3. rodo zolio, gelio ir polimero, naudojamų šio išradimo būde, lūžio rodiklius. Zolio, gelio ir polimero lūžio rodikliai kambario temperatūroje, kaip bangos ilgio funkcija. Kiekvienas matavimas buvo pakartotas tris kartus, o apskaičiuoti standartiniai nuokrypiai buvo nereikšmingi.

Pav. 4. rodo pagaminto polimero ir pirmtakų TGA, DSC ir DTG duomenis: 3-

(trimetoksisilil)propilmetakrilatas (MAPTMS) ir trimetoksimetilsilanas (MTMS) panaudoti išradimo sintezėje. Analizė atlikta azoto atmosferoje.

Pav. 5. rodo SiO_xC_y keraminės struktūros XRD modelį, atkaitintą 1000 °C temperatūroje azoto atmosferoje.

Pav. 6. Rodo paruoštos keraminės plokštės kietumą ir Jungo modulį, išmatuotą nanoįdubimu ir lyginama su lydytu kvarcu (PN: 5-0098-2) (a). Optiniai vaizdai po keraminės plokštės (b) ir lydyto kvarco (c) nanoidentifikavimo.

Geriausi išradimo įgyvendinimo variantai bus aprašyti toliau, su nuoroda į brėžinius. Kiekviename paveiksle yra ta pati to paties arba lygiaverčio elemento numeracija.

DETALUS IŠRADIMO APRAŠYMAS

Reikia suprasti, kad pateikiama daug konkrečių detalių, siekiant pateikti išsamų ir suprantamą išradimo įgyvendinimo varianto aprašymą. Tačiau, specialistas supras, kad įgyvendinimo pavyzdžiai neriboja išradimo taikymo, kuris gali būti įgyvendintas be šių specialių nurodymų. Norint išvengti klaidinimo, gerai žinomi metodai, procedūros ir komponentai nebuvo išsamiai aprašyti įgyvendinimo variante. Be to, šis aprašymas neturėtų būti laikomas apribojančiu išradimą tik pateiktais įgyvendinimo pavyzdžiais, o tik kaip vienu iš galimų išradimo įgyvendinimų.

Sutrumpinimai, naudojami išradimo aprašyme ir apibūrinantys:

3D : trimatis

4D : keturmatis

FTIR : Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija

MAPTMS : 3-(trimetoksisilil)propilmetakrilatas

MTMS : trimetoksimetilsilanas

PTFE : politetrafluoretilenas

SEM : skenuojančioji elektroninė mikroskopija

SLM : selektyvus lydymas lazeriu

TGA : termogravimetrinė analizė

UV : ultravioletinė spinduliuotė

XRD : rentgeno spindulių difrakcija

Pagal šį išradimą, kietų SiO_xC_y keraminių mikrostruktūrų gamyba apima foto kietinamos neorganinės-organinės hibridinės dervos gamybą, kompiuterine programa sukuriant 3D struktūros modelį, apšvitinant foto kietinamą neorganinę-organinę hibridinę dervą, kad būtų inicijuota lokalizuota ir kontroliuojama polimerizacija, kad susidarytų paveikta 3D forma, pagamintų konstrukcijų apdorojimą poliniame organiniame tirpiklyje, kad būtų pagamintos 3D prieškeraminės dervos struktūros; prieškeraminės polimerinės 3D struktūros pirolitinį transformavimą, kad susidarytų keraminė mikrostruktūra.

Foto kietinamos neorganinės-organinės hibridinės dervos paruošimas apima šiuos etapus:

Pirmame etape, (a) pirmame alkoksilano monomere viena alkoksilo grupė yra pakeista nepolimerizuojama grupe, kur nehidrolizuojama ir nepolimerizuojama grupė yra C1, ir kiti trys pakaitai yra hidrolizuojamos C1 alkanolio grupės; (b) antrajame alkoksilano monomere viena alkoksilo grupė yra pakeista nehidrolizuojama polimerizuojama C7 akrilato grupe, ir kiti trys pakaitai yra hidrolizuojamos C1 alkanolio grupės.

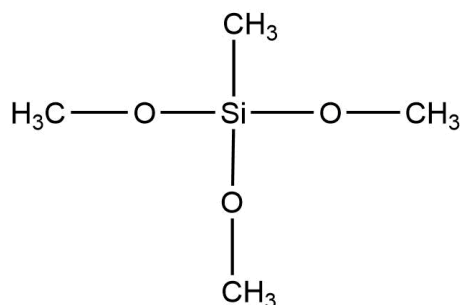
Antrajame etape, (a) ir (b) pakeistų monomerų hidrolizė atliekama dalyvaujant vandeniui ir hidrolizės katalizatoriui uždaroje sistemoje, esant kambario temperatūrai, pavyzdžiui $\approx 25^\circ\text{C}$, ir atmosferos slėgiui, pavyzdžiui $\approx 1013,25$ mbar, tokiu būdu išskiriamas alkoholis, kuris tarnauja kaip įprastas tirpiklis. Hidrolizuoto (b) monomero tirpalas lašinamas į hidrolizuoto (a) monomero tirpalą, kad susidarytų mišinys.

Trečiajame etape, antrojo etapo minėtų hidrolizuotų monomerų mišinio polikondensacija atliekama kaitinant oro atmosferoje, esant aukštesnei temperatūrai, pavyzdžiui, $50\text{--}100^\circ\text{C}$, kai ši temperatūra palaikoma artima minėto alkoholio tirpiklio garavimo temperatūrai, pavyzdžiui $50\text{--}70^\circ\text{C}$, ir žemiau minėtų hidrolizuotų monomerų virimo temperatūros, pavyzdžiui $<102^\circ\text{C}$. Pašalinami minėto alkoholio tirpiklio ir vandens garai.

Po antro etapo į hidrolizuotų (a) ir (b) monomerų mišinį pasirinktinai pridedamas papildomas fotoiniciatorius, kad būtų gauta dar labiau jautri šviesai

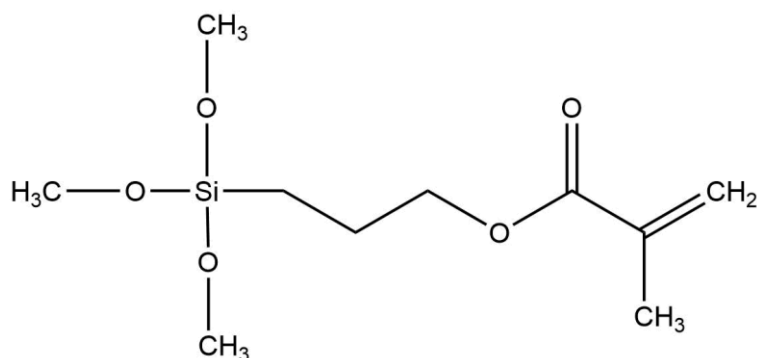
derva. Minėtas fotoiniciatorius gali inicijuoti polimerizaciją ir jo koncentracija yra 0,1-2 masės % pagal hidrolizuoto monomero (b) masę.

Tinkamiausiame įgyvendinimo variante foto kietinama neorganinė-organinė hibridinė derva apima trimetoksimetilsilaną, kuris yra atsakingas už spausdintos 3D struktūros kietumą dėl mažo silicio ir anglies molinio santykio (1:1) po pirolizės. Trimetoksimetilsilano cheminė formulė yra (I):



(I)

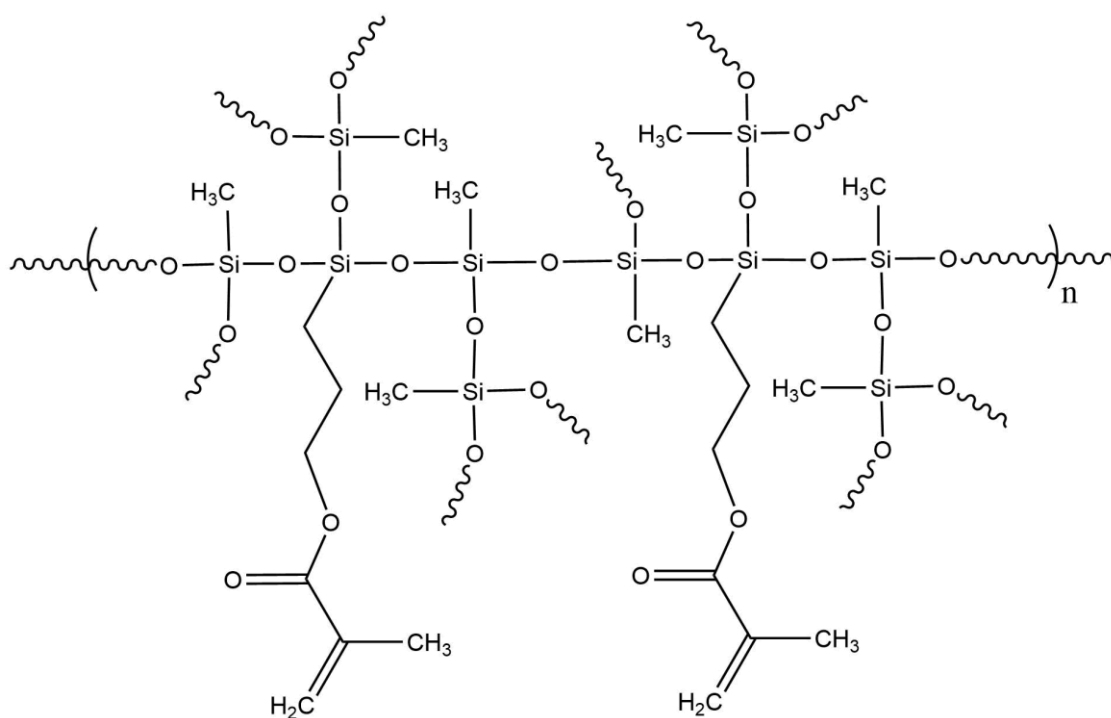
Antrasis pirmojo etapo monomeras pasirenkamas siekiant užtikrinti fotopolimerizaciją. Tinkamiausiame įgyvendinimo variante antrasis pridėtas monomeras yra 3-(trimetoksisilil)propilmetakrilatas. 3-(Trimetoksisilil)propilmetakrilato cheminė formulė yra (II):



(II)

Antrojo etapo pirmtakų, t.y. (I) ir (II) monomerų, hidrolizė atliekama taip: 3-(trimetoksisilil)propilmetakrilatas yra hidrolizuojamas 0,01–1 M trifluoracto rūgšties (CF₃COOH) tirpalu. Trimetoksimetilsilanas hidrolizuojamas 0,01–1 M druskos rūgštimi (HCl). Tuomet hidrolizuotas 3-(trimetoksisilil)propilmetakrilatas lašinamas į hidrolizuotą trimetoksimetilsilaną atitinkamai moliniu santykiu nuo 2:3 iki 1:9. Galiausiai į hidrolizuotų monomerų mišinį pridedama, 0,1–2 masės %, palyginus su MAPTMS mase, 2-benzil-2-(dimetilamino)-1-[4-(morfolinil)fenil]-1-butanono foto

iniciatoriaus. Tokia galutinė medžiaga maišoma 3 valandas ir filtruojama per 0,22 μm PTFE švirkšto filtrą. Kondensacijos metu ant skaidraus substrato susidaro medžiagos lašelis ir 7 valandas kaitinamas 50 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje. Lašo dydis priklauso nuo 3D keramikos struktūros, kuri bus suformuota. Kaitinimo metu įvyksta kondensacija, tarp komponentų susidaro kovalentiniai ryšiai, hidrolizuoti medžiagos MTMS ir MAPTMS ir hidrolizės produktai metanolis ir vanduo išgarinami. Potencialaus kondensacijos produkto cheminė formulė yra (III):



(III)

Norint sukurti 3D/4D struktūrą, būtina turėti skaitmeninį jos modelį, kurį sukuria kompiuterinė programa priklausomai nuo foto spausdinimo technologijos.

Po kondensacijos atliekamas foto kietinamos neorganinės-organinės hibridinės dervos (III) apšvitinimas, siekiant inicijuoti lokalizuotą ir kontroliuojamą polimerizaciją, kad susidarytų paveikta 3D forma, t. y. 3D spausdintas keramikinis objektas.

3D struktūrizavimas gali būti atliktas apšvitinant foto kietinamą neorganinę-organinę hibridinę dervą pagal išradimą, panaudojant: stereolitografinį spausdintuvą, UV litografiją, naudojant kaukę, interferencinę litografiją, elektronų arba jonų pluošto litografiją, femtosekundinį lazerio šaltinį.

3D struktūrizavimas, naudojant femtosekundinį lazerį, apima daugiafotonės polimerizacijos metodą: 50 – 600 fs trukmės, 220 – 1100 nm bangos ilgio ir 50 kHz – 80 MHz pasikartojimo dažnio impulsų impulsinis lazerio spindulys sufokusuojamas objektyvu, kurio apertūra 0,2 – 1,4 NA.

3D struktūrizavimas, naudojant stereolitografinio spausdintuvo struktūrizavimą, apima ultravioletinio (UV) lazerio fokusavimą į foto kietinamos neorganinės-organinės hibridinės dervos pagal šį išradimą rezervuarą. Foto kietinama neorganinė-organinė hibridinė derva yra fotochemiškai sukietinama ir sudaro vieną norimo 3D objekto sluoksnį. Tuomet, gamybos platforma pasislenka vieną sluoksnį žemyn ir mentė padengia talpos viršų medžiaga. Šis procesas kartojamas kiekvienam gaminio sluoksniui, kol baigiamas formuoti 3D objektas.

3D struktūrizavimas švitinant foto kietinamą neorganinę-organinę hibridinę dervą pagal išradimą naudojant UV litografiją su kauke, fotokaukė tiesiogiai kontaktuoja su organine silicio medžiaga ir pro kaukę prasiskverbia šviesa. Raštuotos kaukės sritys yra skirtos blokuoti šviesą, todėl kaukės rašto negatyvas perkeliamas į medžiagą.

3D struktūrizavimas apšvitinant foto kietinamą neorganinę-organinę hibridinę dervą naudojant interferencinę litografiją, apima koherentinio UV lazerio spindulio praleidimą per erdvinį filtrą, kad būtų galima išvalyti ir išplėsti. Veidrodys ir substratas, padengtas foto kietinama neorganine-organine hibridine derva, yra surinkti statmenai vienas kitam. Išplėstas lazerio spindulys vienu metu atsitreikia į veidrodį ir substratą, padengtą foto kietinama neorganine-organine hibridine derva. Atspindys nuo veidrodžio taip pat atsitreikia į substratą. Įeinanti šviesa ir atspindėta šviesa interferuoja substrate sukuriant pastovią bangą, turinčią 2-D taisyklingą šviesių ir tamsių dėmių raštą.

3D struktūrizavimas apšvitinant foto kietinamą neorganinę-organinę hibridinę dervą, naudojant elektronų arba jonų pluošto litografiją, apima jonų arba elektronų pluošto fokusavimą, paveikiantį raštuotą modelį per paviršių, sukuriant labai mažas struktūras. Jonų pluošto litografija reiškia tiesioginį rašymo procesą, kurio metu naudojamas siauras skenuojantis jonų pluošto šaltinis (pvz., 20 nm skersmens), paprastai iš galio jonų. Elektronų pluošto litografijos atveju mažesnės skiriamosios gebos sistemos gali naudoti terminius šaltinius, kurie dažniausiai yra sudaryti iš lantano heksaborido. Sistemose, kurioms taikomi didesnės skiriamosios gebos

reikalavimai, reikia naudoti lauko elektronų emisijos šaltinius, tokius kaip šildomas W/ZrO₂.

Po foto kietinamos neorganinės-organinės hibridinės dervos pagal išradimą, fotopolimerizacijos, naudojant bet kurį iš aukščiau paminėtų metodų, struktūrų, pagamintų bet kuriuo iš aukščiau išvardytų metodų, apdorojimas atliekamas poliniame organiniame tirpiklyje, kad būtų sukurtos 3D prieškeraminės struktūros. Minėtas polinis organinis tirpiklis, kaip buvo minėta, yra acetonas, metilizobutylketonas arba izopropanolis.

Galutinis keraminio 3D spausdinto objekto gamybos etapas yra pirolizė inertinėje atmosferoje. Gauta organinė silicio 3D forma neturi didelio kietumo, todėl turi būti atliekama jos pirolizė inertinėje atmosferoje. 3D struktūra patalpinta į aukštos temperatūros vamzdinę krosnį. Krosnis vakuumuojama, įleidžiamos inertinės dujos ir tokia procedūra kartojama tris kartus. Ilgainiui išlieka nenutrūkstamas inertinių dujų srautas. 3D struktūros atkaitinamos ant korundo substrato 5 valandas 1000 °C, inertinėje atmosferoje, kai temperatūros kilimo greitis yra 2 °C/min, ir tada 3D struktūros atvėsinaamos iki kambario temperatūros. Inertinė atmosfera yra argono arba azoto atmosfera.

IŠRADIMO ĮGYVENDINIMO PAVYZDŽIAI

Pagal konkretų pavyzdį pasirinkta foto kietinama neorganinė-organinė hibridinė derva susideda iš 1 masės dalies MAPTMS ir 4 dalių MTMS. MTMS ir MAPTMS pirmtakų hidrolizė yra vykdoma naudojant 0,1 M rūgšties tirpalą, o fotoiniciatoriaus kiekis yra 1 masės %, skaičiuojant pagal MAPTMS. Struktūros gaminamos lazerinės litografijos technologija; gamybos parametrai ir tolesnis procesas vyko taip, kaip aprašyta skyriuje „Detalus išradimo aprašymas“.

Vėliau struktūros buvo tiriamos skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM), kad būtų patvirtintas smulkių paviršiaus detalių išlikimas (Pav. 1). SEM mikrografijose rodomas tikslių savybių 3D periodinis giroidas (a-c) ir 3D fullereno formos struktūra (C60) su mažesniu fullerenu (C60) viduje (d, e) struktūrose, pagamintose naudojant lazerinę litografiją. Kiekvienu atveju kairėje pusėje - pradinė struktūra, o dešinėje - termiškai apdorota struktūra.

Gautos struktūros po terminio apdorojimo išlaiko savo formą be jokių

iškraipymų ir įtrūkimų, išskyrus simetrišką formos susitraukimą.

FTIR analizė pasirinkta įvertinti cheminės sandaros pokyčiams paruoštuose zoliuose, geliuose, polimeruose ir keramikoje. Būdingos FTIR absorbcijos smailės suteikia kokybinę informaciją apie hidrolizę, kondensaciją, polimerizaciją ir pirolizę.

Plačios juostos sugertis esanti ties $\approx 3350\text{ cm}^{-1}$ bangos ilgiu būdinga ašinei Si-OH arba C-OH grupių deformacijai, kuri atitinka galines hidrolizuotas silanų arba metanolio grupes, susidariusias po hidrolizės. Akivaizdu, kad kondensacijos metu iš medžiagos pasišalina metanolis, todėl gelio spektruose sumažėja -OH grupių juosta ($\approx 3330\text{ cm}^{-1}$).

Vykstant kondensacijai ir fotopolimerizacijai, C=O absorbcija ties 1720 cm^{-1} , būdinga esteriams, tampa platesnė, suskyla į dvi smailes ir pasislenka į didesnį bangų skaičių dėl C=O jungčių judrumo pasikeitimo po polimerizacijos. Be to, Si-O-C juosta po kondensacijos beveik išnyksta, patvirtindama pilną zolio hidrolizę ir kondensaciją. Po apšvitinimo (kai susidaro polimeras), C=C ryšiui priskiriamos smailės maždaug ties $1640\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ sumažėja, o tai rodo, kad vyksta gelio akrilato grupių polimerizacija (žiūr. Pav. 2 intarpą).

FTIR spektrai rodo pagrindinio polimero virsmo į keramiką ryšių persitvarkymus. Medžiaga, pirolizuota $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ turi tris smailes, priskiriamas tik neorganiniams ryšiams ($\approx 800\text{ cm}^{-1}$ Si-C; $\approx 440\text{ cm}^{-1}$ ir $\approx 1010\text{ cm}^{-1}$ Si-O-Si svyravimas ir tempimas, atitinkamai), rodo, kad organinės medžiagos nelieka ir susidaro tik neorganinis SiO_xC_y junginys.

Pagamintų zolio, gelio ir polimero lūžio rodikliai rodo pralaidumą elektromagnetinėms bangoms, padeda nustatyti gamybos koeficientą, kad būtų išvengta netikslumų, atsirandančių dėl šviesos kelio per medžiagą. Lūžio rodiklių matavimo rezultatai pavaizduoti Pav. 3.

Pirolitinė transformacija iš prieškeraminio polimero į keraminį buvo tiriama termogravimetrine analize azoto atmosferoje (Pav. 4). TGA analizė parodė, kad pirmtakai beveik visiškai suyra/išgaruoja egzoterminių procesų metu žemose temperatūrose (iki $300\text{ }^{\circ}\text{C}$) (likutinės masės MAPTMS $\approx 2,2\%$, MTMS $\approx 0\%$). Foto kietinamos neorganinės-organinės hibridinės dervos šiluminėje gravimetrinėje kreivėje stebimi keturi pagrindiniai skilimai. Pirmosios dvi neintensyvios (iki $300\text{ }^{\circ}\text{C}$) smailės gali būti siejamos su nesureagavusių pirmtakų skilimu hidrolizės,

kondensacijos ir fotopolimerizacijos metu. Foto kietinama neorganinė-organinė hibridinė derva endoterminiu būdu greičiausiai suyra 450 °C temperatūroje, o tai gali būti siejama su organinės dalies skilimu. Galiausiai 950 °C temperatūroje susidaro amorfinis SiO_xC_y ir lieka 76 % pradinės medžiagos masės. Šie rezultatai rodo, kad būtina atlikti hidrolizės ir kondensacijos procedūrą, kitu atveju po kaitinimo pirmtakai suyra žemoje temperatūroje nepavirsdami į keramiką.

Rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) analizė buvo atlikta naudojant Rigaku MiniFlex II difraktometrą, veikiantį Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$) geometrijoje. Duomenys buvo surinkti 2θ kampo ribose nuo 5° iki 80°, matuojant 0,01° žingsniu ir 10 °/min. skenavimo greičiu, naudojant Cu K α šaltinį su Ni filtru. SiO_xC_y keraminės struktūros, iškaitintos 1000 °C azoto atmosferoje, rentgeno spindulių difrakcijos analizės rezultatai yra pavaizduoti Pav. 5. Pirolizės produktui plačios smailės ties maždaug 10°, 22,5° ir maždaug 55° - 80° rodo atitinkamai amorfinių/stiklinių SiOC ir β -SiC keraminių medžiagų charakteristikas [Shi, Huimin & Yuan, Anboa & Xu, Jiaqiang. Tailored synthesis of monodispersed nano/submicron porous silicon oxycarbide (SiOC) spheres with improved Li-storage performance as an anode material for Li-ion batteries. (2017). Journal of Power Sources. 364, 1, 288-298. 10.1016/j.jpowsour.2017.08.051].

Mechaninės savybės, tokios kaip kietumas ir pagamintos keraminės plokštės bei lydyto kvarco Jungo modulio (PN: 5-0098-2) charakteristikos buvo išmatuotos Hysitron TI Premier nanoindenteriu su Berkovich deimantiniu zondų, kurio spindulys yra maždaug 87 nm. Devynios įpjovos, išdėstytos kvadratu, buvo padarytos kiekviename pavyzdyje, naudojant apkrova valdomą dalinio iškrovimo metodą, kai apkrovos yra nuo 100 mN iki 5 N.

Pav. 6a parodyta pagamintos SiO_xC_y keraminės plokštės ir lydyto kvarco (PN: 5-0098-2) kietumas ir Jungo modulis. Apskaičiuotas keramikos kietumas yra $12,30 \pm 0,17$ GPa, o lydyto kvarco nuoroda – $10,39 \pm 0,34$ GPa. Jungo modulis taip pat viršija lydyto kvarco reikšmę ($69,45 \pm 1,17$ GPa), kuri yra $88,47 \pm 4,15$ GPa.

Nors šiame išradimo aprašyme buvo išvardyta daugybė charakteristikų ir pranašumų kartu su konstrukcinėmis detalėmis ir ypatumais, aprašymas pateikiamas kaip išradimo įgyvendinimo pavyzdys. Nenukrypstant nuo išradimo principų, gali pasikeisti detalės, ypač forma, dydis ir išdėstymas, atsižvelgiant į plačiausiai suprantamas apibrėžties punktuose vartojamų sąvokų ir apibrėžimų reikšmes.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Foto kietinamos neorganinės-organinės hibridinės dervos gamybos būdas, skirtas kietųjų SiOxCy keraminių mikrostruktūrų gamybai, kai būdas apima foto kietinamos neorganinės-organinės hibridinės dervos sintezę, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad būdas apima etapus

(i) paruošimą (I) pirmojo alkoksisilano monomero, kuriame viena alkoksilo grupė yra pakeista nepolimerizuojama C1 grupe, ir kiti trys pakaitai yra hidrolizuojamos C1 alkanolio grupės; (II) antrojo alkoksisilano monomero, kuriame viena alkoksilo grupė yra pakeista polimerizuojama C7 akrilato grupe, ir kiti trys pakaitai yra hidrolizuojamos C1 alkanolio grupės;

(ii) atlikimą minėtų (I) ir (II) monomerų hidrolizės, esant vandeniui ir hidrolizės katalizatoriui uždaroje sistemoje, esant kambario temperatūrai ir atmosferiniam slėgiui, tokiu būdu išskiriant alkoholį, kuris tarnauja kaip įprastas tirpiklis;

(iii) lašinimą hidrolizuoto monomero (II) tirpalo į hidrolizuoto monomero (I) tirpalą, taip gaunant mišinį, kurio masės santykis yra atitinkamai 2:3 – 1:9;

(iv) minėto hidrolizuotų monomerų mišinio polikondensacijos atlikimą kaitinant atviroje sistemoje, padidintoje temperatūroje, kai minėta temperatūra palaikoma aukščiau minėto alkoholio tirpiklio virimo temperatūros ir žemiau minėtų hidrolizuotų monomerų virimo temperatūros, minėto alkoholio tirpiklio ir vandens garai yra pašalinami.

2. Būdas pagal 1 punktą, kur minėti alkoksisilantai yra trimetoksimetilsilanas (MTMS) (I) ir 3-(trimetoksisilil)propilmetakrilatas (MAPTMS) (II).

3. Būdas pagal 2 punktą, kur minėti hidrolizės katalizatoriai yra druskos rūgštis (0,01–1 M) dėl MTMS, ir trifluoroacto rūgštis (0,01–1 M) dėl MAPTMS.

4. Būdas pagal bet kurį iš 1-3 punktų, kur po (iii) pakopos į hidrolizuotų (I) ir (II) monomerų mišinį pridedamas papildomas fotoiniciatorius.

5. Būdas pagal 4 punktą, kur minėtas fotoiniciatorius yra 2-benzil-2-(dimetilamino)-1-[4-(morfolinil)fenil]-1-butanonas ir minėto fotoiniciatoriaus, galinčio

inicijuoti polimerizaciją, koncentracija yra intervale 0,1–2 masės % pagal hidrolizuoto monomero (I) masę.

6. Būdas pagal bet kurį iš 1-5 punktų, kur polikondensacija atliekama 50 °C palaikomoje temperatūroje 7 valandas, o alkoholio tirpiklio ir vandens garai pamažu pašalinami.

7. Foto kietinama neorganinė-organinė hibridinė derva, skirta kietųjų SiOxCy keraminių mikrostruktūrų gamybai, apimanti neorganinę medžiagą pirmtake ir organinę medžiagą pirmtake, b e s i s k i r i a n t i t u o, kad derva apima pirmtako trimetoksimetilsilano ir pirmtako 3-(trimetoksisilil)propilmetakrilato masės santykį intervale 3:2 – 9:1.

8. Foto kietinama neorganinė-organinė hibridinė derva pagal 7 punktą, kur ji apima minėtų MTMS:MAPTMS monomerų masės santykį, kuris yra 4:1.

9. Kietųjų SiOxCy keraminių mikrostruktūrų gamybos būdas, kur būdas apima foto kietinamos neorganinės-organinės hibridinės dervos pateikimą, 3D struktūros modelio sukūrimą kompiuterine programa, apšvitinant foto kietinamą neorganinę-organinę hibridinę dervą, kad būtų inicijuota lokalizuota ir kontroliuojama polimerizacija, kad susidarytų paveikta 3D forma, pagamintų konstrukcijų apdorojimą poliniame organiniame tirpiklyje, kad būtų pagamintos 3D prieškeraminės dervos struktūros, nukreipimą prieškeraminės polimerinės 3D struktūros pirolitiniame transformavimui, kad susidarytų keraminė mikrostruktūra b e s i s k i r i a n t i s t u o, kad foto kietinama neorganinė-organinė hibridinė derva yra derva pagal 7 arba 8 punktą, veikiama femtosekundinio lazerio šaltiniu, kad būtų gauta polimerinė 3D struktūra.

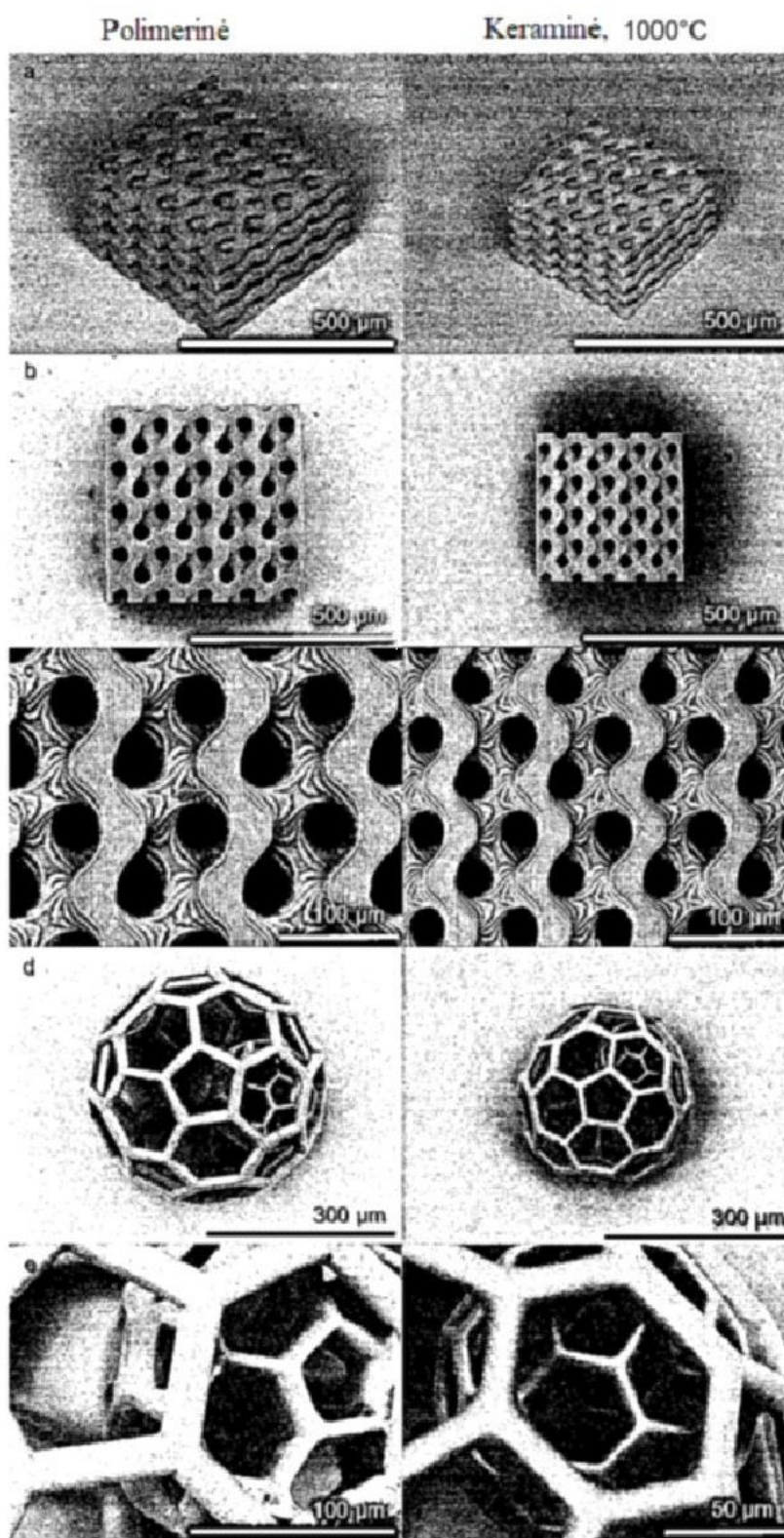
10. Būdas pagal 9 punktą, kur minėta polimerinė 3D struktūra patalpinama į krosnį ir kaitinama 1000 °C temperatūroje 5 valandas inertinių dujų atmosferoje, esant temperatūros kilimo greičiui 2 °C/min., ir atvėsinama iki kambario temperatūros.

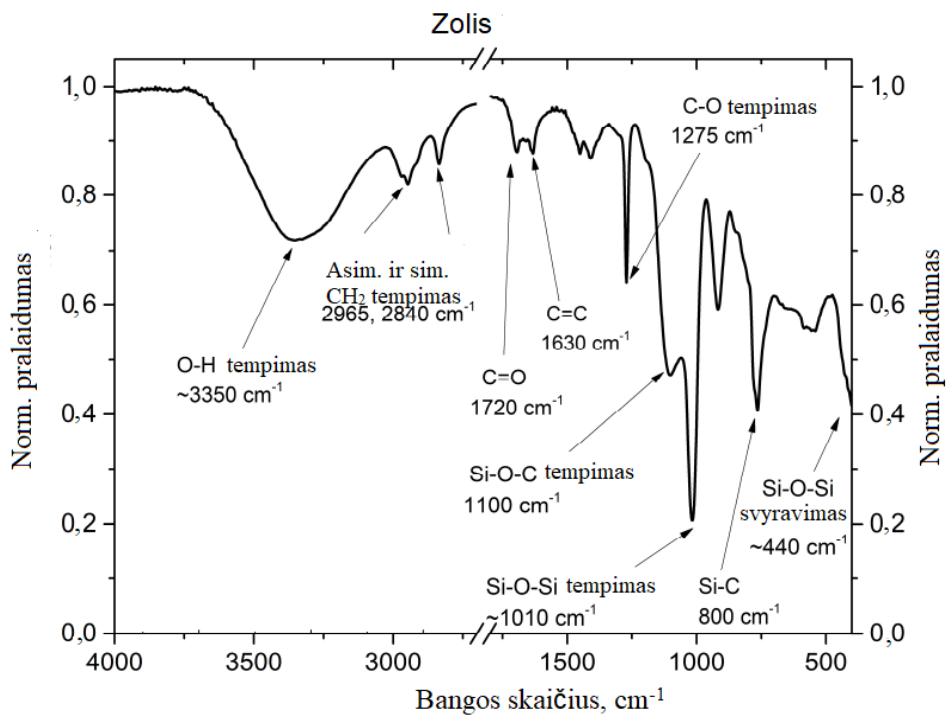
11. Būdas pagal bet kurį 9 arba 10 punktą, kur minėtas polinis organinis tirpiklis yra acetonas, metilizobutylketonas arba izopropanolis.

12. Būdas pagal 10 arba 11 punktą, kur procedūra atliekama skenuojant Gauso intensyvumo pasiskirstymą arba bet kokį struktūrizuotą spindulį, sukuriantį pakankamą maksimalų intensyvumą, kad būtų inicijuota lokalizuota fotopolimerizacijos reakcija.

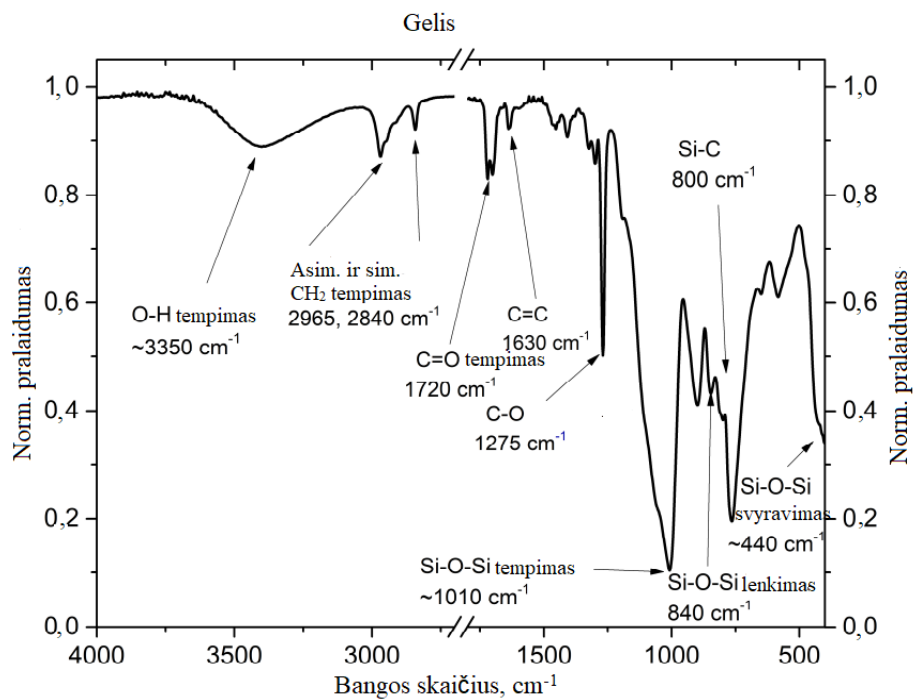
13. Būdas pagal bet kurį iš 10 – 12 punktų, kur lazerinis struktūrizavimas atliekamas naudojant daugiafotonės polimerizacijos metodą, naudojant impulsinį lazerio spindulį, kurio trukmė 50 – 600 fs, 220 – 1100 nm bangos ilgis ir 50 kHz – 80 MHz pasikartojimo dažnio impulsai, sufokusuoti objektyvu su diafragma 0,2 – 1,4 NA.

14. Būdas pagal bet kurį iš 10 – 13 punktų, kur minėta inertinių dujų atmosfera yra argono arba azoto atmosfera.

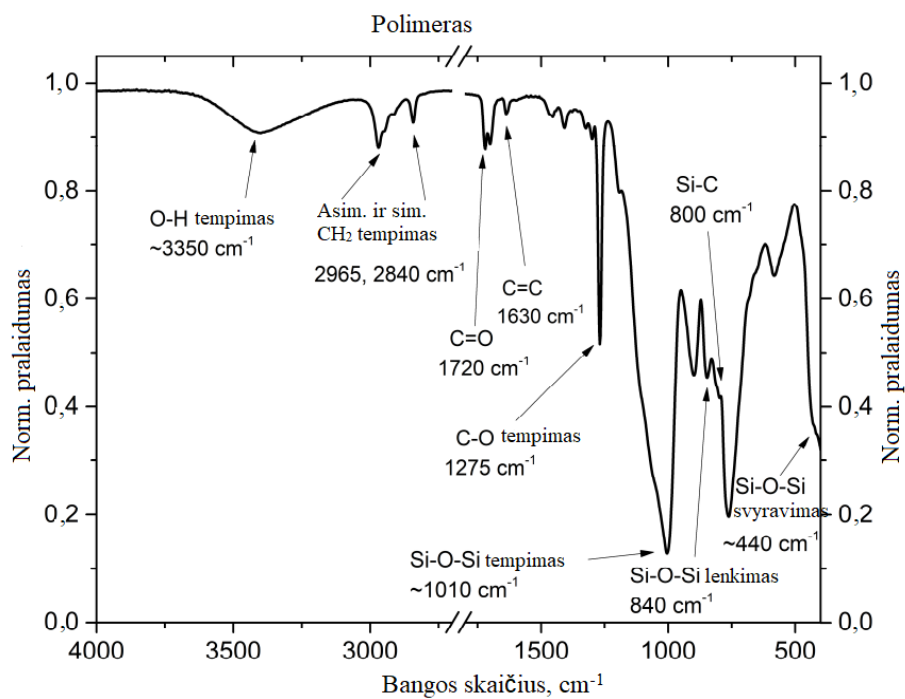




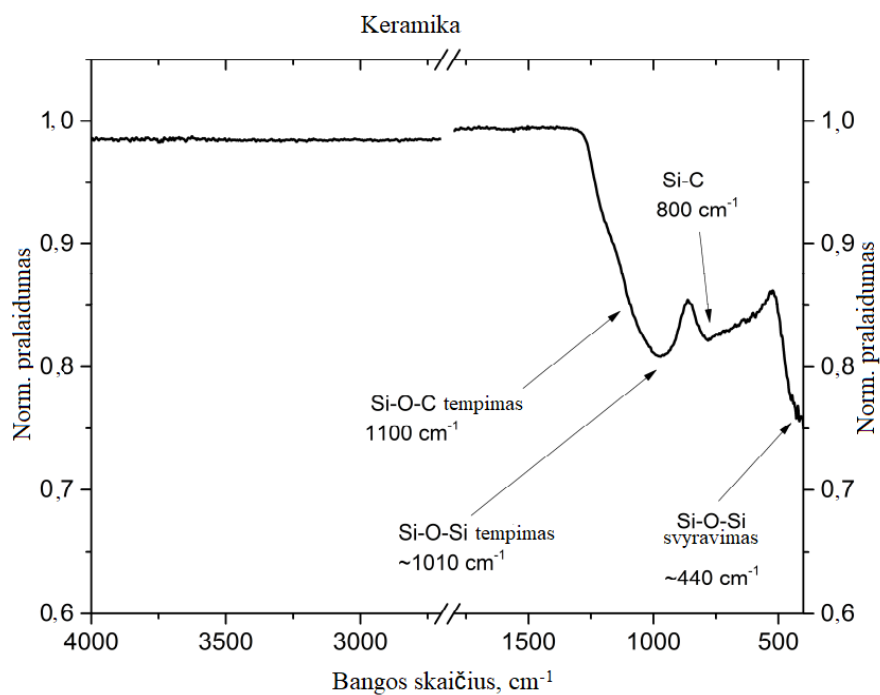
Pav. 2a



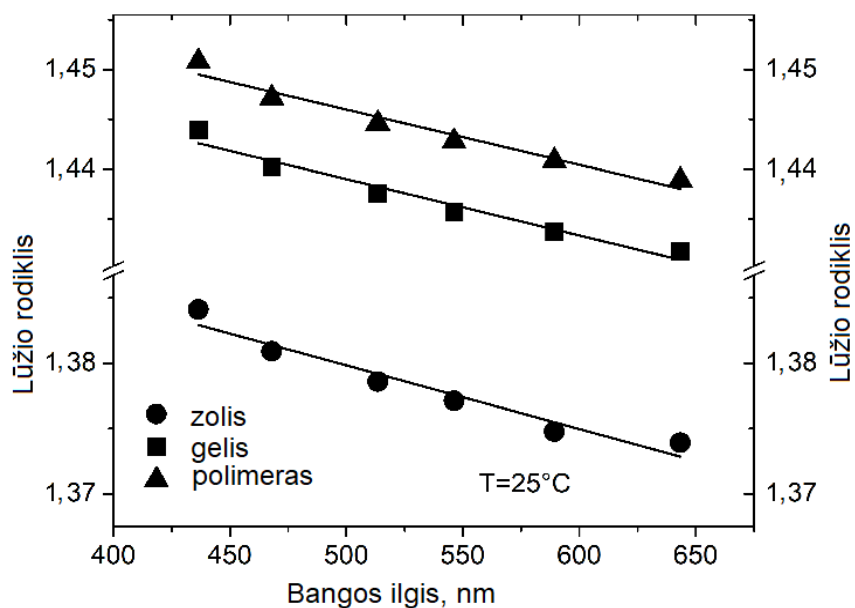
Pav. 2b



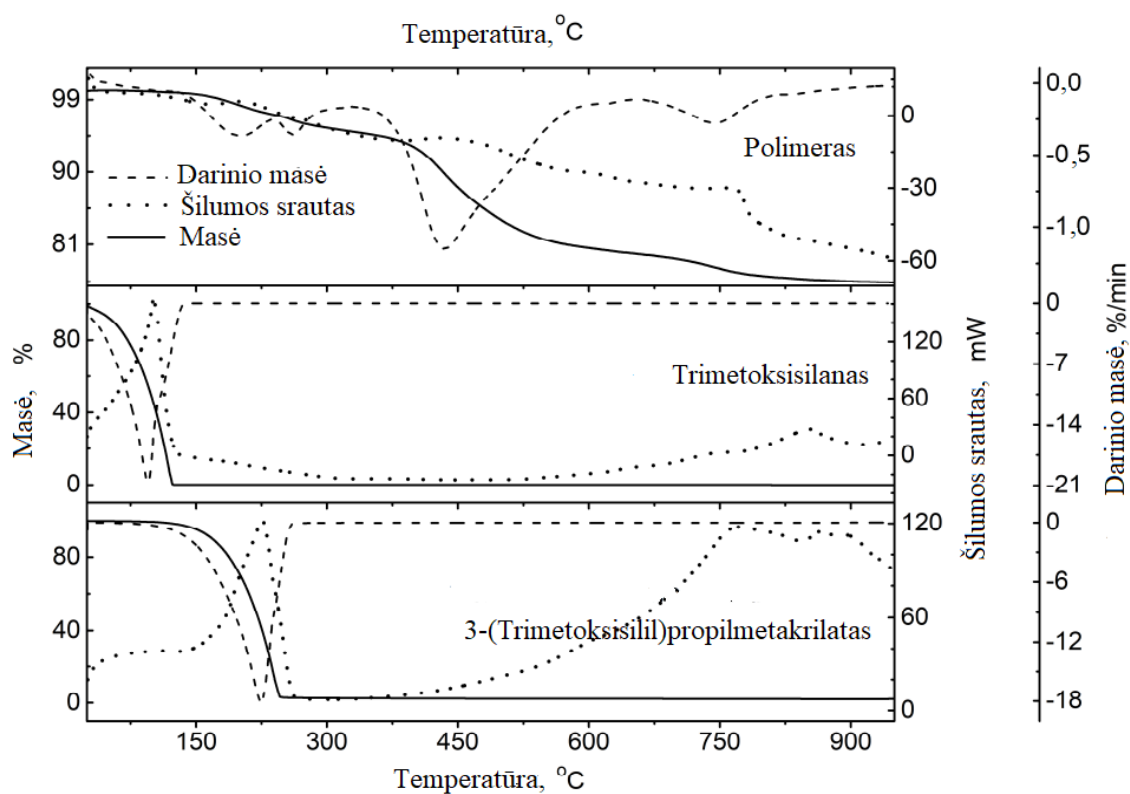
Pav. 2c



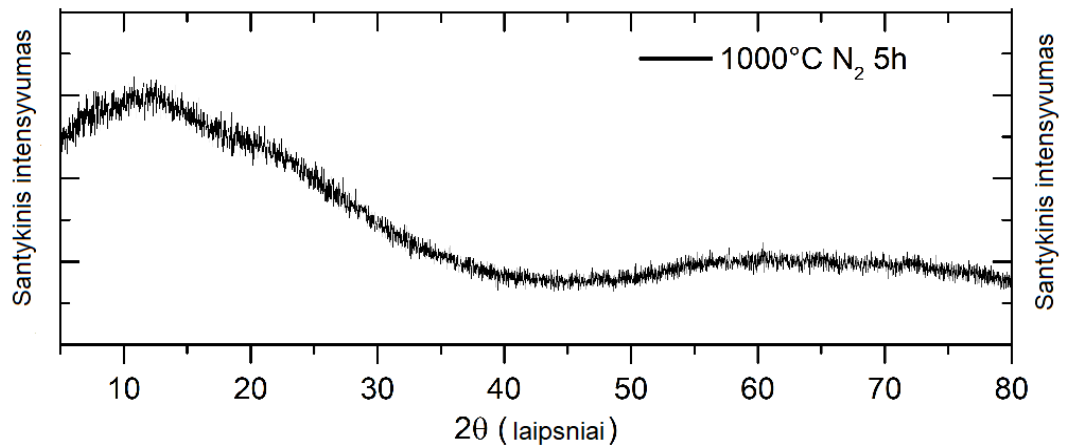
Pav. 2d



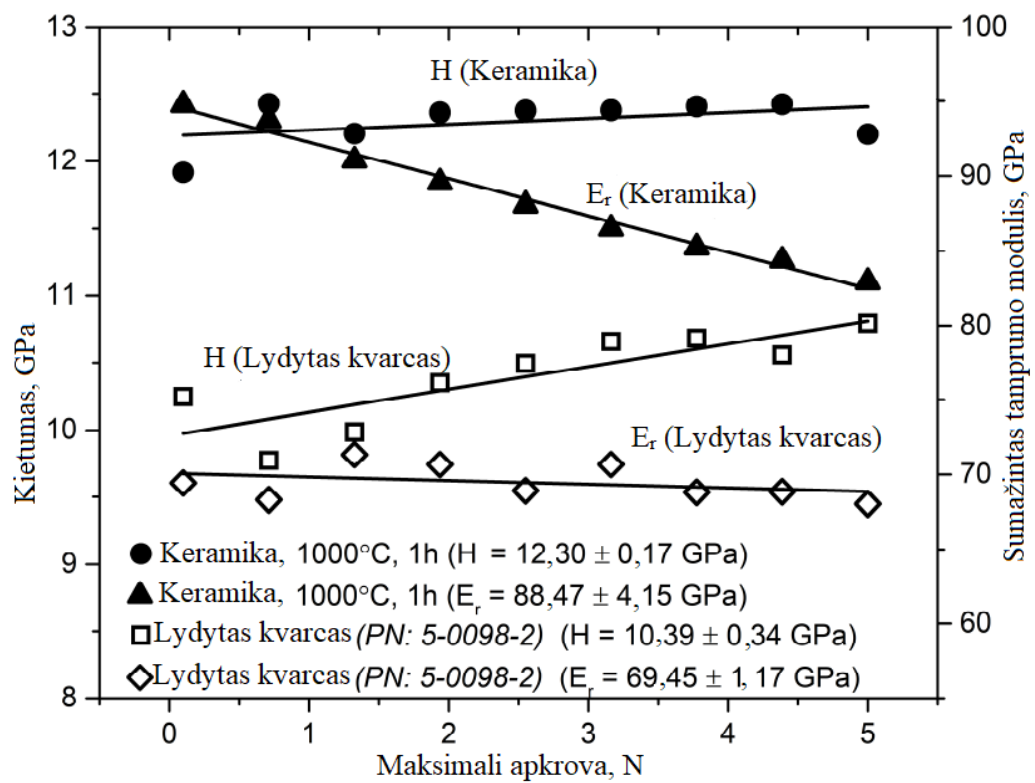
Pav. 3



Pav. 4

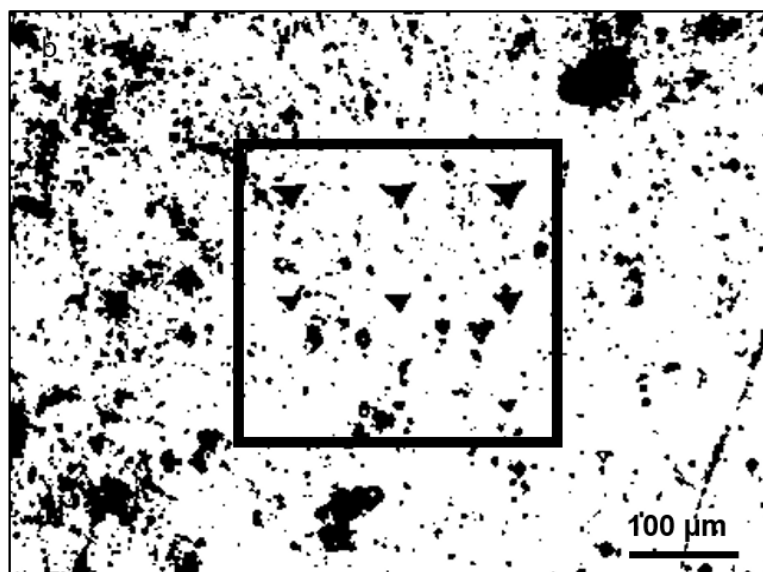


Pav. 5



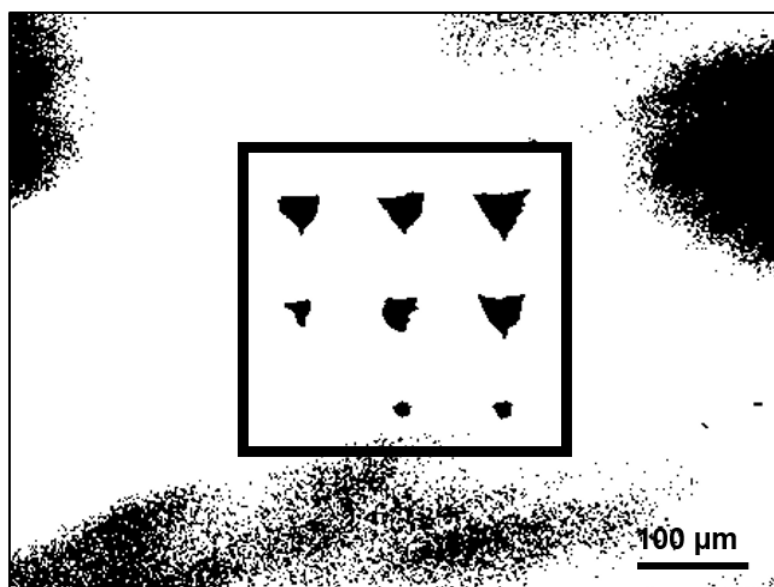
Pav. 6a

Keraminė plokštė
1000°C



Pav. 6b

Lydytas kvarcas
(PN: 5-0098-2)



Pav. 6c