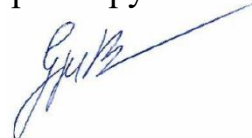


**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



РУДЕНКО ЮРИЙ ГЕННАДЬЕВИЧ

**СВЕТОТВЕРЖДАЕМЫЕ УРЕТАН(МЕТ)АКРИЛАТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ
ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ВАННЕ**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и
КОМПОЗИТОВ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
К.х.н., Чапала Павел Петрович

Москва – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1. Фотополимеризация в ванне и ее разновидности.....	10
1.1.1 Стереолитография (SLA).....	12
1.1.2 Технология 3SP (Scan, Spin, Selectively Photocure)	13
1.1.3 Двухфотонная полимеризация (2 Photon Polymerization, 2PP).....	14
1.1.4 Цифровая световая проекция (Digital Light Projection, DLP)	14
1.1.5 Непрерывное формирование изделия через жидкую границу раздела (Continuous Liquid Interface Production, CLIP).	16
1.1.6 Печать с использованием жидкокристаллического дисплея (Liquid Crystal Display, LCD)	17
1.2 Светоотверждаемые материалы	18
1.2.1 Фотоинициаторы для светоотверждаемых материалов	19
1.2.2 Олигомеры используемые для светоотверждаемых материалов	23
1.2.3 Компоненты для синтеза уретанакрилатов	24
1.2.3.1 Изоцианаты, применяемые для синтеза ОУ(М)А.....	24
1.2.3.2 Соединения с подвижным водородом, применяемые для синтеза ОУ(М)А ..	26
1.2.3.3 Производные (мет)акриловой кислоты применяемые для синтеза ОУ(М)А .	28
1.3 Синтез ОУ(М)А.....	31
1.3.1 Метод прямого присоединения	34
1.3.2 Метод обратного присоединения	36
1.3.3 Сравнительный анализ прямого и обратного метода присоединения.....	38
1.3.4 Побочные реакции при синтезе ОУ(М)А	42
1.4 Влияние строения ОУ(М)А на свойства светоотверждаемых материалов и изделий на их основе	43
1.5 Мономеры, используемые для VPP-технологии	49
1.6 Влияние мономеров и олигомеров на реакционную способность светоотверждаемого материала.	51
1.7 Параметры 3D-печати VPP-технологии	52
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	56
2.1 Материалы	56

2.2 Методы исследования	59
2.3 Синтез олигомеров	67
2.4 Состав светоотверждаемых композиций.....	76
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ	78
3.1 Влияние строения ОУА на свойства светоотверждаемых материалов	78
3.1.1 Синтеза ОУА для VPP	78
3.1.2 Влияние строения ОУА на вязкость	82
3.1.3 Влияние строения ОУА, реакционную способность.....	85
3.1.4 Влияние строения ОУА на физико-механические свойства	88
3.2 Синтез ОУМА и ОУММА для создания эластичных материалов	92
3.2.1 Синтез ОУМА и ОУММА.....	92
3.2.2 Исследование реакции деблокирования	95
3.2.3 Вязкость светоотверждаемых материалов на основе ОУМА/ОУММА	98
3.2.4 Реакционная способность светочувствительных композиций	103
3.2.5 Физико-механические свойства изделий на основе полученных композиций	105
3.2.6 Самовосстанавливающиеся материалы на основе ОУММА.....	108
3.3 Влияние параметров излучения на основные характеристики VPP.....	109
3.3.1 Влияние параметров излучения на критическую энергию фотополимеризации E_c	109
3.3.3 Влияние интенсивности излучения на конверсию двойных связей	112
3.3.4 Влияние интенсивности излучения на конверсию двойных связей при повышенных температурах.....	115
3.3.5 Влияние интенсивности излучения на физико-механические свойства отвержденных материалов	116
3.3.6 Влияние интенсивности излучения на D_p и точность печати.....	120
3.4 Влияние строения ФИ и его концентрации на точность печати и цитотоксичность	126
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	137
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	139
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	141
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	159

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Фотополимеризация в ванне – одна из наиболее значимых технологий аддитивного производства, которая позволяет получать изделия сложной геометрии с высокой точностью и хорошей воспроизводимостью, что в свою очередь обусловило широкое применение технологии в прототипировании, стоматологии, медицине, ювелирной промышленности, а также других отраслях.

Наиболее распространёнными материалами для фотополимерной 3D-печати являются светоотверждаемые композиции, проявляющие жёсткие и ударопрочные свойства, применяемые для функционального прототипирования и изготовления медицинских изделий, где дополнительное значение приобретают высокая биосовместимость, стабильность состава и предсказуемость свойств после печати и постобработки.

Вместе с тем развитие технологии требует расширения спектра доступных материалов, включая гибкие, эластичные и мягкие системы. Особый интерес представляет разработка светоотверждаемых материалов для получения мягких изделий, которые одновременно обладали бы низкой твёрдостью, высокой прочностью при растяжении и способностью к самозалечиванию. Несмотря на существующие примеры изготавливаемых гибких изделий методом фотополимеризации в ванне, задача создания действительно мягких материалов остаётся нерешённой в полной мере.

С развитием материалов совершенствуются и технологические подходы к повышению производительности фотополимеризации в ванне: увеличение мощности источников излучения, изменение спектрального диапазона отверждения, повышение механической скорости перемещения платформы, оптимизация толщины слоя и режимов экспонирования. Все эти технологические подходы направлены на увеличение скорости печати. Однако увеличение скорости печати может сопровождаться неполным отверждением, ростом внутренних напряжений, ухудшением межслойной адгезии и изменением конечных механических свойств изделия. Ключевую роль в рецептуре светоотверждаемых композиций для 3D-печати занимают олигомеры. Именно их функциональность и молекулярная масса определяют фундаментальные физико-химические и реологические свойства как самой жидкой композиции, так и комплекс эксплуатационных характеристик конечного изделия, формируемого в процессе 3D-

печати. Направленный синтез олигомеров позволяет получать светоотверждаемые композиции с заданным комплексом свойств.

В связи с этим оптимизация состава светоотверждаемых композиций для фотополимеризации в ванне должна рассматриваться совместно с их параметрами печати и постобработки. Таким образом, актуальными направлениями являются синтез новых олигомеров для создания светоотверждаемых композиций для фотополимерной 3D печати и оптимизация как технологических (реологических, реакционной способности), так и эксплуатационных свойств светоотверждаемых составов на их основе.

Степень разработанности темы. Исследования в области разработки олигомеров для фотополимеризации, направленные на регулирование физико-механических свойств, проводились ведущими российскими и зарубежными научными коллективами: МГУ им. М. В. Ломоносова (к.х.н. Булгаков Б.А., к.х.н. Нечаусов С.С. исследования в области синтеза термостойких олигомеров-малеимидов), компанией АО «ОЭЗ ВладМиВа» (д.х.н., проф. Чуев В.П. – создание метакрилат-содержащих композитов для стоматологии), Vienna University of Technology (PhD, проф. Robert Liska, исследования в области фотоинициирования, фотополимеризации, 3D печати и биомедицинских полимеров).

Принципиально новым решением, не имеющим аналогов в предшествующих исследованиях, является разработка научных принципов направленного синтеза уретан(мет)акрилатов для фотополимерной 3D печати, учитывающих основные требования для технологии фотополимеризации в ванне: пониженная вязкость композиций, высокая скорость полимеризации, максимальная точность изделий и заданный уровень физико-механических свойств. Дополнительно предложен экспресс-метод оценки точности напечатанных на 3D-принтере изделий.

Целью работы является создание методологии получения светоотверждаемых материалов, объединяющих пониженную вязкость, высокую скорость фотополимеризации и высокую точность, а также требуемый уровень физико-механических свойств для реализации технологического процесса 3D-печати.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- 1) Разработать новые подходы по получению прочных и эластичных материалов для фотополимерной 3D-печати;

- 2) Определить закономерности влияния строения олигоуретан(мет)акрилатов и олигоуретанмочевинметакрилатов на свойства светоотверждаемых композиций и изделий на их основе;
- 3) Определить закономерности влияния параметров источника излучения на процесс фотополимеризации в ванне, точность формируемых изделий;
- 4) Определить закономерности влияния компонентов светоотверждаемых композиций на биосовместимость получаемых изделий.

Научная новизна результатов. Научная новизна диссертационной работы заключается в установлении закономерностей влияния химической структуры уретан(мет)акриловых и уретанмочевинметакриловых олигомеров, фотоинициирующих систем и параметров фотополимеризации на свойства (физико-механические, цитотоксичность, точность) светоотверждаемых композиций, предназначенных для фотополимеризации в ванне.

Показано, что направленное изменение структуры уретанакриловых олигомеров за счёт варьирования акриловой функциональности, введения инертных низкомолекулярных фрагментов и использования различных изоцианатов позволяет целенаправленно регулировать вязкость, реакционную способность олигомера, а также конверсию двойных связей, температуру стеклования, физико-механические характеристики отверждённого материала на его основе.

Показана возможность использования *трет*-бутиламиноэтилметакрилата (*m*-БАЭМА) в качестве эффективного блокирующего агента изоцианатных групп. Выявлена роль *m*-БАЭМА в формировании материалов с выраженным эффектом самозалечивания за счёт способности к ретро-реакции стерически-затрудненных производных мочевины.

Установлено, что формирование взаимопроникающих полимерных сеток при взаимодействии изоцианатных групп с агентами удлинения цепи является эффективным способом повышения прочности и регулирования физико-механических характеристик эластичных материалов.

Установлено, что критическая энергия фотополимеризации (E_c) и глубина проникновения (D_p) зависят от интенсивности излучения. Показано, что изменение длины волны источника света с 385 до 405 нм приводит к изменению E_c и D_p вследствие различий в спектральном перекрытии поглощения фотоинициаторов, пигментов и других компонентов с излучением источника света.

Впервые систематически показано влияние интенсивности излучения и температуры процесса фотополимеризации на конверсию двойных связей, присутствующих в строении олигомера, и прочностные свойства изделий на основе уретанакриловых светоотверждаемых материалов.

Установлено, что увеличение интенсивности света при постоянной энергетической дозе может приводить к снижению конверсии двойных связей, тогда как повышение температуры способствует её увеличению.

Впервые изучен широкий ряд коммерчески-доступных ацилфосфиноксидных фотоинициаторов, применяемых для фотополимеризации в ванне. Показано, что строение и концентрация фотоинициатора влияет на цитотоксичность, точность печати и реакционную способность композиций.

Теоретическая и практическая значимость результатов. Созданы комплексные подходы в разработке светоотверждаемых композиций для VPP с регулируемыми технологическими и эксплуатационными свойствами. Показано, что варьирование структуры и функциональности уретанакриловых олигомеров, а также введение инертных фрагментов позволяют управлять вязкостью, реакционной способностью исходной светоотверждаемой композиции, физико-механическими свойствами изделий, что может быть использовано при разработке новых материалов для 3D-печати.

Разработаны композиции на основе олигоуретанмочевинметакрилатов, обеспечивающие получение эластичных материалов перспективных для изготовления мягких функциональных изделий методом VPP, отличающихся повышенной прочностью, высоким относительным удлинением и эффектом самозалечивания.

Полученные данные о влиянии интенсивности излучения, температуры могут быть использованы для оптимизации режимов печати и постобработки, повышения точности получаемого изделия и конверсии двойных связей, улучшения механических свойств 3D-печатных изделий. Помимо этого, разработан экспресс-метод оценки точности напечатанных изделий.

Результаты исследования ряда фотоинициаторов позволяют обоснованно выбирать фотоинициирующую систему с учётом требований к точности печати, биосовместимости и реакционной способности, что важно при разработке светоотверждаемых материалов медицинского и инженерного назначения.

Внедрен на производстве светоотверждаемый материал HARZ Labs Dental Model Light Grey.

Методология и методы исследования. Методология работы выстроена в соответствии с принципом создания изделий методами фотополимеризации в ванне и включает три иерархических уровня: 1) молекулярный дизайн олигоуретан(мет)акрилатов и олигоуретанмочевинметакрилатов; 2) оптимизация фотополимерных композиций на их основе; 3) валидация физико-механических свойств и точности получаемых изделий.

Положения, выносимые на защиту

1. Исследование влияния структуры олигоуретан(мет)акрилата на свойства светоотверждаемых материалов;
2. Создание подходов по получению эластичных материалов с высокими прочностью и относительным удлинением при растяжении;
3. Оценка влияния природы удлинителя цепи на характеристики светоотверждаемых материалов;
4. Влияние параметров источника излучения на основные параметры фотополимеризации в ванне;
5. Влияние мощности источника излучения на конверсию двойных связей светоотверждаемого материала;
6. Исследование зависимости точности печати и разработка метода ее оценки;
7. Исследование влияние структуры фотоинициатора на точность печати и цитотоксичность.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов, представленных в диссертационной работе, подтверждена всесторонним анализом современной литературы, многократным повторением экспериментов, широкой апробацией результатов и использованием современных физико-химических методов анализа, включающих: ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопию, ИК-спектроскопию, термический анализ (дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), включая фото-ДСК), APPI-масс-спектрометрию, ИК-спектроскопию, гель-проникающую хроматографию, флуоресцентную микроскопию, спектрофотометрию, дополненных методом оптического 3D-сканирования для прецизионного контроля геометрических параметров.

Публикации. Основное содержание работы изложено в одиннадцати печатных работах, в числе которых пять статей в изданиях, индексируемых в международной базе данных Scopus, и шесть тезисов международных и всероссийских конференций.

Апробация работы Основные результаты диссертационного исследования представлены на следующих конференциях: международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2023, 2024, 2026), девятая всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2024» (Москва, 2024), международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (с. Эльбрус, 2025), XI молодежная конференция ИОХ РАН к 165-летию со дня рождения академика А.Е. Фаворского (Москва, 2025).

Личный вклад автора. Вклад автора заключается в непосредственном участии во всех этапах работы – от постановки задачи, планирования и выполнения экспериментов (синтез новых олигомеров, исследование параметров печати, изготовление образцов для исследования физико-химических свойств, цитотоксичности) до обсуждения, анализа и оформления полученных результатов, в том числе написания статей.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 159 страницах машинописного текста и включает в себя введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение, список сокращений, список литературы из 193 источников, приложение. Работа содержит 16 таблиц и 101 рисунок.

Работа выполнена в РХТУ им. Д. И. Менделеева на кафедре Химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Фотополимеризация в ванне и ее разновидности

Фотополимеризация в ванне (Vat photopolymerization, VPP) – одно из направлений аддитивных технологий, в которой создание изделий основано на реакции полимеризации находящегося в кювете светоотверждаемого материала под действием источника излучения [1, 2].

VPP относится к числу наиболее доступных аддитивных технологий. Сочетание высокой точности, производительности и возможности получения изделий с заданным комплексом свойств определяет востребованность и перспективность данной технологии на современном этапе развития аддитивного производства.

Различают несколько подвидов VPP: стереолитография, двухфотонная полимеризация, цифровая световая проекция, печать с использованием жидкокристаллических дисплеев и др. Но всех их объединяет процесс, который состоит из нескольких последовательных этапов:

- 1) создание 3D-модели при помощи сканирования физических объектов [3, 4] или систем автоматизированного проектирования [5-7];
- 2) разбиение 3D-модели на слои заданной толщины [8];
- 3) изготовление изделия при помощи VPP 3D-принтера за счет воздействия излучения на светоотверждаемую композицию;
- 4) дополнительная обработка изделий (очистка от избытков материала, финальная полимеризация) [9-11].

С конструкционной точки зрения VPP реализуется по двум основным схемам: «сверху-вниз» и «снизу-вверх» (Рисунок 1).

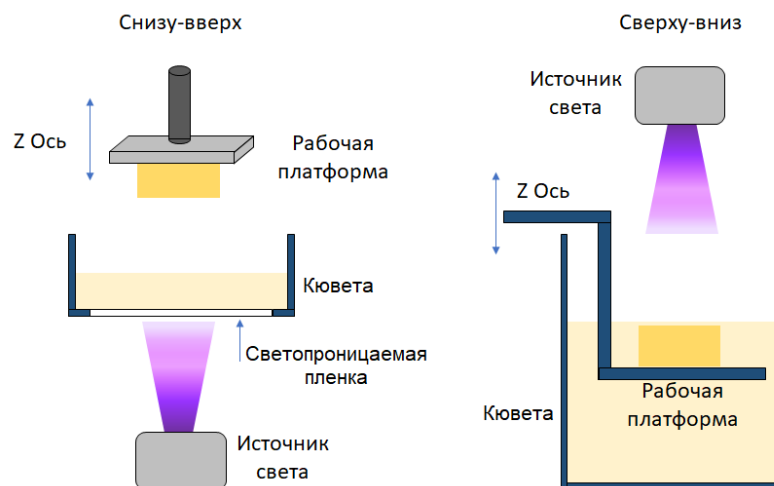


Рисунок 1 – Печать «снизу-вверх» и «сверху-вниз»

При печати по схеме «снизу-вверх» источник излучения расположен под кюветой со светоотверждаемым материалом, дно которой наиболее часто выполнено из светопроницаемой пленки. Под действием излучения на рабочей платформе или на ранее сформированном слое изделия происходит локальное отверждение материала с образованием слоя заданной толщины.

Сформированный слой отделяется от светопроницаемой пленки и поднимается на определенное расстояние, в зазор между изделием и светопроницаемой пленкой затекает свежая порция материала, и платформа позиционируется для формирования следующего слоя. По мере изготовления изделия рабочая платформа постепенно поднимается. После формирования каждого слоя модель испытывает растягивающие нагрузки, вызванные отрывом слоя от светопроницаемой пленки, что может приводить к деформации изделия, нарушению межслойной адгезии.

При печати по схеме «сверху-вниз» источник излучения расположен над кюветой со светоотверждаемым материалом, а рабочая платформа постепенно опускается в объем материала по мере изготовления изделия.

Формирование изделия осуществляется послойно за счет локального отверждения материала в областях, где производится экспозиция излучения. В отличие от схемы «снизу-вверх», в данном случае отсутствует стадия отделения отвержденного слоя от светопроницаемой пленки, что снижает механические нагрузки на изделие и способствует более стабильному протеканию процесса. Вместе с тем существенным недостатком схемы «сверху-вниз» является необходимость заполнения кюветы большим объемом материала [12, 13].

Для сохранения высокой производительности, обеспечения достаточного растекания материала и предотвращения перегрузки механических узлов 3D-принтера вязкость светоотверждаемых материалов ограничивается значением порядка 5 Па·с.

В процессе VPP 3D-печати образующийся объект обладает определенным набором физико-механических параметров. Такое состояние обычно принято называть «green body» (зеленое состояние; состояние «сразу после печати»). Состояние «сразу после печати» относится к состоянию бездефектных 3D-печатных изделий без каких-либо видимых повреждений непосредственно после печати, которая выполняется с использованием минимально необходимой энергии. Система, находящаяся в таком состоянии еще не успевает набрать свои конечные свойства, поэтому необходимо

использовать дальнейшую обработку для стабилизации физико-механических свойств изделия [12]. Подбор оптимальных условий дополнительной обработки позволяет добиться существенного увеличения прочностных параметров, а также повышает биосовместимость получаемых изделий [14].

1.1.1 Стереолитография (SLA)

Стремительное развитие SLA приходится на середину 80-х годов прошлого столетия. В 1984 году Чарльз Халл стал одним из первопроходцев в современном аддитивном производстве благодаря разработке технологии SLA [15].

Данная технология осуществляет построение изделия за счет избирательного послойного отверждения светоотверждаемого материала в кювете при помощи лазера, который при помощи системы зеркал сканирует каждую заданную точку текущего слоя (Рисунок 2) [12, 13, 16].

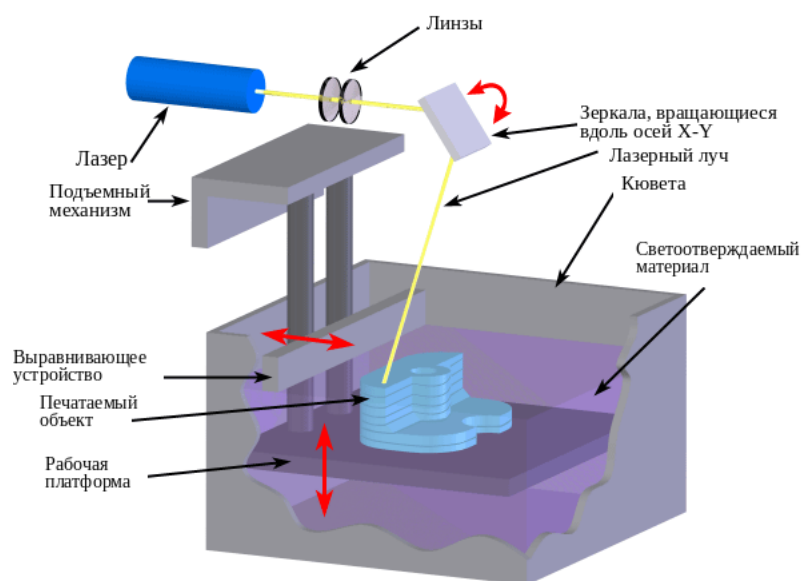


Рисунок 2 – Схематическое устройство SLA 3D-принтера, работающего по принципу сверху-вниз

В SLA обычно применяются источники излучения с длинами волн 355 и 405 нм. Для современных промышленных SLA-систем, включая установки 3D Systems, Stratasys Neo и UnionTech, наиболее характерно использование излучения 355 нм. Такие лазерные источники являются более сложными и дорогостоящими, однако обеспечивают высокую стабильность луча, точную фокусировку и, как следствие, высокое качество формирования слоёв [17].

В настольных SLA-системах, напротив, чаще применяется излучение с длиной волны 405 нм. Это связано с доступностью компактных и относительно недорогих полупроводниковых лазерных диодов, использование которых позволяет существенно упростить конструкцию оборудования и снизить его стоимость по сравнению с системами, работающими на длине волны 355 нм [18].

К преимуществам SLA относятся высокая детализация, точность построения (соответствие изготовленного изделия исходной CAD-модели), хорошее качество поверхности и возможность получения изделий сложной геометрии. Основным недостатком технологии является сравнительно невысокая скорость печати, которая определяется скоростью перемещения лазера [19].

1.1.2 Технология 3SP (Scan, Spin, Selectively Photocure)

Развитие SLA, связанное с желанием преодолеть ее недостатки привело к появлению технологии 3SP, разработанной компанией EnvisionTEC в 2013 г.

В отличие от классической SLA с неподвижной лазерной оптикой, в 3SP используется подвижный сканирующий модуль, перемещающийся по оси X, тогда как формирование траектории по оси Y обеспечивается лазерами и быстро вращающимся ортогональным зеркалом (Рисунок 3).

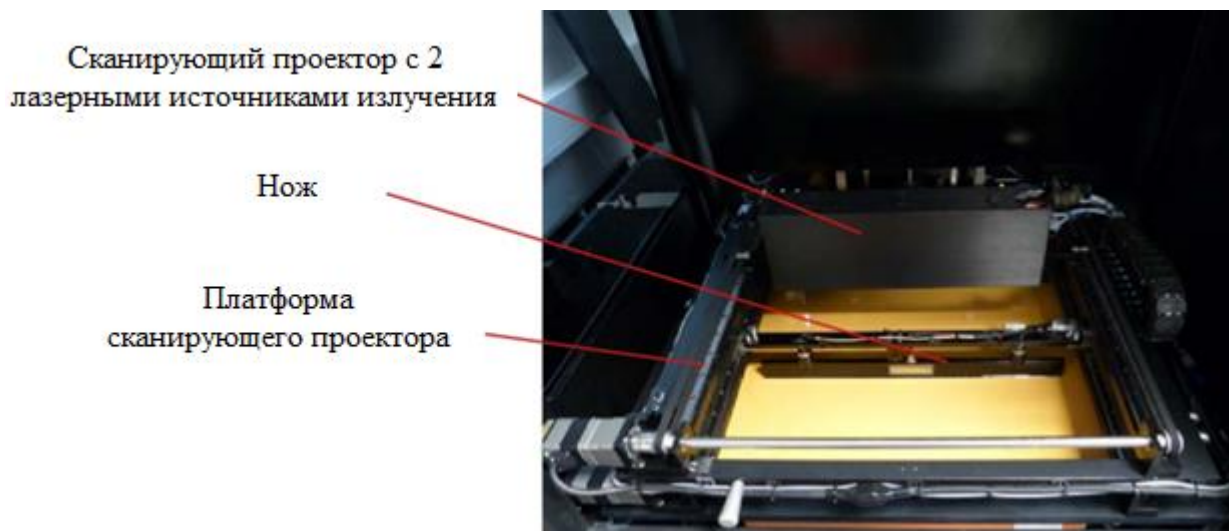


Рисунок 3 – Рабочая область 3SP 3D-принтера XEDE EnvisionTEC

Такое решение было предложено для преодоления ограничений SLA технологии при увеличении области построения, прежде всего связанных с ухудшением однородности пятна лазера, снижением точности по краям рабочей зоны и падением

производительности. Вместе с тем, 3SP сохраняет ряд общих недостатков SLA, таких как конструкционная сложность и высокая стоимость оборудования [20].

1.1.3 Двухфотонная полимеризация (2 Photon Polymerization, 2PP)

Технология 2PP возникла в результате развития SLA и впервые была представлена в 1997 году, показав возможность создания изделий за счёт двухфотонно-инициированной полимеризации под действием фемтосекундного титан-сапфирового ИК-лазера, генерирующего излучение с длиной волны около 790 нм и длительностью импульса порядка 200 фс (Рисунок 4) [21]. При построении изделий полимеризация инициируется локально только в очень малом объёме вблизи фокуса излучения, где плотность энергии достаточна для двухфотонного поглощения [22]. Основными преимуществами 2PP являются сверхвысокое пространственное разрешение, возможность формирования структур с размерами, не превышающих несколько сотен нанометров, а также возможность полимеризации материала непосредственно в объёме композиции.

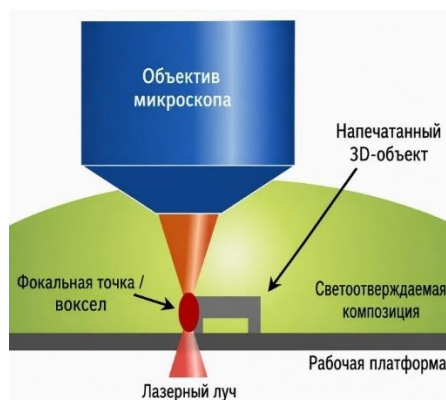


Рисунок 4 – Схематический принцип работы 2PP 3D-принтера

Вместе с тем к недостаткам технологии относятся крайне низкая производительность, высокая стоимость оборудования и ограниченный выбор светоотверждаемых композиций для эффективной двухфотонной инициации [23].

1.1.4 Цифровая световая проекция (Digital Light Projection, DLP)

DLP-технология сформировалась в результате развития SLA за счёт перехода от точечного лазерного сканирования к проекционному отверждению целого слоя, что стало основным фактором дальнейшего развития DLP-печати как более производительной альтернативы. Ключевым элементом DLP-систем является цифровое микрозеркальное

устройство (Digital Micromirror Device, DMD), разработанного Ларри Хорнбеком в Texas Instruments в 1987 году [24] (Рисунок 5).

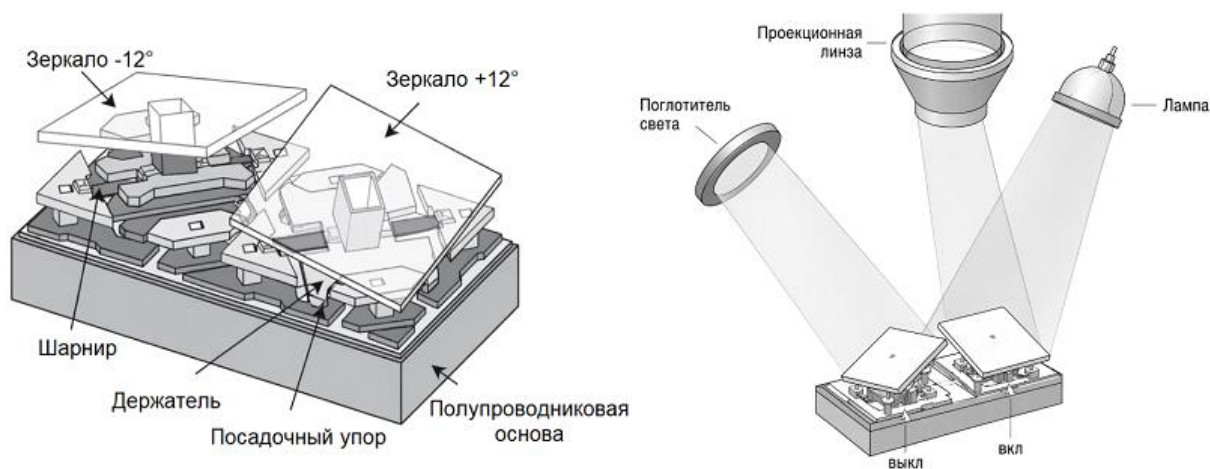


Рисунок 5 – Схематическое строение и принцип работы пикселя DMD

Пиксель DMD представляет собой электромеханический элемент. В процессе работы он может находиться в двух устойчивых состояниях микрозеркала ($+12^\circ$ и -12° для большинства современных DMD), которые определяются геометрией элемента и действием электростатических сил [25].

Именно эти два положения задают направление отклонения светового потока. Положительное состояние (+) соответствует наклону зеркала в сторону источника освещения и обозначается как состояние «включено». Отрицательное состояние (–), напротив, соответствует наклону зеркала от источника освещения и обозначается как состояние «выключено». Указанные два положения являются единственными рабочими состояниями микрозеркала [26–28].

В DLP 3D-печати в качестве источника излучения, как правило, используются светодиодные источники света (LED), работающие в диапазоне волн 365–465 нм, что объясняется их компактностью и совместимостью с большим числом фотоинициаторов, работающих в данных длинах волн.

Одним из недостатков DLP-печати является наличие нежелательной засветки в областях, которые номинально должны оставаться неэкспонированными. Данное явление, часто описываемое как «темновой фон», связано с неполным подавлением светового потока в тёмных пикселях, конечной контрастностью оптической системы и рассеянием света. Оно снижает контраст экспонирования, ухудшает точность

воспроизведения мелких элементов и ведёт к появлению неprisущих исходной CAD-модели элементов за счёт частичной полимеризации вне целевой области [20].

1.1.5 Непрерывное формирование изделия через жидкую границу раздела (Continuous Liquid Interface Production, CLIP).

CLIP-технология была впервые предложена в 2015 году [29]. Её возникновение было связано с необходимостью преодоления ограничений SLA и DLP-печати, обусловленных послойным, прерывистым характером процесса, требующим отрыва каждого отверждённого слоя и формирования нового слоя светоотверждаемой композиции.

В основе CLIP лежит принцип создания «мертвой зоны» за счет использования кислорода воздуха, который подаётся через полупроницаемую мембрану (Рисунок 6). Кислород, проникая в светоотверждаемый материал всего на несколько микрон выше мембраны, эффективно снижает скорость радикальной полимеризации в заданной области [30, 31]. Наличие такой зоны позволяет сохранять тонкую жидкую прослойку между экраном и изготавливаемым объектом, обеспечивая непрерывное построение детали без стадии послойного отделения от светопроницаемой пленки [32].

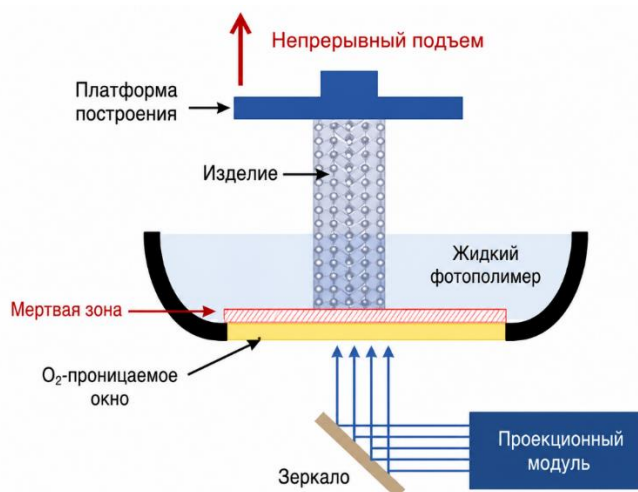


Рисунок 6 – Схематическое изображение процесса изготовления изделий технологией CLIP

CLIP-технология позволяет существенно повысить производительность изготовления, а также использовать материалы с невысокими прочностными характеристиками в состоянии «сразу после печати». К недостаткам относятся высокая

стоимость оборудования и материалов, патентная защищённость технологии, ограничивающая темпы её широкого внедрения [33].

1.1.6 Печать с использованием жидкокристаллического дисплея (Liquid Crystal Display, LCD)

В ранних подходах технологии LCD-печати изображение слоя задавалось физическими фотомасками [34], что усложняло процесс из-за необходимости изготовления и совмещения большого количества масок. Позднее этот подход был усовершенствован за счет применения динамических масок, включая жидкокристаллические дисплеи. В 2015 году компания Photocentric подала патентную заявку на способ изготовления трехмерных объектов с использованием LCD-экрана, а коммерциализация таких систем была связана с появлением принтеров серии Liquid Crystal в 2015–2016 г. [35].

Основной причиной появления LCD-технологии стало стремление упростить и удешевить оборудование, сохранив при этом возможность послойного формирования изделия путём одновременной экспозиции всего слоя.

В LCD 3D-принтерах источник излучения обычно представляет собой матрицу светодиодов, над которой располагаются оптические элементы, обеспечивающие выравнивание светового потока. Излучение проходит через LCD-экран, который выполняет функцию пространственной маски и избирательно пропускает свет в областях, соответствующих отверждаемому слою, за счет перестроения жидких кристаллов при наложении электрического поля (Рисунок 7).

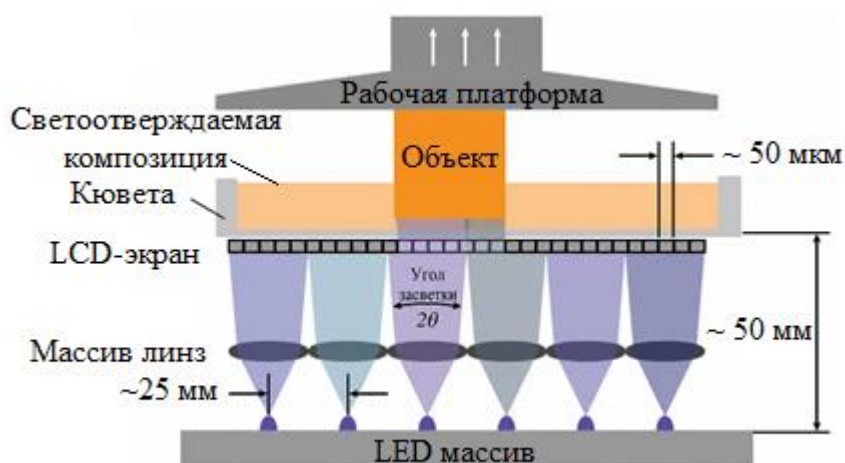


Рисунок 7 – Схематическое устройство LCD-принтера

Поскольку LCD-экраны интенсивно деградируют под действием излучения с длиной волны менее 400 нм, большинство LCD-принтеров для VPP 3D-печати используют источники света с длиной волны 405 нм и выше [36]. Вместе с тем развитие LCD-технологии привело к появлению коммерчески доступных систем, работающих при 385 нм.

Как правило, LCD-печать обеспечивает высокое разрешение и позволяет формировать изделия с мелкими деталями. Однако по точности проецирования и равномерности экспонирования она в ряде случаев уступает DLP-системам. Это происходит главным образом потому, что некоторые жидкие кристаллы не способны идеально перестраиваться при приложении электрического поля, что приводит к появлению нежелательного света в темновых зонах [37].

К недостаткам технологии также относят неравномерность светового поля, что вызывает колебания точности и качества поверхности по области построения. Неравномерность светового поля в LCD-печати связана с пространственной неоднородностью источников излучения по рабочей области, включая локальную освещённость, спектральный состав и угловое расхождение светового потока. Дополнительный вклад вносят оптические дефекты, рассеяние света и его расширение в зазоре между LCD-матрицей и ванной с материалом. В результате различные участки слоя получают неодинаковую дозу облучения [36].

К основным преимуществам LCD-печати относятся низкая стоимость оборудования, простота конструкции, высокая скорость формирования слоя, благодаря чему получила широкое распространение как для мелкосерийного, так и для промышленного производства [38].

1.2 Светоотверждаемые материалы

В качестве исходных материалов, применяемых для изготовления изделий методом VPP, используют жидкие светоотверждаемые материалы, компоненты которых способны вступать в реакцию полимеризации под действием излучения.

Конечные свойства изделий определяются типом и строением соединений, входящих в состав светоотверждаемого материала, что влияет на вязкость, реакционную способность, величину усадки, устойчивость к воздействию химических сред и прочностные характеристики.

Основными компонентами светоотверждаемых материалов являются олигомеры, мономеры, фотоинициаторы, пигменты и наполнители, а также специальные добавки, такие как светофильтры, поверхностно-активные вещества и другие соединения [39].

1.2.1 Фотоинициаторы для светоотверждаемых материалов

Фотоинициаторами (ФИ) называют соединения, поглощающие излучение определенной волны и впоследствии диссоциирующие на активные частицы, способные инициировать реакцию полимеризации. Спектр поглощения ФИ является его характеристикой, которая определяет возможность его применения в конкретных светоотверждаемых системах и технологиях печати.

В зависимости от типа получаемых активных частиц принято выделять несколько типов ФИ: радикальные, катионные и анионные и другие (Рисунок 8) [40].

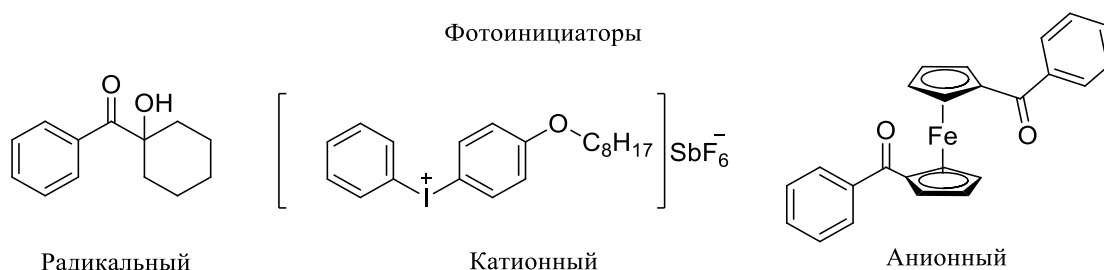


Рисунок 8 – Типы ФИ используемых для светоотверждаемых материалов

Несмотря на принципиальную возможность реализации анионной фотополимеризации, её практическое применение ограничено в VPP, что связано с высокой чувствительностью таких систем к примесям и влаге, низкой стабильностью светоотверждаемых материалов на их основе [41].

В качестве ФИ катионного типа наиболее широкое применение нашли триарилсульфоновые и диарилйодониевые соли [42]. Катионные ФИ применяются для инициирования полимеризации эпоксидов [43], виниловых эфиров [44], оксетанов [45, 46] и лактонов [47, 48]. Такие ФИ поглощают излучение в области 230-300 нм и не применяются индивидуально, а в комбинации с светосенсибилизаторами [43, 49, 50].

Для катионно-полимеризующихся систем нередко характерны повышенная хрупкость и низкая трещиностойкость, чувствительность к влаге и основным примесям, сравнительно невысокая скорость отверждения, что ограничивает их применение [51, 52].

Технология радикальной фотополимеризации, в свою очередь, получила широкое распространение в виду быстрой скорости инициирования при воздействии облучением

не только в аддитивном производстве [53, 54], но и в лакокрасочной промышленности [55-57] и в полимерных пломбировочных составах [58, 59].

Основными критериями при выборе радикальных ФИ являются:

- 1) Высокая реакционная способность, обеспечивающей высокую скорость отверждения;
- 2) Поглощение излучения в области, соответствующей спектрам эмиссии источников излучения;
- 3) Отсутствие пожелтения материала.

Наибольшее распространение для технологии фотополимеризация в ванне получили радикальные ФИ I рода. Существует несколько видов ФИ I рода: производные бензоина, бензилкетали, α -гидроксиалкилфеноны, α -аминоацетофеноны, ацилфосфиноксиды.

Производные бензоина обладают низкой термической стабильностью и низкой эффективностью инициирования, а также приводят к сильному пожелтению отверждённого материала и не находят применения в светоотверждаемых материалах. Бензилкетали и аминоацетофеноны обладают выраженным пожелтением плёнки после отверждения.

α -гидроксиалкилфенонов формируют прозрачную пленку, однако максимумы поглощения данных соединений не совпадают с спектром эмиссии современных LCD-принтеров, и они могут быть использованы лишь в SLA 3D-принтерах, работающих на длине волны 355 нм.

Кроме того, область поглощения продуктов фотолиза α -гидроксиалкилфенонов совпадает с спектром поглощения исходного соединения, что приводит к снижению интенсивности света в более глубоких слоях покрытия, и, в свою очередь, вызывает снижение скорости реакции от поверхности к глубине материала, что не позволяет достичь высокой степени конверсии по всему объёму материала.

Моно- и бис-ацилфосфиноксиды, например 2,4,6-триметилбензоил дифенилфосфиноксид (ТРО), 2,4,6-триметилбензоилэтоксифенилфосфин оксид (ТРО-L), фенилбис(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксид (ВАРО) относятся к числу наиболее современных и практически значимых ФИ I типа для VPP (Рисунок 9).

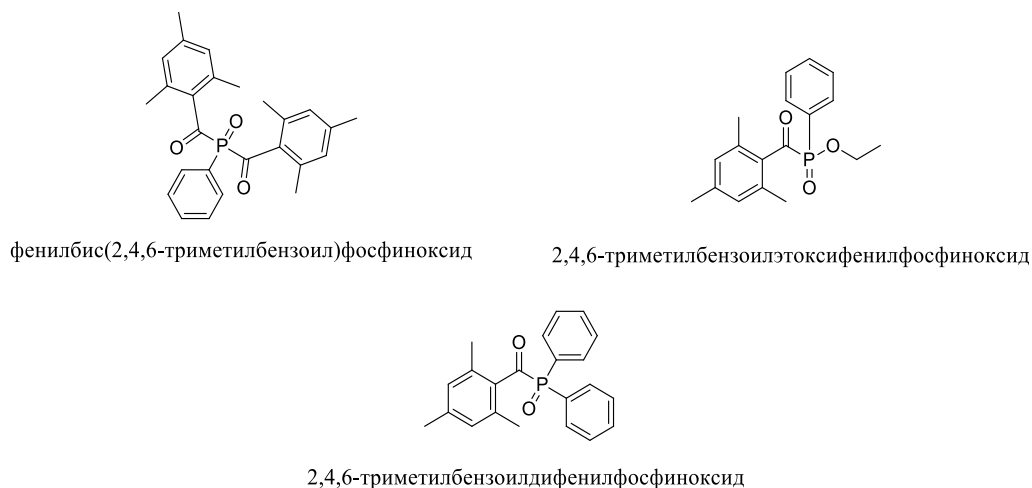


Рисунок 9 – Структуры ацилфосфиноксидных ФИ, применяемых для изготовления светоотверждаемых материалов

Данные соединения интенсивно поглощают излучение в области 350–420 нм, что согласуется со спектрами эмиссии современных источников излучения, применяемых в VPP [60]. Что в свою очередь обеспечивает высокую скорость отверждения светоотверждаемых материалов.

Реакционная способность ацилфосфиноксидов связана с высокой иницирующей способностью фосфинильных радикалов по отношению к (мет)акриловым группам. Например, для ВАРО характерен двухстадийный фотолиз, сопровождающийся образованием 4 иницирующих радикалов (Рисунок 10).

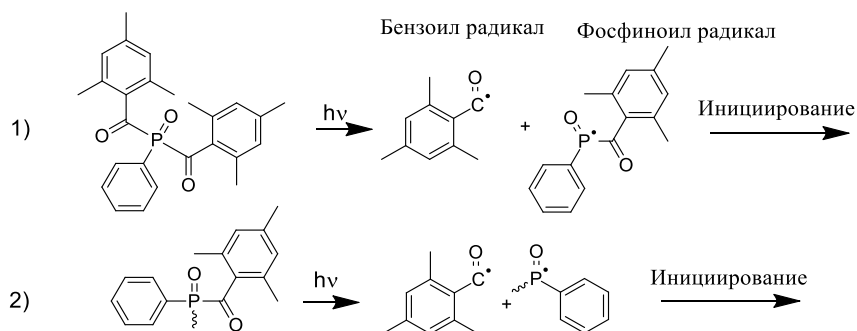


Рисунок 10 – Двухстадийный фотолиз ВАРО

Продукты фотолиза ацилфосфиноксидов имеют меньшее поглощение, чем неотвержденные светоотверждаемые композиции на их основе (Рисунок 11), что способствует проникновению излучения в материал и более эффективному отверждению толстых и пигментированных слоёв [61-63]. Данное явление называется эффектом «отбеливания».

Продукты распада ФИ вносят один из наибольших вкладов в биосовместимость получаемых материалов.

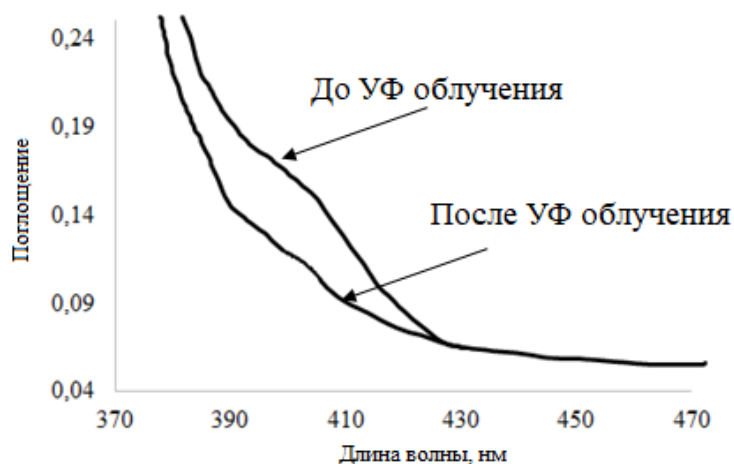


Рисунок 11 – УФ-видимый спектр поглощения композиции, содержащий ВАРО до и после облучения

Несмотря на широкое применение ФИ в светоотверждаемых композициях для VPP, в научной литературе представлено ограниченное число исследований, в которых систематически рассматривается влияние строения ФИ на биосовместимость, способность вступать в реакцию фотополимеризации и технологические параметры процесса печати.

Как правило, опубликованные работы ограничиваются сравнительным анализом отдельных фотоинициаторов, выполненным при различающихся составах композиций, режимах облучения и методиках оценки свойств. Это существенно затрудняет прямое сопоставление полученных результатов и подчёркивает необходимость комплексного исследования ФИ в сопоставимых экспериментальных условиях.

В работе [64] исследовали ФИ, среди которых были ВАРО и ТРО-L. Биосовместимость оценивали как для разбавленных растворов ФИ, так и для отвержденных образцов на основе смеси бисфенол А-глицидилметакрилата и триэтиленгликольдиметакрилата, содержащих различные концентрации ФИ.

При сравнении растворов ФИ наиболее токсичным оказался ВАРО, тогда как наименьшую токсичность продемонстрировал ТРО-L. ВАРО оказался наиболее неблагоприятным по способности индуцировать апоптоз и некроптоз клеток. В экспериментах на НЕК293Т (клеточная линия, полученная из эмбриональных почек человека) ВАРО повышал долю апоптотических и некротических клеток, тогда как при действии ТРО-L выживаемость сохранялась на уровне выше 90%.

При сравнении биосовместимости отверждённых полимеров на основе ВАРО и ТРО-L наилучшие результаты были получены для ТРО-L. При оптимальной

концентрации 1% жизнеспособность клеток на поверхности ТРО-L-полимера была близка к 100%, что указывает на его высокую биосовместимость.

По данным Хуанга и соавторов [65] скорость полимеризации уменьшается в ряду ВАРО > ТРО-L. Следовательно высокая реакционная способность инициатора не обязательно сочетается с биосовместимостью. Так, ВАРО является высокоэффективным, но одновременно наиболее токсичным, тогда как ТРО-L демонстрирует более благоприятный баланс между эффективностью и биосовместимостью [64].

Таким образом, выбор ФИ должен основываться на оптимизации баланса между скоростью полимеризации и биосовместимостью, особенно в системах, предназначенных для контакта с живыми тканями. Подбор структуры, типа фотоинициатора и его концентрации является одним из ключевых способов повышения эффективности фотополимерной печати и остаётся актуальной задачей.

1.2.2 Олигомеры используемые для светоотверждаемых материалов

Строение олигомера определяет основные свойства светоотверждаемого материала и оказывает существенное влияние на её реакционную способность, вязкость, усадку при отверждении, а также физико-механические свойства получаемых изделий [66]. Выбор конкретного класса олигомеров определяется требуемым сочетанием характеристик композиции.

Изменение химического строения олигомера позволяет существенно варьировать свойства светоотверждаемых материалов: от жёстких и термостойких эпоксиакриловых систем до мягких эластомерных композиций на основе полибутадиендиакрилатов [67-70].

Особый интерес представляют олигоуретан(мет)акрилаты (ОУ(М)А), поскольку их сегментированное строение позволяет сочетать мягкие фрагменты и жёсткие уретановые группы [67-70], что позволяет за счёт изменения природы используемых компонентов направленно регулировать свойства получаемых светоотверждаемых материалов и изделий на их основе. По этой причине разработка ОУ(М)А нового строения остаётся актуальной задачей [71-73].

1.2.3 Компоненты для синтеза уретанакрилатов

1.2.3.1 Изоцианаты, применяемые для синтеза ОУ(М)А

Строение ОУ(М)А определяется природой и структурой исходных компонентов. Варьирование химической структуры используемых соединений позволяет целенаправленно регулировать свойства получаемых материалов, включая вязкость и реакционную способность, а также придавать изделиям требуемые функциональные характеристики.

К ароматическим изоцианатам относятся 2,4- и 2,6-толуилنديизоцианат (ТДИ), 4,4'-дифенилметандиизоцианат (МДИ), нафталин-1,5-диизоцианат, *n*-фенилендиизоцианат и ксилилендиизоцианат (Рисунок 12).

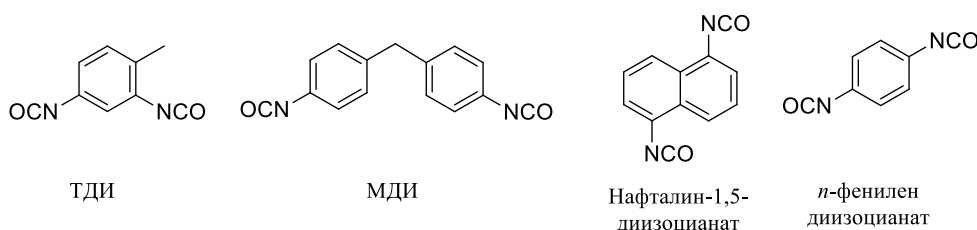


Рисунок 12 – Ряд ароматических изоцианатов

Они характеризуются более высокой реакционной способностью по сравнению с алифатическими изоцианатами, что связано с повышенной электрофильностью изоцианатной группы, обусловленной её электронным взаимодействием с ароматическим фрагментом. Вследствие этого реакции с соединениями, содержащими активный водород, протекают быстрее.

В модельных уретанакриловых системах на основе 2,4-ТДИ и изофорондиизоцианат (ИФДИ) наблюдали существенное различие вязкости и молекулярной массы синтезированных смол: для ТДИ-системы вязкость составляла 10 820 мПа·с при $M_w = 6870$ г/моль, тогда как для ИФДИ-системы – 1000 мПа·с при $M_w = 3150$ г/моль [74].

Присутствие ароматических колец способствует повышению жёсткости, теплостойкости и химической стойкости материалов. Вместе с тем материалы на основе ароматических изоцианатов характеризуются более низкой светостойкостью: показано, что уже после 200 ч. облучения (длина волны (λ) > 300 нм) в них развиваются фотодеструкция и выраженное пожелтение поверхности, кроме того, при определённых составе и морфологии системы они могут способствовать росту хрупкости материала [75-77].

К алифатическим изоцианатам относят: ИФДИ, 4,4'-диизоцианатодигексаметан (H_{12} МДИ), пентаметилендиизоцианат (ПМДИ), гексаметилендиизоцианат (ГМДИ), 2,2,4 – триметилгексаметилендиизоцианат (ТМДИ), изоцианурат гексаметилендиизоцианата (Т-ГМДИ) (Рисунок 13) [78].

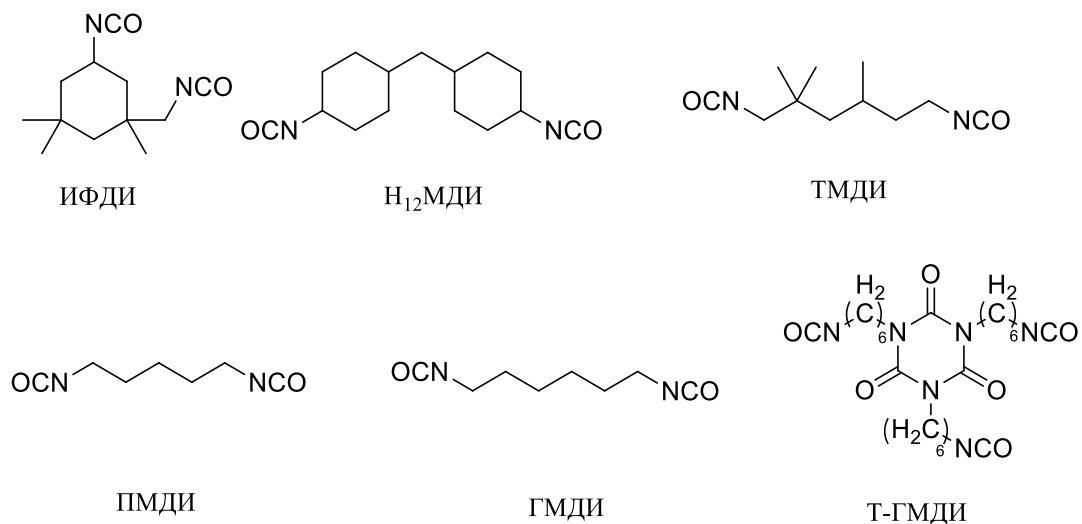


Рисунок 13 – Ряд алифатических изоцианатов

Алифатические и циклоалифатические изоцианаты, как правило, уступают ароматическим по реакционной способности в реакциях присоединения к нуклеофильным реагентам, что связано с меньшей электрофильностью изоцианатной группы при отсутствии её сопряжения с ароматическим кольцом. Так, константа скорости реакции ТДИ примерно в 400 раз выше, чем у ГМДИ [79]. В случае отдельных циклоалифатических структур дополнительное снижение реакционной способности может быть обусловлено стерическими факторами (ИФДИ) [80].

Использование алифатических изоцианатов позволяет получать материалы с более высокой светостойкостью и меньшей склонностью к фотохимическому пожелтению. Их применение также нередко способствует повышению ударной вязкости и снижению хрупкости изделий, хотя данный эффект не является универсальным и определяется совокупностью структурных факторов системы [75, 77, 81, 82].

Природа изоцианата оказывает существенное влияние на структуру и свойства ОУ(М)А [83]. Установлено, что использование симметричных изоцианатов (H_{12} МДИ, 2,6-ТДИ) приводит к формированию продуктов с более высокой молекулярной массой (до $M_w=10\ 100$ г/моль;) и повышенным содержанием низкомолекулярных фракций (изоцианат-акрилат-изоцианат до $15 \cdot 10^{-5}$ моль/г), тогда как асимметричные соединения (ИФДИ, 2,4-ТДИ) обеспечивают более узкое молекулярно-массовое распределение и

меньшее содержание побочных продуктов ($3,7 - 4,8 \cdot 10^{-5}$ моль/г). Кинетический анализ показал существенное различие в реакционной способности изоцианатных групп, в частности для 2,4-ТДИ отношение констант скоростей в *пара*- и *орто*-положении равно 7. В синтезе ОУ(М)А преимущественно используются изоцианаты, содержащие NCO-группы с разной реакционной способностью, что позволяет контролировать процесс получения ОУ(М)А.

В работе [83] было показано, что температура стеклования (T_g) ОУ(М)А зависит от природы изоцианата: для систем на основе 2,4-ТДИ наблюдали повышение T_g до -52 °С по сравнению с алифатическими ИФДИ, Н₁₂МДИ (≈ -58 °С), что обусловлено усиленным взаимодействием между мягкими и жёсткими сегментами в ОУМА на основе ароматического диизоцианата.

Для 2,6-ТДИ характерно преобладание межсегментных водородных связей (до $\sim 80\%$ NH-групп), приводящее к микрофазовому разделению. Эти структурные особенности напрямую отражаются на реологических свойствах: если системы на основе ИФДИ, Н₁₂МДИ и 2,4-ТДИ демонстрируют ньютоновское поведение, то для 2,6-ТДИ наблюдается сложное неньютоновское течение, включающее дилатантный и псевдопластичные режимы, а также тиксотропию с характерным временем восстановления структуры 150–300 с. Таким образом, выбор изоцианата является одним из ключевых факторов, определяющим как структуру полимерной сети, так и эксплуатационные характеристики получаемых материалов [83].

1.2.3.2 Соединения с подвижным водородом, применяемые для синтеза ОУ(М)А

Другими важными компонентами при получении ОУ(М)А являются соединения содержащие активный водород: многоатомные спирты, в роли которых могут выступать как полиолы с различной молекулярной массой и химическим строением, так и низкомолекулярные спирты с двумя и более гидроксильными группами (Рисунок 14) [78].

Низкомолекулярные соединения с активным водородом, в первую очередь спирты, применяются для синтеза относительно низкомолекулярных ОУ(М)А с регулируемой функциональностью. Увеличение функциональности исходного соединения, как правило, приводит к росту содержания уретановых групп, повышению вязкости олигомера, жёсткости и плотности сшивки после отверждения, что ограничивает их индивидуальное применение.

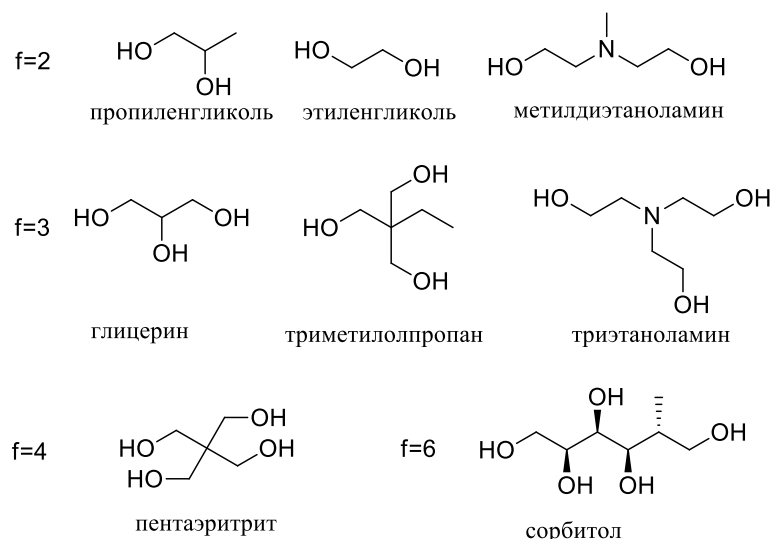


Рисунок 14 – Примеры низкомолекулярных соединений с активным водородом, используемых при синтезе ОУ(М)А

Полиэфирполиолы с различной молекулярной массой получают преимущественно анионной полимеризацией этиленоксида и 1,2-пропиленоксида в присутствии молекулярных инициаторов, таких как вода, этиленгликоль, глицерин, этилендиамин, сорбитол и др. Альтернативным подходом является катионная полимеризация тетрагидрофурана [84].

Помимо полиэфирполиолов, при синтезе ОУ(М)А могут быть использованы ОН-терминированные сложные полиэфиры, полибутадиены и полисилоксаны (Рисунок 15) [75, 85-89].

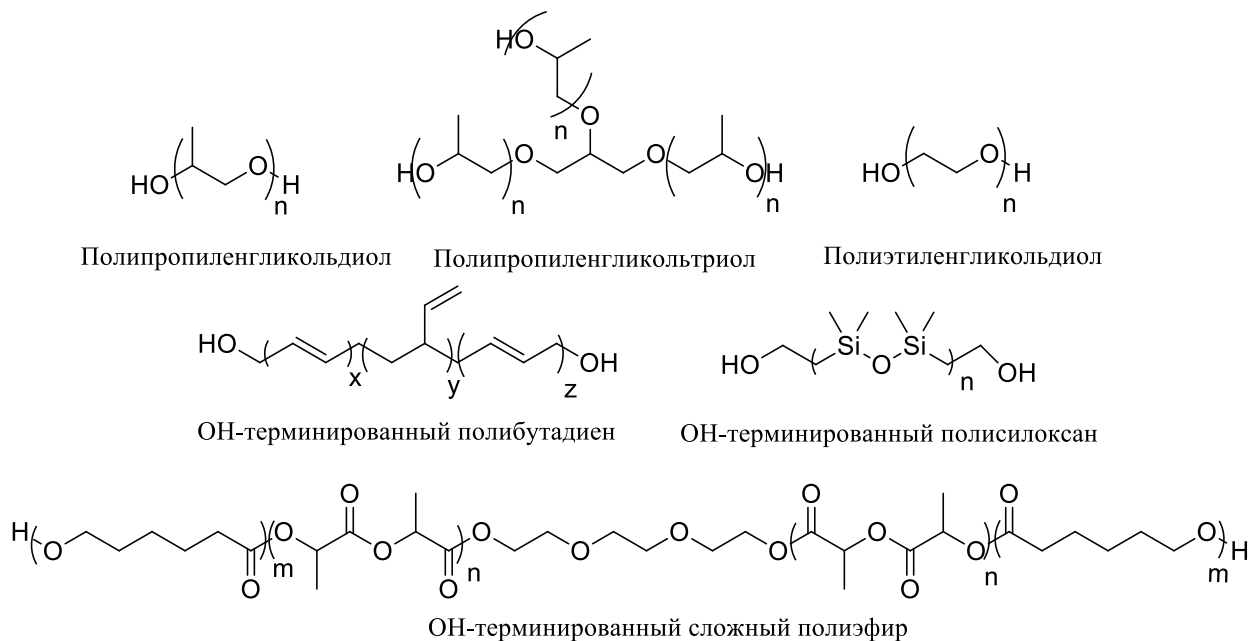


Рисунок 15 – Примеры олигомеризованных соединений с активным водородом

1.2.3.3 Производные (мет)акриловой кислоты применяемые для синтеза ОУ(М)А

Для придания ОУ(М)А способности вступать в реакцию радикальной полимеризации в структуру вводятся различные производные (мет)акриловых кислот, содержащие функциональные группы с активным водородом. К таким соединениям относятся 2-гидроксиэтилакрилат (2-ГЭА), 2-гидроксипропилакрилат (2-ГПА), 4-гидроксипропилакрилат (4-ГБА), 2-гидроксиэтилметакрилат (2-ГЭМА), 2-гидроксипропилметакрилат (2-ГПМА), *трет*-бутиламиноэтилметакрилат (*m*-БАЭМА), глицериндиметакрилат, 2-гидрокси-3-феноксипропилметакрилат (Рисунок 16).

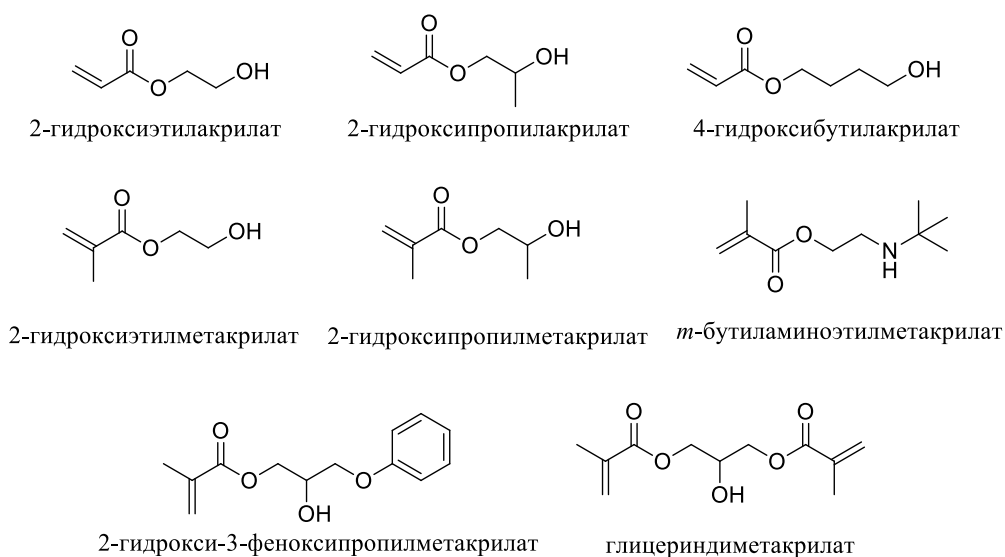


Рисунок 16 – Структурные формулы (мет)акриловых мономеров

При выборе соединения следует исходить из требуемого баланса реакционной способности и эксплуатационных свойств материала.

В работе [90] были сравнены 5 соединений (Рисунок 17) на основе различных производных (мет)акриловых кислот, используемых для композиций, способных вступать как в реакцию фотополимеризации, так и конденсации с эпоксидными соединениями.

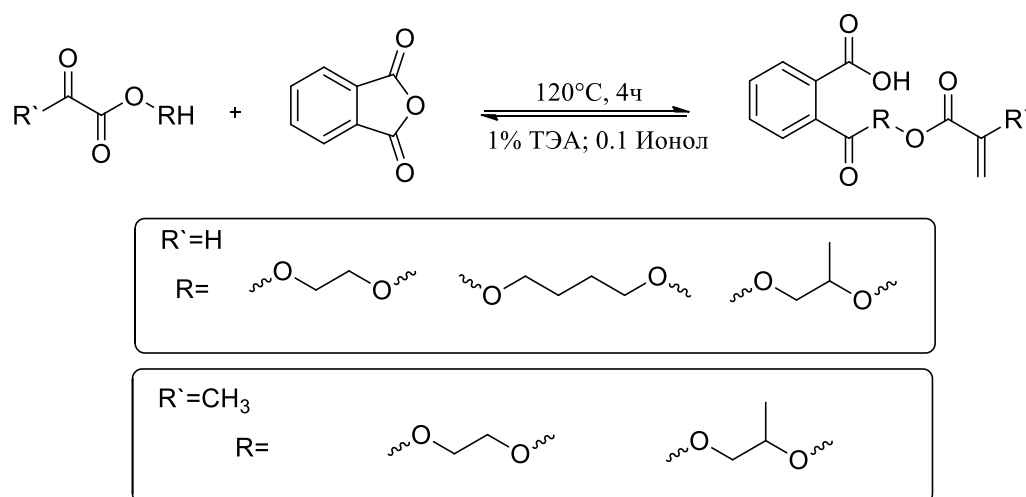


Рисунок – 17 Структура моноакрилатных производных

Оказалось, что природа гидроксиалкильного заместителя существенно влияет на вязкость светоотверждаемой системы, скорость фотополимеризации, T_g (Таблица 1).

Наиболее низкой вязкостью обладала композиция на основе 4-ГБА-производное 2 660 мПа·с, тогда как для остальных материалов вязкость превышала 5 000 мПа·с. При этом 4-ГБА-система обладала самой высокой начальной конверсией после 30 с облучения, которая составила 83%.

Таблица 1 – Свойства светоотверждаемых композиций на основе производных (мет)акриловых кислот

Исходный гидроксиалкил(мет)акрилат	Вязкость композиции при 22 °С, мПа·с	C=C конверсия через 30 с, %	T_g по ДМА, °С
2-ГЕА	5 590	54	73
2-ГПА	6 340	25	83
4-ГБА	2 660	83	71
2-ГЭМА	4 460	60	111
2-ГПМА	6 360	48	116

Минимальные значения T_g для отвержденных образцов, определённые при помощи динамического механического анализа (ДМА), были характерны для 4-ГБА и 2-ГЭА-производных – 71 и 73 °С, тогда как 2-ГЭМА и особенно 2-ГПМА системы формировали более жёсткие материалы с T_g 111 и 116 °С соответственно.

Следовательно, 4-ГБА и 2-ГЭА более предпочтительны при необходимости снижения вязкости и ускорения фотополимеризации, тогда как 2-ГЭМА и 2-ГПМА целесообразно использовать для повышения жёсткости и теплостойкости сетки [90].

В работе [91] была исследована серия светоотверждаемых уретан(мет)акрилатов, синтезированных на основе изофторондиизоцианата, полиэтиленгликоля ($M_w = 1000$ г/моль), аддукта Дильса - Альдера и различных гидроксиалкил(мет)акрилатов: 2-ГЭА, 2-ГПА, 2-ГЭМА и 2-ГПМА. Химическая структура (мет)акрилатной группы существенно влияла на кинетику реакции полимеризации и свойства отверждённых покрытий. Наибольшая конечная конверсия двойных связей была достигнута для уретанакрилата на основе 2-ГЭА и составила 97%, тогда как для 2-ГПА она была ниже и составляла 89%. Для метакрилатных аналогов конверсия была равна 91% для 2-ГЭМА и 86% для 2-ГПМА. Таким образом, акрилатные аналоги демонстрировали более высокую конечную конверсию по сравнению с соответствующими метакрилатами, что авторы связывали со стерическими затруднениями, создаваемыми метильной группой метакрилатов.

Свойства отверждённых покрытий также зависели от структуры концевого фрагмента: метакрилатные покрытия обладали более высокой твёрдостью по сравнению с акрилатными, а укорочение алкильного спейсера приводило к дополнительному повышению твёрдости. Так, максимальная твёрдость по маятнику Персоза была получена для покрытия на основе 2-ГЭМА и составляла 190, тогда как для 2-ГПМА она была равна 111. Для акрилатных аналогов твёрдость составляла 86 для 2-ГЭА и 58 для 2-ГПА, то есть минимальное значение было получено для 2-ГПА -содержащего покрытия [91].

Согласно данным работы [92] более низкая реакционная способность метакрилатов приводит к формированию покрытий с меньшей твёрдостью. Однако при сопоставимой степени конверсии полимерная сетка, образованная метакрилатами, оказывается более жёсткой, чем сетка на основе соответствующих акрилатных соединений.

Так как в процессе светоотверждения, как правило, не достигается 100%-ная конверсия двойных связей, важной задачей является оценка остаточной токсичности отвержденных композиций, содержащих реакционноспособные $C=C$ -связи. В том числе, особое значение имеют остаточные гидроксиалкил(мет)акрилаты, которые могут использоваться в избытке при синтезе ОУ(М)А или в составе композиции.

Структура гидроксиалкил(мет)акрилатного мономера существенно влияет на его цитотоксичность. В работе [93] была исследована цитотоксичность акрилатов и метакрилатов, применяемых в стоматологических полимерных материалах, на клеточной линии HeLa S3.

Было установлено, что акрилаты в целом проявляют более высокую цитотоксичность по сравнению с соответствующими метакрилатами. Для гидроксиалкил(мет)акрилатов цитотоксичность снижалась в ряду: 2-ГЭА > 2-ГПА > 2-ГПМА > 2-ГЭМА.

Более высокая цитотоксичность акрилатов по сравнению с метакрилатами обычно объясняется большей электрофильностью и меньшей стерической затруднённостью акриловой двойной связи. Акрилаты легче вступают в реакции присоединения с биологическими нуклеофилами, включая тиольные группы белков и глутатиона, что может приводить к нарушению функции белков, истощению антиоксидантной защиты клетки и развитию окислительного стресса. В метакрилатах наличие метильной группы у двойной связи снижает её реакционную способность, поэтому при близкой структуре бокового заместителя метакриловые мономеры, как правило, менее цитотоксичны [94].

1.3 Синтез ОУ(М)А

Современные методы получения ОУ(М)А могут быть разделены на 2 группы: неизоцианатные и изоцианатные.

Неизоцианатные методы синтеза ОУ(М)А в последние десятилетия привлекают значительное внимание как более безопасная альтернатива изоцианатным подходам, поскольку позволяют отказаться от использования мономерных изоцианатов, а в ряде случаев – и оловоорганических катализаторов.

Наибольшее распространение получил путь, основанный на реакции циклических карбонатов с диаминами, аминспиртами или полиаминами, приводящий к образованию уретановых структур с боковыми гидроксильными группами [95-97] с последующей функционализацией (мет)акриловыми группами путём взаимодействия с соединениями, содержащими двойную связь ((мет)акриловый ангидрид, акрилоилхлорид и др.) (Рисунок 18) [98, 99].

Несмотря на ряд преимуществ данного подхода, его практическое применение ограничено. Это связано с необходимостью последующей функционализации гидроксиуретановых интермедиатов (мет)акриловыми группами и очистки от образующихся на данной стадии побочных низкомолекулярных продуктов, удаление которых требует дополнительных стадий промывки, сушки и очистки, усложняют процесс и затрудняют его промышленную реализацию [97, 100].

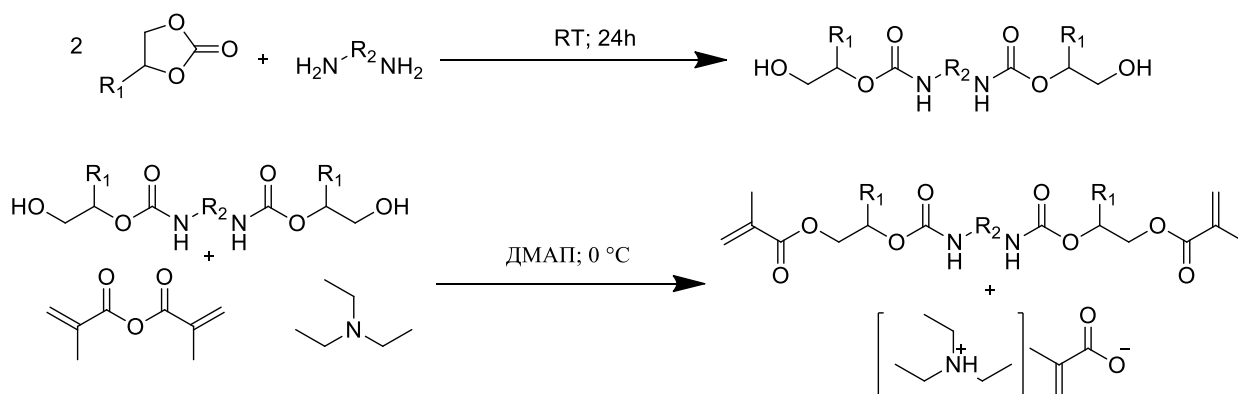


Рисунок 18 – Схема неизоцианатного метода получения ОУ(М)А

Изоцианатные методы основаны непосредственно на взаимодействии мономерных и олигомерных изоцианатов с соединениями, содержащими активный водород. Они позволяют получать ОУ(М)А, которые могут быть использованы сразу после синтеза без дополнительных стадий очистки. Для катализа реакции уретанообразования наиболее распространены две основные группы катализаторов: кислоты Льюиса на основе переходных металлов и третичные амины (Рисунок 19).

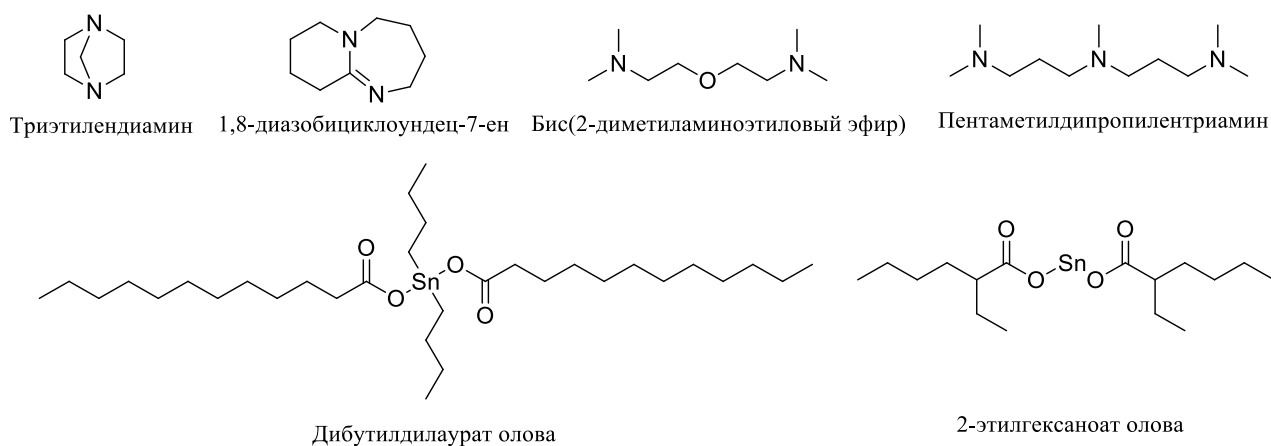


Рисунок 19 – Структуры катализаторов, применяемых при получении уретанов

Металлсодержащие катализаторы, например – дибутилдилаурат олова (ДБДЛО), как правило, действуют за счёт координации с реагентами и поляризации изоцианатной и/или гидроксильной группы, что повышает электрофильность атома углерода в $-\text{NCO}$ группе и ускоряет образование уретановой связи. Третичные амины способны взаимодействовать как с гидроксильными соединениями, так и с изоцианатами, поэтому они катализируют не только уретанообразование, но и реакцию изоцианатов с водой, а также ряд побочных процессов, что ограничивает их применение при синтезе ОУ(М)А [101, 102].

Катализ реакции спиртов с изоцианатами обычно связывают с поляризацией гидроксильной и/или изоцианатной группы, что повышает электрофильность атома углерода NCO-группы и ускоряет образование уретановой связи (Рисунок 20).



Рисунок 20 – Примеры поляризации связи при катализе реакции уретанообразования

Для металлсодержащих катализаторов, действующих как кислоты Льюиса, предполагается координация спирта или изоцианата с металлом, однако универсально принятого механизма их действия не существует (Рисунок 21). Это связано со сложностью кинетического анализа, ассоциацией реагентов и продуктов, автокаталитическим влиянием образующихся уретановых групп и высокой температурной чувствительностью процесса [103, 104].

Действие третичных аминов менее селективно, так как могут катализировать как образование уретановых связей, так и реакцию изоцианатов с водой с образованием мочевины и выделением CO_2 , а также различные побочные реакции сшивания [105-107].

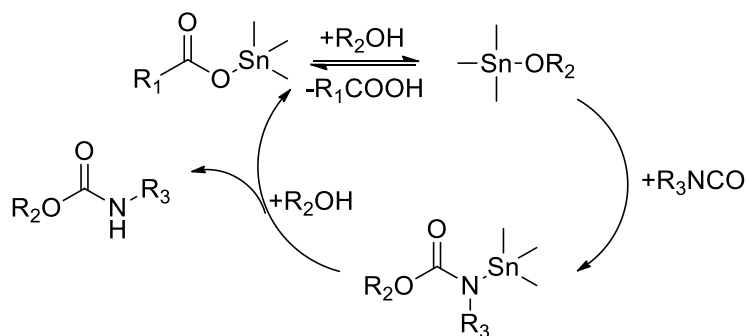


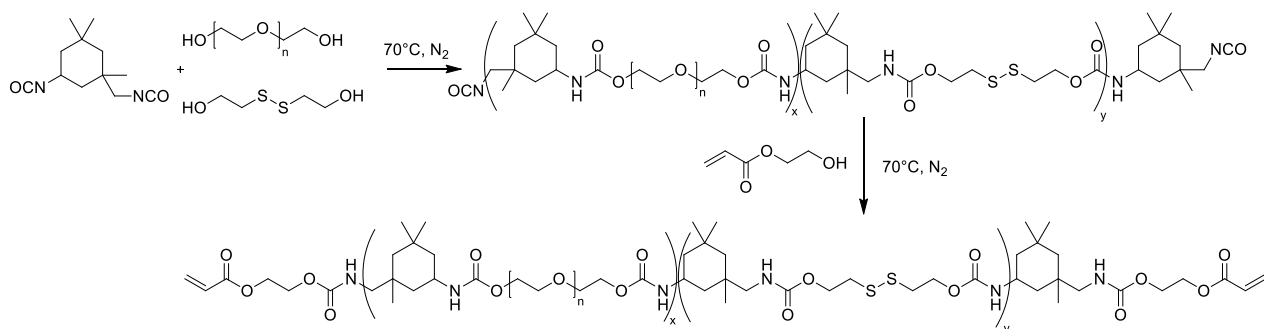
Рисунок 21 – Предполагаемый механизм катализа образования уретановой связи кислотой Льюиса

Развитие зеленой химии и стремление получать более безопасные продукты также вносит в свой вклад в развитие методов синтеза. В работе [108] разработали новую методику прямого синтеза ОУ(М)А. Синтез осуществляли гетерофазным методом. В качестве катализатора реакции использовали двойную соль йодида натрия и хлорида церия, которая привита на оксид кремния. Данный катализатор является возобновляемым и может быть повторно использован до 7 раз. По сравнению с стандартными

Среди изоцианатных методов наибольшее распространение получили прямой и обратный способы получения ОУ(М)А [71-73].

$$\begin{array}{c}
 2 \text{ OCN-R}_1\text{NCO} + \text{HO-R}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{ДБДЛО}]{60-80^\circ\text{C}} \text{OCN-R}_1\text{NH-CO-O-R}_2\text{-O-CO-NH-R}_1\text{NCO} \\
 \\
 \text{OCN-R}_1\text{NH-CO-O-R}_2\text{-O-CO-NH-R}_1\text{NCO} + 2 \text{ CH}_2=\text{CH(R}_4\text{)-CO-O-R}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH(R}_4\text{)-CO-O-R}_3\text{-O-CO-NH-R}_1\text{NH-CO-O-R}_2\text{-O-CO-NH-R}_1\text{NH-CO-O-R}_3\text{-CO-CH=CH(R}_4\text{)}
 \end{array}$$

Например, в работе [111] были успешно синтезированы олигоуретанакрилаты (ОУА) на основе 2-ГЕА, ИФДИ, полиэтиленгликоля ($M_w = 1\ 000$ г/моль) и ди(2-гидроксиэтил)дисульфида, содержащие динамические дисульфидные связи, с целью получения светоотверждаемой композиции для DLP-печати самовосстанавливающихся полиуретановых эластомеров (Рисунок 23).



Сочетание низкой вязкости, высокой скорости светоотверждения, точности печати и способности к многократному самовосстановлению делает такие материалы перспективными для гибкой электроники, мягкой робототехники и сенсоров.

В работе [91] был успешно синтезирован ряд ОУ(М)А на основе изофорондиизоцианата, полиэтиленгликоля ($M_w = 1000$ г/моль), аддукта Дильса - Альдера и различных гидроксиалкил(мет)акрилатов: 2-ГЭА, 2-ГПА, 2-ГЭМА и 2-ГПМА (Рисунок 24). Полученные соединения были успешно использованы для создания покрытий на основе светоотверждаемых материалов.

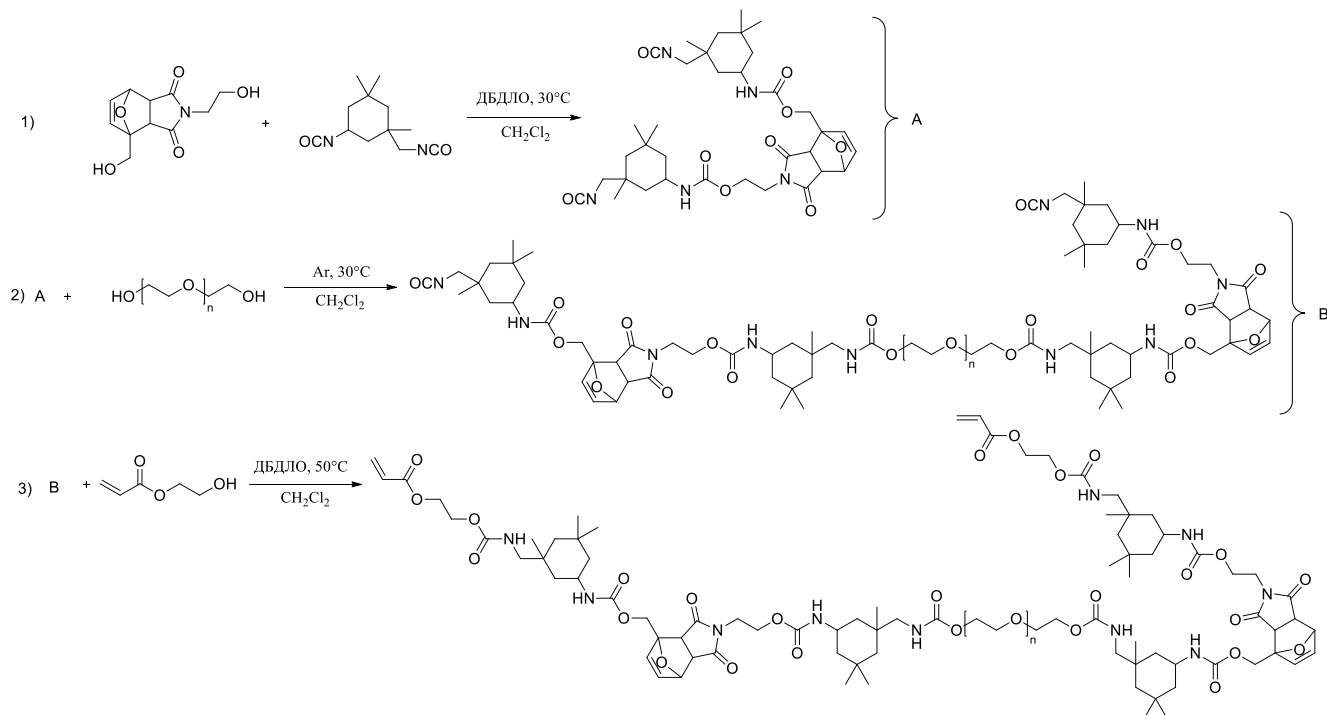


Рисунок 24 – Схема синтеза ОУА методом прямого присоединения в работе [91]

Преимуществом разработанных покрытий является сочетание нескольких характеристик: быстрого отверждения, высокой твёрдости, хорошей адгезии, высокого блеска, низкой желтизны и способности к термически индуцированному самовосстановлению. Такое сочетание свойств является важным для покрытий, ремонт которых затруднён или экономически нецелесообразен, например для автомобильных защитных плёнок, гибких экранов и элементов интерьера [91].

В работе [112] методом прямого присоединения был синтезирован ОУМА на основе полиэтиленгликоля ($M_w=400$ г/моль), ГМДИ и 2-ГЭМА для создания светоотверждаемых материалов и получения на их основе гибких изделий (Рисунок 25).

Полученная светоотверждаемая композиция обладала низкой вязкостью 134,1 мПа·с, а отвержденные образцы демонстрировали прочность при растяжении 5,62 МПа при твёрдости 88 по шкале Шор А.

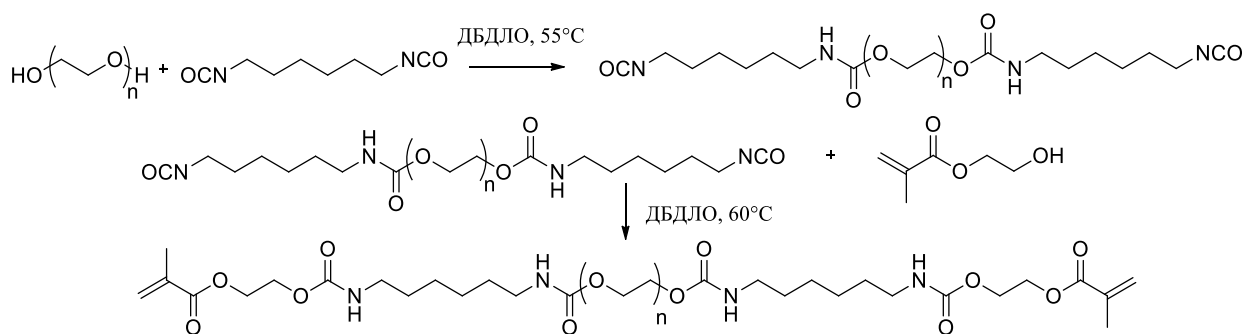


Рисунок 25 – Схема синтеза ОУМА методом прямого присоединения в работе [112]

1.3.2 Метод обратного присоединения

В методе обратного присоединения на первой стадии изоцианат реагирует с гидроксилалкил(мет)акрилатом, таким образом, чтобы получить продукт, который содержит как (мет)акриловую группу, так и изоцианатную группу. Для этого используют несимметричные изоцианаты, у которых -NCO группы обладают различной реакционной способностью. Далее, полученный продукт, вступает в реакцию с полиолом (Рисунок 26). Для предотвращения полимеризации двойных связей синтез проводят при температуре не выше 65°C [113-117]. Степень завершенности реакции оценивается также при помощи титриметрических методов анализа.

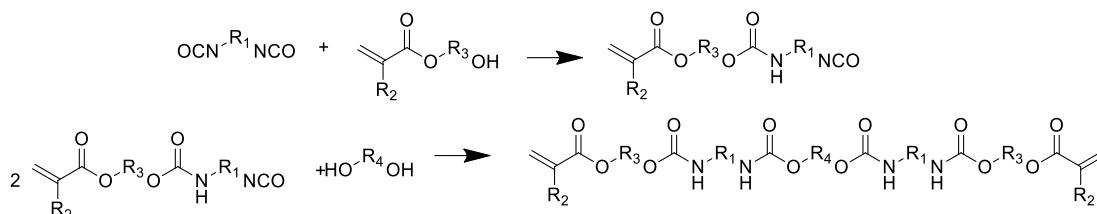


Рисунок 26 – Схема синтеза ОУ(М)А методом обратного присоединения

Например, данный подход был применен в работе [86], где успешно синтезировали ОУА на основе ИФДИ, 2-ГЕА и поликапролактондиола с целью получения светоотверждаемых композиций для DLP-печати биомедицинских изделий (Рисунок 27).

Использование полученных ОУА позволило изготавливать сложные пористые структуры, обладающие биосовместимостью, биodeградируемостью и возможностью регулирования прочностных свойств.

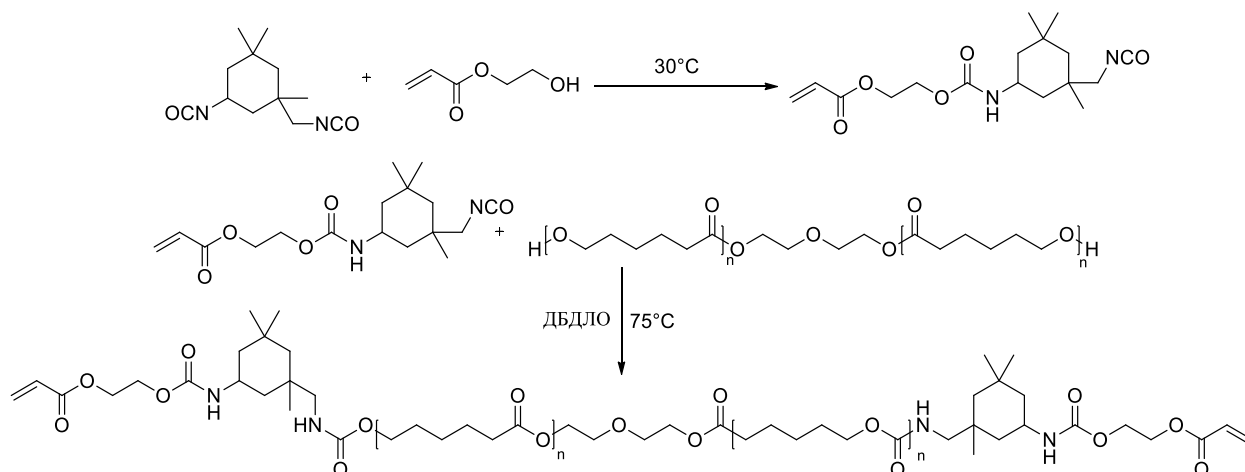


Рисунок 27 – Схема синтеза ОУА методом обратного присоединения в работе [86]

В работе [67] методом обратного присоединения синтезировали биоразлагаемые ОУА олигомеры на основе сополимера D,L-лактида и ε-капролактона, лизиндиизоцианата (ЛДИ) и 2-ГЭА для получения светоотверждаемых материалов, применяемых в VPP тканевой инженерии для получения клеточных матриц (Рисунок 28).

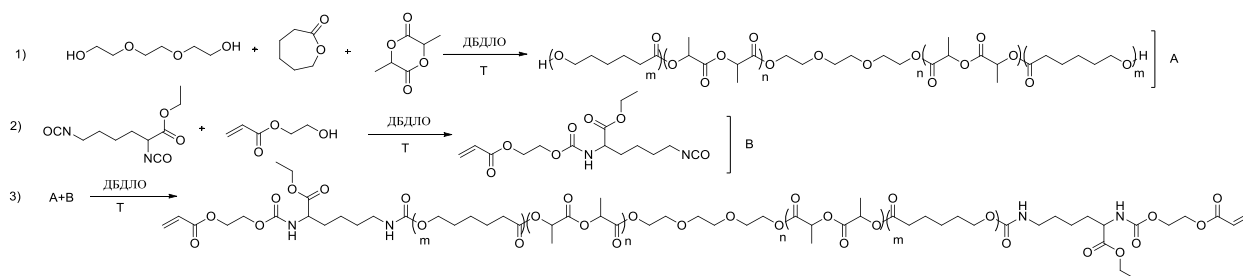


Рисунок 28 – Схема синтеза ОУА методом обратного присоединения в работе [67]

Для полученных светоотверждаемых композиций модуль Юнга составлял 1,38–3,10 МПа, прочность при растяжении – 0,52–2,70 МПа, а удлинение при разрыве достигало 586%, что является недостаточным для промышленной эксплуатации изделий под нагрузкой. Важным преимуществом полученных ОУА является сочетание биоразлагаемости, цитосовместимости, пригодности для VPP и возможности получения сложных индивидуализированных структур.

В работе [118] разработали ОУА на основе масла семян каучуконоса для получения светоотверждаемых материалов, используемых в VPP технологии (Рисунок 29).

Синтезированный ОУА обладал большим содержанием двойных связей, что для отвержденных образцов позволяло достигать: высокое содержание гель-фракции до 98,5%, относительно высокую температуру стеклования 109,4 °С, термостойкость с температурой 5% потери массы около 260–270 °С и прочностью при растяжении до 16,3 МПа.

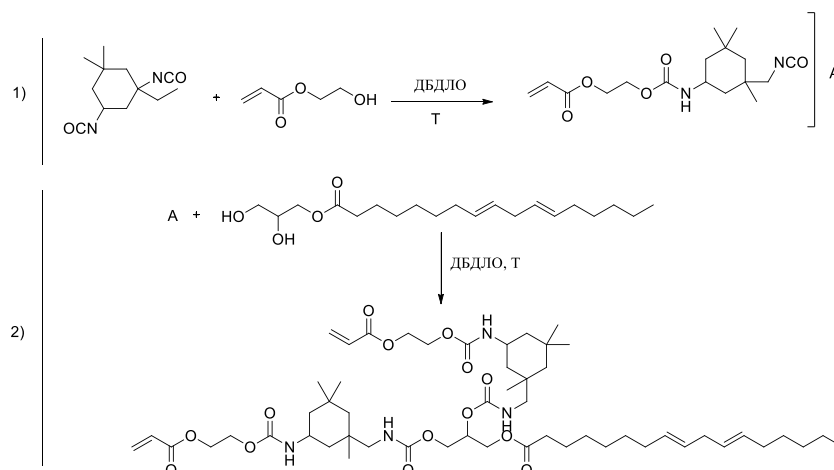


Рисунок 29 – Схема синтеза ОУА методом обратного присоединения в работе [118]

1.3.3 Сравнительный анализ прямого и обратного метода присоединения

Рассмотренные методы ведут к получению одного и того же продукта. Однако вышеупомянутые схемы реакций являются идеализированными, и в действительности, прямое присоединение ведет к образованию соединений с большей среднемолекулярной массой, вязкостью и молекулярно-массовым распределением [113]. Это связано с тем, что данные методы не являются эквивалентными и образуются разные продукты или разные относительные концентрации нескольких продуктов. Следует учитывать, что при прямом присоединении изоцианатов к многоатомным спиртам реакция может приводить не только к образованию продуктов предполагаемого строения, но и к формированию более сложных олигомерных соединений близкой химической природы, обладающих повышенной молекулярной массой. (Рисунок 30).

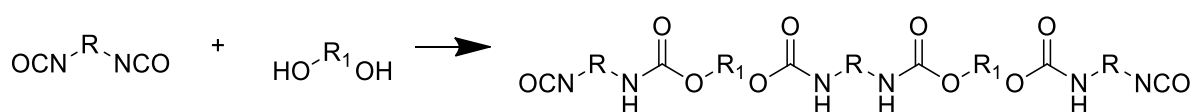


Рисунок 30 – Образование побочного продукта в процессе прямого синтеза олигоуретанакрилатов

Таким образом, стадия присоединения (мет)акриловых соединений может сопровождаться формированием продуктов более сложного строения, характеризующихся повышенной молекулярной массой по сравнению с целевыми соединениями.

Молекулярная масса является важным параметром. С увеличением молекулярной массы растет гидродинамический объем, что означает снижение подвижности молекулы и, следовательно, повышению вязкости. Олигомеры могут иметь широкое молекулярно-

массовое распределение, так как представляют собой смесь димеров, тримеров и т.д. Высокая полидисперсность системы является причиной высокой вязкости [39].

В работе [119] было изучено влияние строения ОУ(М)А на вязкость и молекулярно массовое распределение. В качестве исходных компонентов использовали МДИ и полипропилен гликоль с различной молекулярной массой. Было установлено, что с уменьшением отношения функциональных групп NCO/OH в исходной смеси молекулярно-массовое распределение становится более широким. Другими словами, среднее количество полиольных сегментов на молекулу преполимера и полидисперсность, увеличивались с уменьшением концентрации изоцианатсодержащего мономера. Аналогичные результаты относительно структуры распределения молекулярной массы были получены для сопоставимых систем [120, 121].

Была показана зависимость относительного средней молекулярной массы и вязкости по Брукфильду от соотношения NCO/OH и состава смеси полиолов. Средняя молекулярная масса и, следовательно, вязкость по Брукфильду уменьшались с увеличением соотношения функциональных групп NCO/OH. При увеличении содержания полиольных сегментов с более низкой молекулярной массой в структуре полимеров средняя молекулярная масса снизилась, в то время как вязкость по Брукфильду увеличилась из-за меньшего содержания мягких сегментов. Более длинные мягкие сегменты делают уретановые цепи более гибкими, что привело к снижению вязкости ОУ(М)А. При повышенном содержании жестких участков цепи вязкость получаемых соединений возрастает [122].

Если рассматривать метод обратного присоединения, то в нем помимо основного продукта также возможно образование побочного продукта (Рисунок 31).

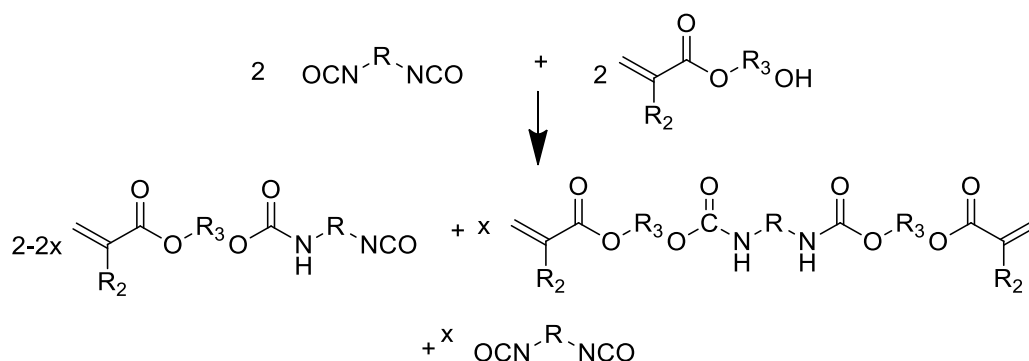


Рисунок 31 – Образование побочного продукта в процессе обратного синтеза ОУ(М)А

Однако, в отличие от метода прямого присоединения, при обратном присоединении после первой стадии концентрация остаточного диизоцианата

существенно меньше, чем концентрации прибавляемого на 2 стадии полиола, поэтому вероятность образования продуктов с более сложной структурой гораздо ниже при использовании данного метода.

В работе [113] показано, что при использовании одинаковых исходных компонентов способ синтеза существенно влияет на свойства получаемых ОУА (Таблица 2).

Таблица 2 – Свойства ОУА, полученных прямым и обратным методом на основе разных изоцианатов

	Вязкость, мПа·с, 50°C	M _w , г/моль	M _w /M _n
Свойства ОУА на основе ТДИ			
Прямой метод	12 750	3 740	1,72
Обратный метод	8 700	2 920	1,63
Свойства ОУА на основе ИФДИ			
Прямой метод	8 100	3 590	1,59
Обратный метод	4 850	2 910	1,58
Свойства ОУА на основе Н ₁₂ МДИ			
Прямой метод	23 750	5 990	2,61
Обратный метод	14 125	4 500	2,08

Для систем на основе полипропиленгликольдиола, 2-ГЭА и изоцианатов ТДИ, ИФДИ или Н₁₂МДИ переход от прямого к обратному способу синтеза приводил к снижению вязкости при 50 °С на 32–41% и уменьшению M_w на 19 – 25%. Так, для ТДИ вязкость снижалась с 12 750 до 8 700 мПа·с, для ИФДИ – с 8 100 до 4 850 мПа·с, а для Н₁₂МДИ – с 23 750 до 14 125 мПа·с. Авторы связывают это с меньшим содержанием высокомолекулярных фракций при обратном способе синтеза, что подтверждается снижением M_w и полидисперсности (M_w/M_n), особенно выраженным для Н₁₂МДИ: M_w уменьшалась с 5 990 до 4 500 г/моль, а M_w/M_n – с 2,61 до 2,08. Таким образом, обратный способ получения ОУ(М)А может рассматриваться как эффективный подход к снижению вязкости олигомеров, что особенно важно при разработке светоотверждаемых композиций для VPP-печати.

В работе [67] сравнили прямой и обратный методы синтеза биоразлагаемых полиэфируретанакрилатов на основе сополимера D,L-лактида и ε-капролактона, ЛДИ и 2-ГЭА (Рисунок 32).

При синтезе методом прямого присоединения полиэфирный диол сначала реагировал с избытком ЛДИ с образованием NCO-терминированного преполимера, после чего вводили 2-ГЭА. Несмотря на высокий выход продукта, составлявший 97,5 %, данные

¹H ЯМР показали побочное удлинение цепи вследствие реакции ЛДИ с полиэфирным диолом, что снижало структурную определённости и контролируемость процесса.

При синтезе методом обратного присоединения сначала получали ЛДИ-2-ГЭА аддукт, содержащий одновременно изоцианатную и акриловую группы, а затем использовали его для функционализации полиэфирного диола. Для этих образцов значения M_w/M_n по ГПХ находились в диапазоне 1,27–1,51.

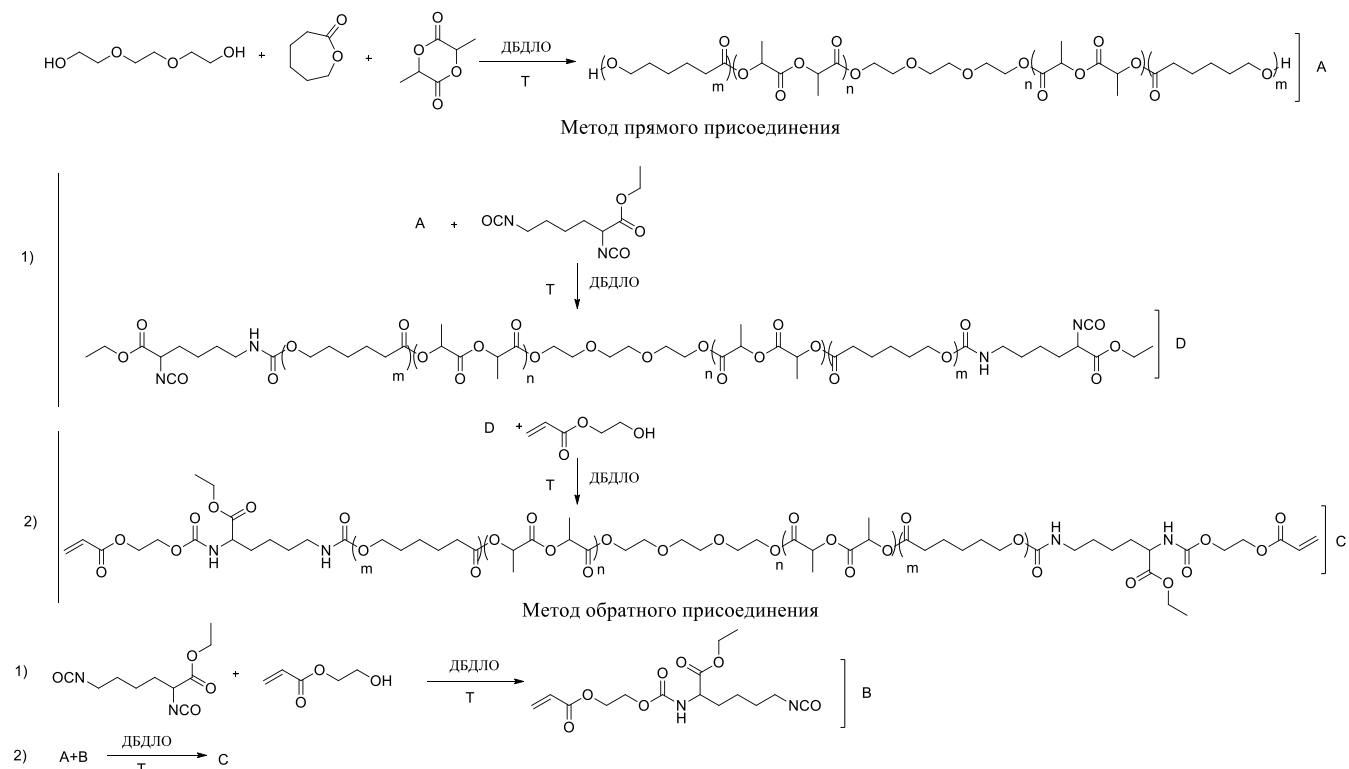


Рисунок 32 – Схема синтеза олигомеров методами прямого и обратного [67]

При исследовании реакции ЛДИ и 2-ГЭА в реальном времени при 22 °С методом ЯМР авторы показали, что изоцианатная группа ЛДИ, связанная со вторичным атомом углерода рядом с этилэфирной группой, немного более реакционноспособна, чем изоцианатная группа при первичном углероде. В результате, отношение моноакрилатных продуктов **a** и **b** к диакрилатному побочному продукту **c** составляло около 65:35 и практически не зависело от температуры, тогда как соотношение региоизомеров **a/b** возрастало с 0,84 при 0 °С до 1,32 при 40 °С (Рисунок 33).

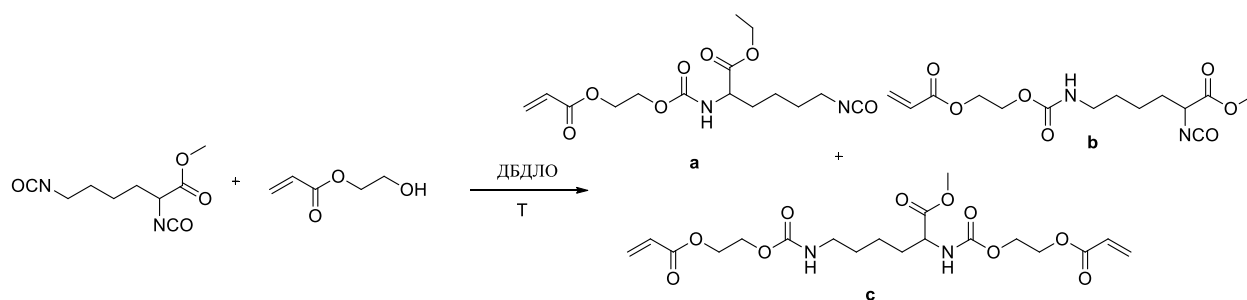


Рисунок 33 – Схема реакции образования побочных продуктов при синтезе методом обратного присоединения [67]

Оба метода обеспечивали высокие выходы, однако авторы выбрали обратный метод синтеза как более удобный, лучше контролируемый и пригодный для масштабирования.

1.3.4 Побочные реакции при синтезе ОУ(М)А

Помимо реакций, целенаправленно реализуемых при синтезе ОУ(М)А, вследствие высокой реакционной способности изоцианатной группы, разогрева реакционной массы, а также локальных неоднородностей концентрации реагентов в системе могут протекать и побочные процессы (Рисунок 34), что в конечном счёте ведет к ухудшению свойств светоотверждаемого материала.

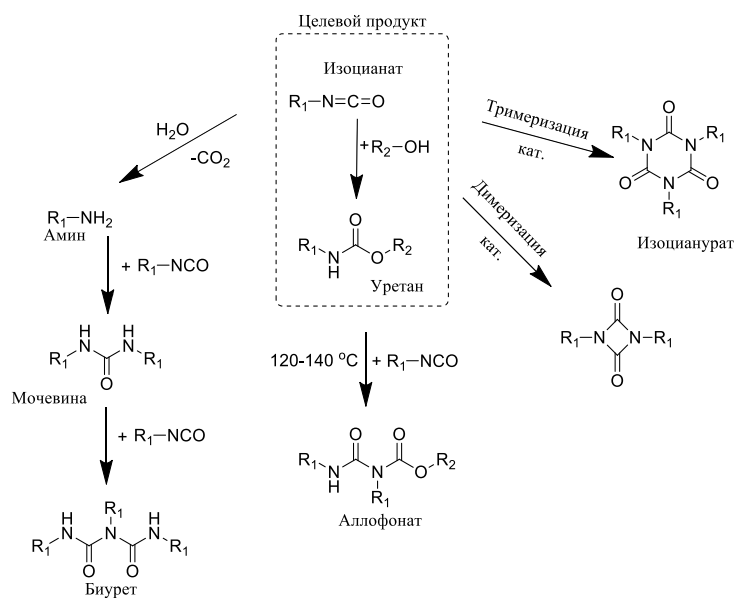


Рисунок 34 – Побочные реакции, характерные для -NCO группы

Одним из таких процессов является взаимодействие изоцианата с уретановой группой с образованием аллофанатной связи [123]. Формирование аллофанатных структур возможно при температурах выше 120 °С и в присутствии избытка изоцианата в непосредственной близости от уретановой связи [124-126].

Наличие влаги в используемых компонентах является причиной протекания побочной реакции с образованием мочевины. Реакция образования мочевины протекает через промежуточное образование нестабильной карбаминовой кислоты, которая сразу же диссоциирует на амин и CO_2 .

Полученный амин и $-\text{NCO}$ группа быстро вступают в реакцию образования мочевины (Рисунок 34). Полученные мочевины способны образовывать биуретные структуры при повышенных температурах в условиях избытка $-\text{NCO}$ группы [127, 128].

Образование мочевины и биуретов приводит к усилению межмолекулярных взаимодействий в следствие образования водородных связей, что, в свою очередь, вызывает повышение вязкости материала [85].

Помимо реакции нуклеофильного присоединения $-\text{NCO}$ группа способна вступать в реакцию циклизации с образованием димеров и тримеров. Реакция димеризации, приводящая к образованию уретдионных структур, преимущественно характерна для ароматических изоцианатов и может медленно протекать уже в процессе хранения этих соединений [129, 130]. Реакция тримеризации алифатических и ароматических изоцианатов наиболее эффективно протекает в присутствии третичных аминов и алкоксидов щелочных металлов [129].

Используемые (мет)акриловые соединения, вследствие образования свободных радикалов при температурах более 60°C способны вступать в нежелательную реакцию термической полимеризации, что ведет к повышению вязкости и полидисперсности получаемых ОУ(М)А. Для предотвращения данной реакции используются ингибиторы, в качестве которых наиболее часто используются фенольные соединения, например, 2-метоксигидрохинон, которые работают по аэробному механизму и эффективны в присутствии растворённого молекулярного кислорода [131-133].

Таким образом контроль и подавление побочных процессов являются необходимым условием получения ОУ(М)А с воспроизводимым составом и заданным комплексом технологических и эксплуатационных свойств.

1.4 Влияние строения ОУ(М)А на свойства светоотверждаемых материалов и изделий на их основе

Строение О(У)МА определяет основные свойства светоотверждаемого материала и оказывает существенное влияние на её реакционную способность, вязкость, усадку при

отверждении, а также физико-механические свойства получаемых изделий. Изменение химической природы, молекулярной массы, функциональности и строения ОУ(М)А позволяет направленно регулировать свойства светоотверждаемых материалов.

В работе [85] был проведен сравнительный анализ модельных олигомеров на основе ИФДИ и моноакрилатов аналогичных по длине углеродной цепи, но различных по природе простых и сложных эфиров (Рисунок 35).

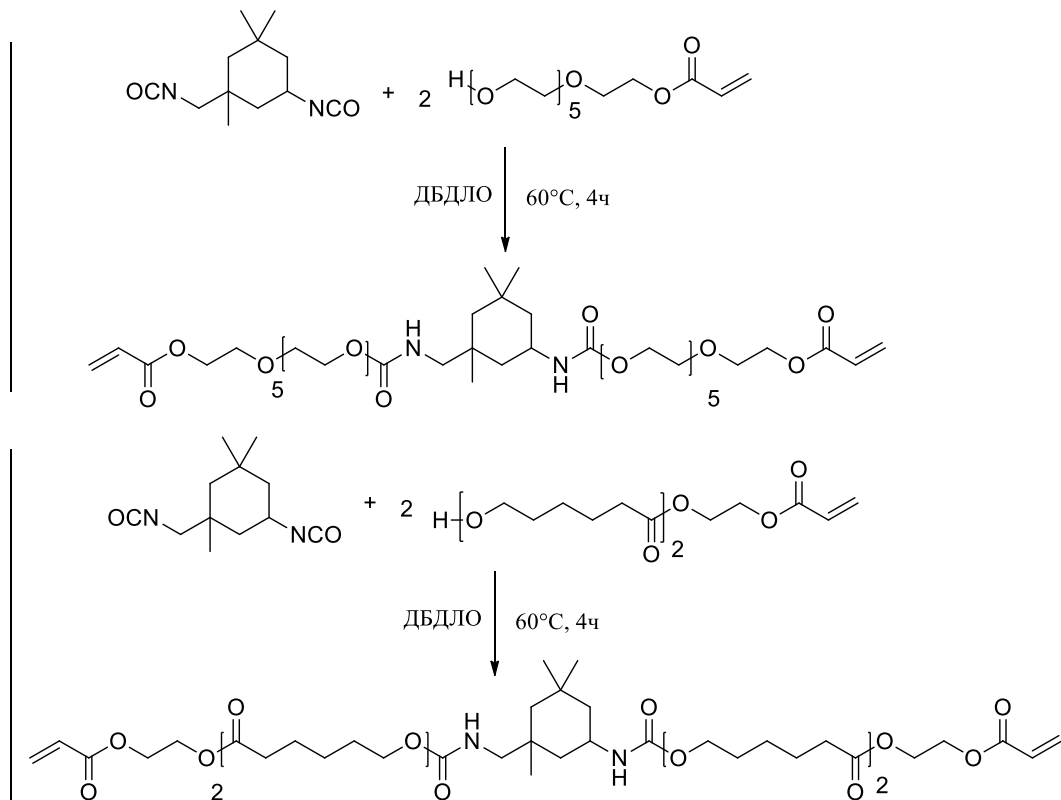


Рисунок 35 – Схема синтеза модельных олигомеров на основе ИФДИ и моноакрилатов

Оказалось, что переход от более мягких этоксильных звеньев к более жестким поликапролактоновым ведет как к увеличению вязкости получаемого олигомера практически в 1,5 раза с 2,3 до 4 Па·с. Одновременно с этим, наблюдается рост T_g . Это было подтверждено при помощи динамического механического анализа (ДМА), который показал, что материал содержащий поликапролактоновые звенья имеет на 23% более высокий модуль накопления, который составил 1600 МПа, а материал содержащий этокси-звенья обладает лучшими демпфирующими свойствами [85].

В исследование Нинга Х. и соавторов [134] была изучена возможность создания ОУМА на основе ОН-терминированного полибутадиена, ТДИ и 2-ГЭМА (Рисунок 36).

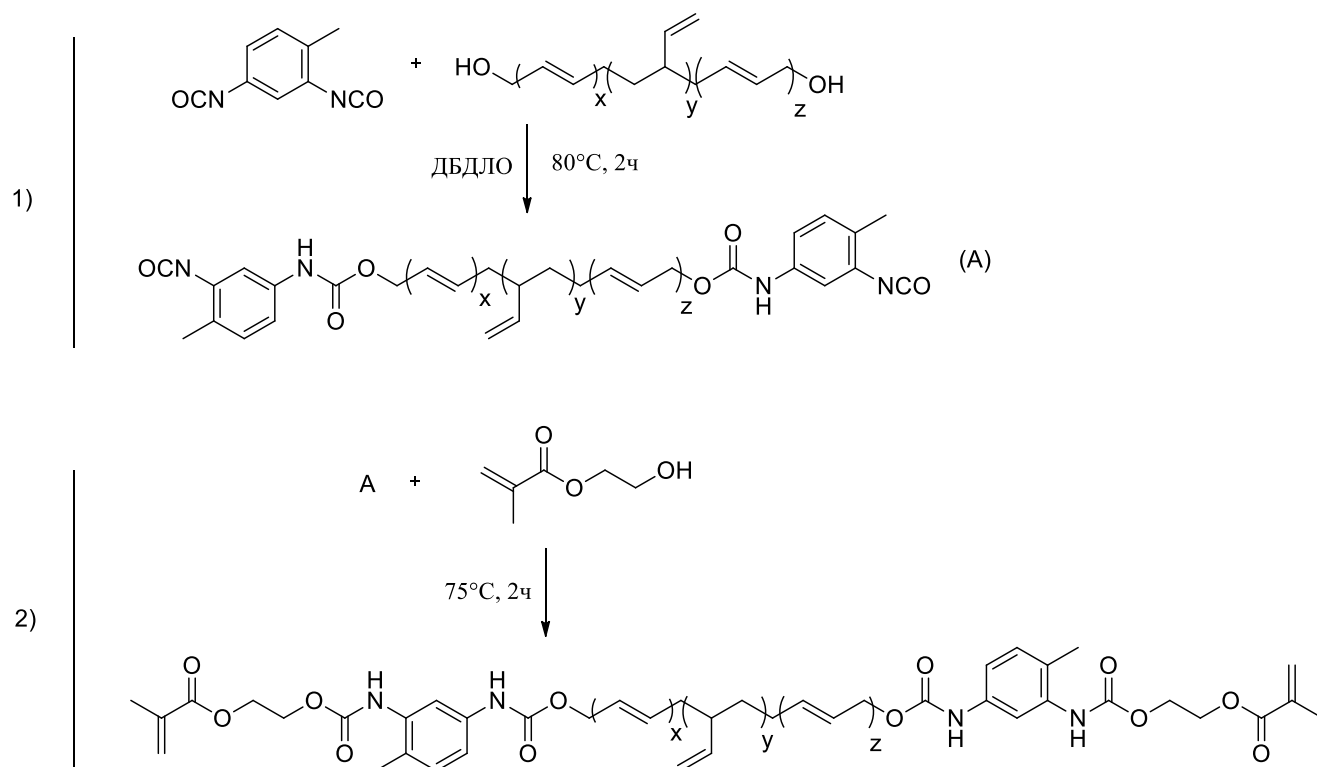


Рисунок 36 – Схема синтеза ОУМА на основе ОН-терминированного полибутадиена, ТДИ и 2-гидроксиметилметакрилата

В результате работы были получены светоотверждаемых материалы для VPP, обладающие прочностью при растяжении 25 МПа и относительным удлинением более 100%. А за счёт наличия гибких полибутадиеновых звеньев и низкой T_g равной $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, что позволило его эксплуатировать вплоть до $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, и максимальная прочность при растяжении составила более 35 МПа при сохранении максимального относительного удлинения более 100%.

Наличие гидрофильных функциональных групп в структуре ОУ(М)А ведет к росту водопоглощения материала и, следовательно, к пластификации полимерных цепей и снижению прочностных характеристик [135, 136].

Для получения материалов с повышенной гидрофобностью и хорошей прочностью возможно использование силиконуретанакриловых олигомеров, которые зачастую получают на основе ОН-терминированного полидиметилсилоксана [87-89].

В работе Ву и соавторов ОН-терминированный полидиметилсилоксан (ОН-ПДМС) использовали в качестве многоатомного спирта для синтеза органосиликон-модифицированных полиуретанакрилатов (Рисунок 37).

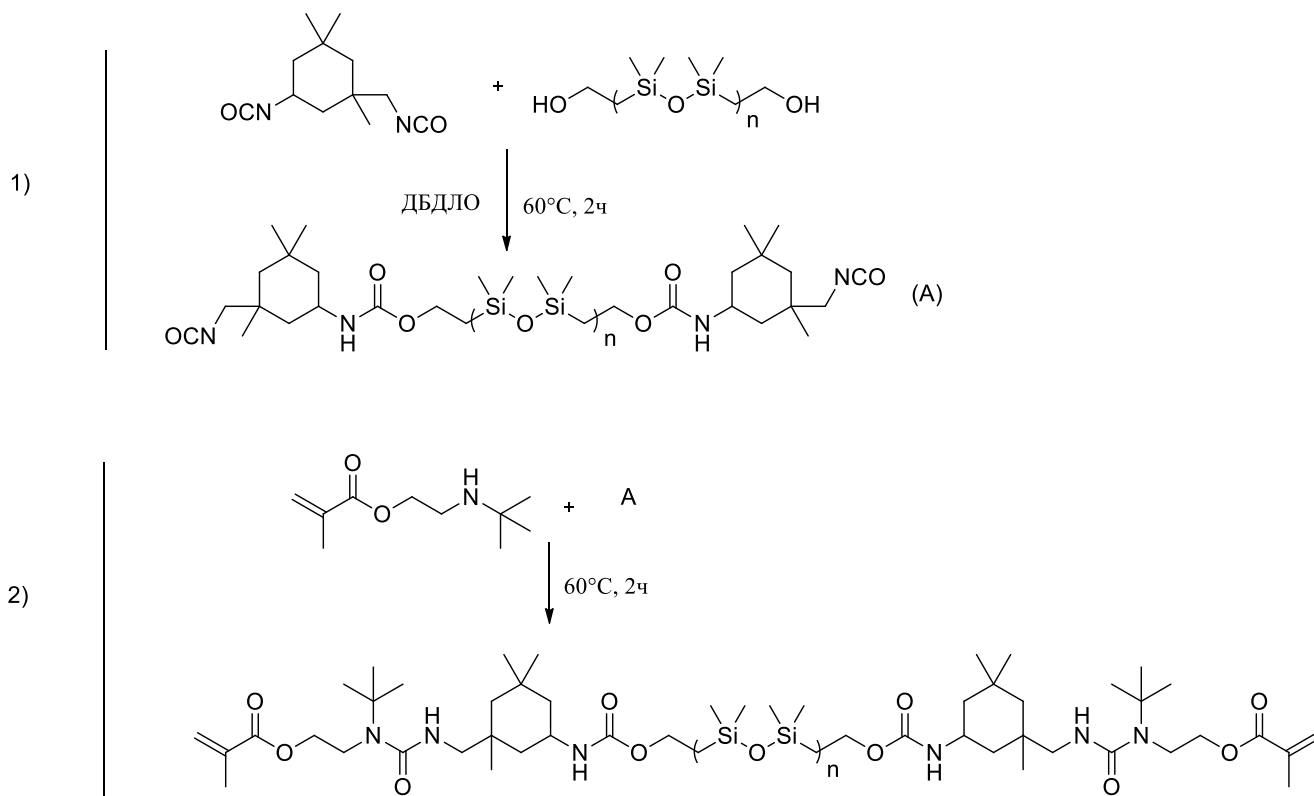


Рисунок 37 – Схема синтеза ОУМА на основе ОН-терминированного полидиметилсилоксана

Оказалось, что введение $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ фрагментов придаёт более высокую гибкость и гидрофобность, по сравнению с системой на основе полипропиленгликольдиола с молекулярной массой 1 000 г/моль. Введение ОН-ПДМС повысило гидрофобность материалов, краевой угол смачивания поверхностей водой возрос с 92° до 115° , а также снизило водопоглощение с 2% до значений менее 1% [75].

Несмотря на преимущества, которые дает использование ОН-терминированных сложных эфиров, полибутадиенов, силоксанов, использование данных компонентов может сопровождаться рядом ограничений: повышенной вязкостью материалов, ухудшением совместимости с (мет)акриловыми мономерами и другими компонентами композиции, более высокой стоимостью и меньшей доступностью сырья по сравнению с простыми полиэфирполиолами. В случае полисилоксанов также стоит дополнительно отметить склонность к фазовому разделению [137], а для полибутадиенов – пониженная полярность, что может приводить к ухудшению межслойной адгезии [138].

При создании светоотверждаемых материалов для получения мягких и эластичных изделий большое внимание уделяется материалами, которые могли бы одновременно обладать высокой прочностью при растяжении и низкой твёрдостью. Для систем на основе ОУ(М)А достижение такого сочетания свойств, как правило, затруднено.

В работе [112] предложен светоотверждаемый материал для DLP-печати, полученный на основе полиэтиленгликоля ($M_w = 400$ г/моль), ГМДИ и 2-ГЭМА, предназначенный для получения гибких материалов (Рисунок 25). Показано, что введение полученного ОУМА к полиэтиленгликольдиакрилату ($M_w = 400$ г/моль), позволяет заметно изменить баланс между прочностью и деформируемостью материала: при содержании 10 масс.% полученного олигомера достигается оптимальное сочетание параметров печати и механических свойств, включая вязкость 134,1 мПа·с, прочность при растяжении 5,62 МПа, удлинение 18,67% и твёрдость Шор А 88.

Увеличение содержания ОУМА до 20 масс. % привело к росту удлинения до 24,48% и снижению прочности при изгибе до 1,88 МПа, что свидетельствует о повышении гибкости за счёт большего содержания мягких сегментов, однако сопровождается уменьшением прочности при растяжении до 4,06 МПа и ростом вязкости до 345,3 мПа·с.

Такие материалы можно охарактеризовать как гибкие, но они не обладают достаточной прочностью и мягкостью, характерной для эластомеров. Например, для сегментированных полиуретановых эластомеров описаны существенно более высокие деформационные характеристики: прочность при растяжении от 4,61 до 35,2 МПа при удлинении при разрыве 340–900% для систем с поликарбонатным мягким сегментом [139], а для образцов на основе политетрагидрофурангликоля – даже 420–1900%, хотя и при меньшей прочности 0,42–1,24 МПа; твёрдость таких материалов лежала в диапазоне 19–81 по шкале Шор А. В другой работе для полиуретанового эластомера после полного отверждения были получены прочность при растяжении 12–12,5 МПа и удлинение при разрыве 590–600% [140].

В работе [75] для повышения прочности светоотверждаемых материалов был использован подход двойного свето-термического отверждения олигомеров, блокированных *m*-БАЭМА. Данный блокирующий агент вводит в структуру олигомера светоотверждаемые метакриловые группы и одновременно формирует стерически затруднённые термически лабильные мочевиные фрагменты (Рисунок 37), при нагревании которых происходит деблокирование с регенерацией изоцианатных групп, способных реагировать с соединениями, содержащими активный водород, выступающих в роли агентов удлинения цепи (АУЦ). В результате увеличивается молекулярная масса и степень структурирования материала, что приводит к существенному повышению

прочности и относительного удлинения. Так, для системы *m*-БАЭМА-ОН-ПДМС-ИФДИ-диаминодициклогексилметан-метилметакрилат после термообработки прочность при растяжении увеличилась с 5,4 до 12,5 МПа, а относительное удлинение – с 65,6 до 219,5 %.

Вместе с тем в данной работе основное внимание уделено влиянию состава на механические свойства, гидрофобность и водопоглощение материалов, тогда как влияние строения олигомеров на ключевые параметры VPP-печати рассмотрено недостаточно. В частности, не изучены взаимосвязи между структурой олигомеров, вязкостью, E_s , D_r , точностью печати и стабильностью формирования слоёв. Поэтому дальнейшее исследование *m*-БАЭМА-содержащих олигомеров с позиции их технологических преимуществ для VPP-технологии представляет научный и практический интерес.

Всё более актуальными становятся материалы, способные к самовосстановлению после механического повреждения, снижая необходимость его замены или повторного изготовления.

Для создания самовосстанавливающихся полимерных материалов используют восстановление за счет взаимодействий в полимерной сети. К ним относятся динамические ковалентные связи, например дисульфидные [141], иминные [142], ацилгидразоновые связи [143], реакции Дильса-Альдера [144] и переэтерификации [145], а также обратимые нековалентные взаимодействия, включая водородные связи [146], металл-лигандную координацию [147] и др.

Например, в работе [111] разработали самовосстанавливающийся ОУА, содержащий дисульфидные связи в структуре (Рисунок 23). Полученный материал имел прочность при растяжении 3,4 МПа и удлинение при разрыве 400%. После полного разрезания и восстановления при 80 °С в течение 12 ч прочность образца восстанавливалась до 3,22 МПа, что соответствовало эффективности восстановления около 95%. При повторных циклах эффективность снижалась до 87% и 60% после второго и третьего восстановления соответственно. Способность к самовосстановлению определялась главным образом дисульфидной метатезисной реакцией, тогда как уменьшение содержания S–S-связей повышает прочность, но снижает эффективность восстановления.

В работе [148] исследовали влияние термообратимых фуран-малеимидных связей Дильса-Альдера. Было показано, что содержание динамически-подвижных связей

является критическим параметром: при недостаточной концентрации динамических связей восстановление ограничено, тогда как их избыток повышает плотность сшивки и снижает подвижность цепей, ухудшая самовосстановление.

Оптимальным оказался состав с 5 масс.% динамических связей, соответствующий 1,8 мол.% динамических сшивок: после термообработки прочность при растяжении восстанавливалась с 1,47 до 1,45 МПа, что соответствовало эффективности 99%, а удлинение при разрыве – с 191 до 182%, то есть на 95%.

При увеличении содержания динамических связей до 10% восстановление прочности снижалось до 10%, а при 15% не наблюдалось, несмотря на более высокую исходную прочность около 5 МПа. Таким образом, необходимо соблюдать баланс между концентрацией динамических ковалентных связей, подвижностью сетки, механическими свойствами.

Несмотря на возможность получения достаточно прочных гибких изделий на основе светоотверждаемых композиций, задача создания действительно мягких материалов, одновременно обладающих высокой прочностью и большой деформируемостью, остаётся актуальной.

1.5 Мономеры, используемые для VPP-технологии

Технология VPP и механическое исполнение 3D-принтеров предъявляют строгие требования к реологическим свойствам используемых материалов. Повышенная вязкость светоотверждаемого материала может приводить к снижению производительности VPP, росту нагрузок на механические узлы принтера, затруднённому удалению пены, образующейся в процессе печати или при изготовлении материала, и ухудшению очистки изделий от неотверждённой композиции. Кроме того, высокая вязкость ограничивает подвижность реакционноспособных групп, что может снижать степень их конверсии [149].

Для снижения вязкости светоотверждаемых составов, где основной вклад делают используемые ОУ(М)А, в состав вводят реакционноспособные разбавители – низковязкие мономеры, участвующие в фотополимеризации и включающиеся в полимерную сетку, что позволяет снизить вязкость композиции, а также может влиять на кинетику отверждения, конверсию двойных связей, плотность сшивки и механические свойства

отверждённого материала [150]. Все это приводит к уменьшению времени печати изделия.

Монофункциональные мономеры (Рисунок 38) снижают плотность сшивки полимерной сети и, как правило, повышают гибкость материала. Однако такое снижение плотности сшивки может сопровождаться ухудшением стойкости к растворителям, воде или другим средам, причем выраженность этого эффекта зависит от химической природы мономера.

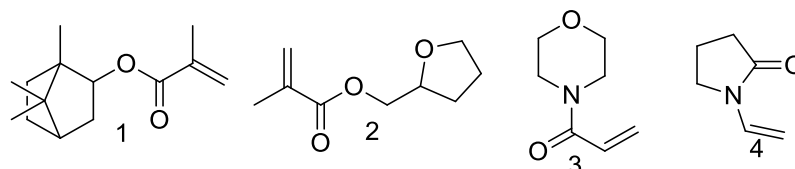


Рисунок 38 – Примеры монофункциональных мономеров: изоборнилметакрилат (1), тетрагидрофурфурилакрилат (2), акрилоилморфолин (3), N-винилпирролидон (4)

Например, в работе [151] показали, что при введении 25 масс.% *N*-винилпирролидона прочность изделий снижалась с 11,2 до 9,5 МПа, удлинение возрастало с 31,4 до 44,3%, а водопоглощение увеличивалось до 8,2%, что связано с гидрофильностью *N*-винилпирролидона. Наиболее выраженное снижение водопоглощения наблюдали для 25 масс. % изоборнилакрилата – до 1,1%, при этом прочность достигала 19,4 МПа.

Двухфункциональные мономеры (Рисунок 39) наиболее часто применяются как активные разбавители. Их использование позволяет достичь хорошего баланса между прочностью и эластичностью.

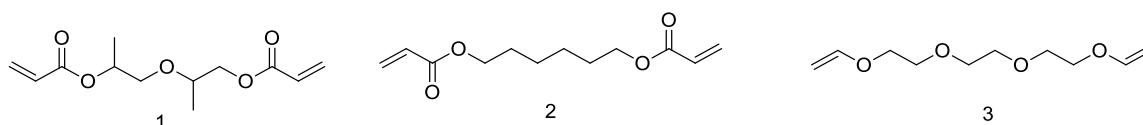


Рисунок 39 – Примеры дифункциональных мономеров: дипропиленгликоль диакрилат (1), 1,6 – гександиол диакрилат (2), триэтиленгликольдивиниловый эфир (3)

Многофункциональные мономеры (Рисунок 40) чаще всего имеют функциональность от 3 до 6. Их основное назначение — повышение реактивности системы. С увеличением степени сшивки системы повышаются такие свойства как твердость, теплостойкость, стойкость к химическим средам, уменьшается водопоглощение. Однако высокая степень сшивки влияет на эластичность и хрупкость [152, 153].

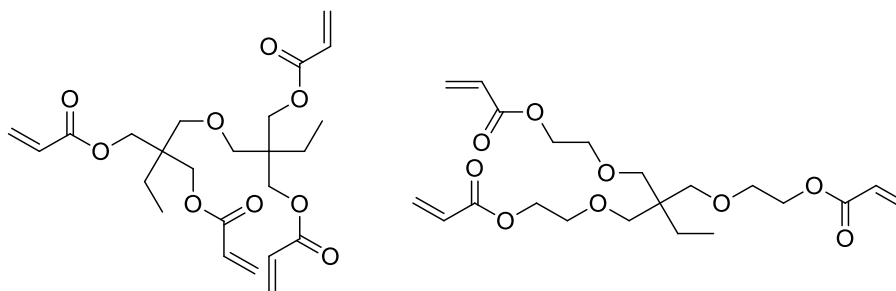


Рисунок 40 – Примеры многофункциональных мономеров: дитриметилпропан тетраакрилат (1), этоксилированный триметилпропан триакрилат (2)

1.6 Влияние мономеров и олигомеров на реакционную способность светотверждаемого материала.

Строение мономеров и олигомеров является одним из ключевых факторов, определяющих реакционную способность светотверждаемого материала. Влияние химической структуры проявляется как на уровне макроскопической кинетики процесса, так и на уровне элементарных стадий реакции радикальной полимеризации.

Природа заместителей при двойной связи определяет электронные и стерические характеристики полимеризуемой группы. С другой стороны, молекулярная масса, функциональность, жёсткость цепи, способность к межмолекулярным взаимодействиям и вязкость системы влияют на диффузионную подвижность реагирующих частиц и тем самым на скорость отверждения и предельную степень конверсии. В связи с этим реактивность светотверждаемых систем следует рассматривать как результат совместного действия химических и физико-химических факторов (Рисунок 41).

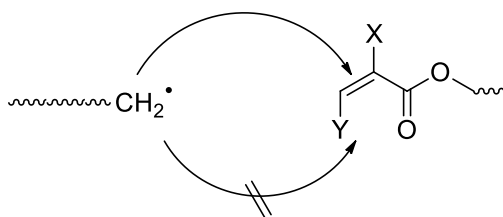


Рисунок 41 – Стерическое влияние заместителей при свободнорадикальной полимеризации двойной связи

Заместитель Y имеет большее стерическое влияние чем X. Таким образом концевая двойная связь имеет большую реакционную способность, чем двойная связь, расположенная внутри углеродной цепи. Помимо этого, заместители X и Y влияют на распределение электронной плотности. Так, более высокая реакционная способность акриловых олигомеров по сравнению с метакриловыми соединениями объясняется

наличием +I эффектом метильной группы. Стерическое затруднение же играет только второстепенную роль [39].

Реактивность ОУ(М)А увеличивается с ростом скорости сближения мономера и олигомеров друг к другу в ходе процесса отверждения. Хорошо известно, что в ходе отверждения, подвижность полимерных цепей и способность к диффузии активных радикалов оказывают большое влияние на конечную степень конверсии системы. Кинетика сшивания системы определяются в основном процессами диффузии. При высокой начальной вязкости, число реакций обрыва радикалов полимера мало. Увеличение количества радикалов в системе ведёт к повышению их концентрации и росту скорости реакции. При достижении температуры стеклования происходит «заморозка» цепей, что сильно снижает их подвижность и, следовательно, скорость реакции уменьшается.

Полную конверсию двойных связей (100%) достичь невозможно [91, 154]. Увеличение конверсии двойных связей на ранних стадиях ведет к появлению стерических затруднений между молекулами, что ведет к затруднению перемещения сегментов, таким образом происходит ограничение диффузии молекул. Данное явление в конечном итоге ограничивает эффективность полимеризации [154].

1.7 Параметры 3D-печати VPP-технологии

Одной из современных тенденций развития VPP-технологии является рост производительности. Это становится возможным благодаря как использованию более мощных источников излучения, так и оптимизации состава светоотверждаемого материала. Для этого необходимо подбирать оптимальные параметры печати с точки зрения скорости и результативности процесса для конкретного 3D-принтера и каждого светоотверждаемого материала. Неправильно подобранные настройки чаще всего приводят к разрушению модели в процессе печати [155].

Способность материала вступать в реакцию фотополимеризации определяется уравнением Якобса, которое является частным решением уравнения Бугера – Ламберта – Бера [156, 157].

$$I = I_0 e^{-\epsilon CZ}$$

где I_0 – поток излучения, входящий в слой раствора толщиной z , мВт/см²; I – поток излучения, выходящий из слоя раствора толщиной z , c – концентрация поглощающего вещества, ε – коэффициент поглощения излучения веществом.

На глубине, соответствующей C_d , энергетическая доза, полученная композицией, достигает критического значения E_c , необходимого для начала гелеобразования. В этой области происходит переход материала из текучего состояния в отверждённое, что сопровождается резким увеличением вязкости [156]. Следовательно:

$$\text{При } z = C_d \rightarrow E(C_d) = E_c$$

Так как $E = I\tau$, где τ – время воздействия излучения (s), то уравнение Бугера – Ламберта – Бера при $z = C_d$ может быть записано следующим образом:

$$\begin{aligned}\frac{E_c}{\tau} &= \frac{E_0}{\tau} e^{-\varepsilon c C_d} \\ E_c &= E_0 e^{-\varepsilon c C_d} \\ \ln\left(\frac{E_c}{E_0}\right) &= -\varepsilon c C_d \\ C_d &= \ln\left(\frac{E_0}{E_c}\right) / \varepsilon c\end{aligned}$$

Где εc – является постоянной характеристикой жидкого материала, которая характеризует поглощение излучения поглощающим веществом с концентрацией c , и может быть записана как $1/D_p$ [158]:

$$C_d = D_p \ln\left(\frac{E_0}{E_c}\right)$$

где C_d – глубина отвержденного слоя, мкм; D_p – глубина проникновения, мкм; E_0 – приложенная энергия мДж/см², E_c – критическая энергия фотополимеризации мДж/см².

Уравнение Якобса позволяет связать глубину отвержденного слоя светоотверждаемого материала от приложенной энергии, а также отражает основные параметры процесса фотополимеризации в ванне: глубину отверждения D_p , критическую энергию фотополимеризации E_c .

Два данных параметра считаются фундаментальными в области фотополимеризации [159, 160]. Значения этих параметров отличаются для разных материалов и зависят от выбранных фотоинициаторов, пигментов, УФ-фильтров, вязкости [161-163].

Полулогарифмический график, отражающий зависимость глубины отверждения S_d от приложенной энергии E , называется «рабочей кривой» и позволяет определять основные параметры процесса фотополимеризации [158, 164].

Глубина проникновения D_p – определяется наклоном «рабочей кривой» и соответствует толщине отвержденного материала при энергии соответствующей $e \cdot E_c$. Критическая энергия фотополимеризации E_c – определяется пересечением оси X и «рабочей кривой».

В точке гелеобразования механические свойства отвержденных частей все еще малы для проведения процесса печати [165]. Якобс ввел концепцию «зеленого состояния» отвержденного полимера, который обладает достаточными механическими свойствами, такими как модуль упругости, прочность на растяжение и изгиб, деформация, твердость и межслойная адгезия [156]. При энергиях, недостаточных для получения «зеленого состояния», слои могут разделяться в процессе печати, что влияет на стабильность конечных размеров изделия и результативность печати в целом.

Определение параметров E_c и D_p позволяет оптимизировать процесс печати и достигать необходимых свойств изделий. Например, печать с высоким разрешением для таких технологий как SLA или DLP, основана на минимизации толщины нанесенного и отвержденного слоя. Знание D_p и E_c позволяет подбирать настройки экспозиции света (мощность, скорость сканирования) [164].

Параметры фотополимеризации E_c и D_p , а также вязкость композиции являются одними из ключевых факторов, влияющих на точность VPP-печати. E_c и D_p определяют зависимость глубины отверждения от дозы облучения, влияют на воспроизведение размеров по оси Z , межслойную адгезию и риск переотверждения за пределами заданной геометрии. Вязкость композиции, в свою очередь, влияет на скорость растекания и выравнивания слоя, удаление пузырьков воздуха и вероятность возникновения дефектов изделий.

Под точностью печати обычно понимают степень соответствия геометрии полученного изделия исходной CAD-модели, которую оценивают по среднему абсолютному отклонению, среднеквадратичному отклонению, максимальному отклонению или доле поверхности, находящейся в заданном поле допуска. Увеличение абсолютного или среднеквадратичного отклонения свидетельствует о снижении точности печати. Одним из распространённых методов оценки точности является 3D-сканирование

напечатанного объекта с последующим совмещением полученной полигональной модели или облака точек с исходной CAD-моделью. Однако такой подход имеет ряд ограничений. Результат сравнения зависит не только от точности печати, но и от погрешности сканера, калибровки, условий освещения, оптических свойств поверхности, а также параметров обработки облака точек и построения полигональной сетки [166].

Процедура совмещения скана с CAD-моделью может частично маскировать систематические отклонения при использовании функций «выравнивания». Оптическое сканирование позволяет оценивать преимущественно внешние видимые поверхности и плохо применимо для внутренних каналов, глубоких отверстий и закрытых полостей.

Кроме того, использование только среднего отклонения не всегда корректно характеризует точность, поскольку локальные положительные и отрицательные отклонения могут взаимно компенсироваться [167].

В связи с этим актуальной является задача комплексной оптимизации светоотверждаемых композиций и режимов VPP-печати, включающая исследование влияния параметров источника излучения на процесс отверждения и качество изделий, а также разработку простых, воспроизводимых и информативных методов оценки точности напечатанных объектов.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Материалы

2-гидроксиэтилакрилат (2-ГЭА, 98,5%, ВитаРеактив) – очищали путем вакуумной перегонки над молекулярными ситами 3 Å.

2-гидроксипропилметакрилат (2-ГПМА, 98%, ВитаРеактив) – очищали путем вакуумной перегонки над молекулярными ситами 3 Å.

Триэтиленгликольдиметакрилат (ТЭГДМА, Витахим) – использовали без дополнительной очистки.

Диметакрилат этоксилированного бисфенола А (4 моль этиленоксида, 4[EO]Bis-ЕМА, 97%, Aldrich) – использовали без дополнительной очистки.

Уретандиметакрилат (УДМА, 97%, Sinocure) – использовали без дополнительной очистки.

Диметакрилат полиэтиленгликоля-200 (ПЭГ200ДМА, 99%, ВитаРеактив) – использовали без дополнительной очистки.

Изоборнилакрилат (ИБА, 98,5%, ВитаРеактив) – использовали без дополнительной очистки.

Триакрилат этоксилированного триметилолпропана (3 моль этиленоксида, 3[EO]ТМРТА, 98,5% Aldrich) – использовали без дополнительной очистки.

Трет-бутиламиноэтилметакрилат (*m*-БАЭМА, 97%, Aldrich) – очищали путем вакуумной перегонки над молекулярными ситами 3 Å.

2,4 - толуилендиизоцианат (ТДИ, 99,5%, Wanhua) – использовали без дополнительной очистки.

Изофорондиизоцианат (ИФДИ, 99,5%, Wanhua) – использовали без дополнительной очистки.

Гексаметилендиизоцианат (ГМДИ, 99,5%, Wanhua) – использовали без дополнительной очистки.

Изоцианурат гексаметилендиизоцианата (Т-ГМДИ, 99,5%, Wanhua) – использовали без дополнительной очистки.

Полипропиленгликольтриол (ППГ-ТО 500, $M_w = 500$ г/моль, 99,5%, Shandong Inov) – осушали над молекулярными ситами 3 Å.

Полипропиленгликольтриол (ППГ-ТО 1000, $M_w = 1\,000$ г/моль, 99,5%, Wanhua) – осушали над молекулярными ситами 3 Å.

Полипропиленгликольтриол (ППГ-ТО 3600, $M_w = 3\ 600$ г/моль, 99,5%, Синтез Ока) – осушали над молекулярными ситами 3 Å.

Дибутилдилаурат олова (ДБДЛО, 95%, Aldrich) – использовали без дополнительной очистки.

2-метоксигидрохинон (2-МГХ, 98%, Merck) – использовали без дополнительной очистки.

Бутиловый спирт ($T_{кип} = 117,5$ °С, Сибур) – осушали над молекулярными ситами 3 Å.

Бензиловый спирт ($T_{кип} = 203–205$ °С, ЛенРеактив) – перед использованием осушали над молекулярными ситами 3 Å.

Изоамиловый спирт ($T_{кип} = 130$ °С, ЛенРеактив) – перед использованием осушали над молекулярными ситами 3 Å.

Циклогексанол ($T_{кип} = 160–161$ °С, ЛенРеактив) – перед использованием осушали над молекулярными ситами 3 Å.

Фурфуриловый спирт ($T_{кип} = 170–171$ °С, Maklin) – перед каждым применением перегоняли под вакуумом в присутствии молекулярных сит 3 Å.

Тетрагидрофуран ($T_{кип} = 65–67$ °С, Aldrich) – перед использованием осушали над молекулярными ситами 3 Å.

Дибутиламин ($T_{кип} = 159–160$ °С, Aldrich) – перед использованием осушали над молекулярными ситами 3 Å.

Раствор соляной кислоты (0.5Н, Ленреактив) – использовали для титрования

Индикатор бромфеноловый синий (Aldrich) – использовали без дополнительной очистки.

Фенилбис(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксид (BAPO, 97%, IGM Resins) – использовали без дополнительной очистки.

2,4,6-Триметилбензоилдифенилфосфиноксид (TPO, 97%, Sigma Aldrich) – использовали без дополнительной очистки.

2,4,6-триметилбензоилбис(4-метилфенил)фосфиноксид (TMO, 98.5%, Phichem, China) – использовали без дополнительной очистки.

(2,4,6-триметил-1,3-фенилен)бис((ди-*p*-толилфосфорил)метанон (DiTMO. 98,5%, Phichem, China) – использовали без дополнительной очистки.

2,4,6-триметилбензоилэтоксифенилфосфиноксид (TPO-L, 97%, Sigma Aldrich) – использовали без дополнительной очистки.

Полимерный ТРО (PTPO, $M_w = 92\%$, IGM Resins) – использовали без дополнительной очистки.

Этоксид(3-бензоил-2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфиноксид (TPO-BP, 97%, Lambson) – использовали без дополнительной очистки.

Дейтерированный хлороформ ($CDCl_3$, Aldrich) – использовали без дополнительной очистки.

Хлороформ ($CHCl_3$, ЛенРеактив) – использовали без дополнительной очистки.

Изофорондиамин (ИФДА, 99%, Wanhua) – перед использованием осушали над молекулярными ситами 3 Å.

Диаминодициклогексилметан (ДАДЦГМ, 99%, Wanhua) – перед использованием осушали над молекулярными ситами 3 Å.

Диэтиленгликоль (ДЭГ, 99%, Сибур) – перед использованием осушали над молекулярными ситами 3 Å.

2-(2'-гидрокси-3'-трет-бутил-5'-метилфенил)-5-хлорбензотриазол (Tinuvin 326, 99%, Basf) – использовали без дополнительной очистки.

Диоксид титана (TiOx-220, Prime Chemicals Group) – использовали без дополнительной очистки.

Углерод технический П-803 (Сажа, Polypark) – использовали без дополнительной очистки.

Клетки HSF (ScienCell, № 5530) – использовали без дополнительной очистки.

Среда DMEM (PanEco, Россия) – использовали без дополнительной очистки.

Эмбриональная бычья сыворотка (FBS, PanEco, Россия) – использовали без дополнительной очистки.

Пенициллин (PanEco, Россия) – использовали без дополнительной очистки.

Стрептомицин (PanEco, Россия) – использовали без дополнительной очистки.

L-глутамин (PanEco, Россия) – использовали без дополнительной очистки.

Hoechst 33342 (ThermoFisher, USA) – использовали без дополнительной очистки.

Пропидий иодид (PI, ThermoFisher, USA) – использовали без дополнительной очистки.

Раствор Хэнкса (ThermoFisher, USA) – использовали без дополнительной очистки.

2.2 Методы исследования

ЯМР-спектроскопия

Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР регистрировали на спектрометре Varian с рабочей частотой 500 МГц. В качестве растворителя использовали CDCl_3 , сигнал которого (синглет при 7.26 м.д.) принимали в качестве внутреннего стандарта.

ИК-Фурье-спектроскопия

ИК-Фурье-спектры соединений регистрировали на инфракрасном Фурье-спектрометре ФТ-801 («Симекс», Россия) с алмазным модулем нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Модуль НПВО был оснащен источником излучения с максимальной мощностью 300 мВт/см^2 и длиной волны 405 нм, а также системой нагрева до 200°C . Спектры регистрировали в диапазоне $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} ; число накоплений составляло 16.

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили на приборе NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Germany) при скорости нагрева 10°C/мин в атмосфере аргона с расходом газа 60 мл/мин.

При помощи синхронного термического анализатора (Hongtuo DH-STA-200, Китай) фиксировали тепловые эффекты реакции деблокирования и взаимодействия -NCO групп с агентами удлинителями цепей. В алюминиевый тигель помещали светоотвержденный образец. Нагрев осуществляли со скоростью 5°C/мин в атмосфере воздуха, расход которого составил 20 мл/мин.

Фото-ДСК

Исследования методом фото-ДСК проводили на дифференциальном сканирующем фотоколориметре NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Germany), оснащенном источником света Thorlabs OSL2 Fiber Illuminator (Thorlabs Inc., Newton, NJ, USA). Открытый алюминиевый тигель с образцом помещали в ячейку калориметра и термостатировали в течение 10 мин при 30°C в атмосфере аргона с расходом 60 мл/мин. После этого включали источник излучения. Воздействие проводили непрерывно в течение 10 мин через ближний инфракрасный фильтр.

После прекращения облучения тигель с образцом дополнительно выдерживали в печи прибора в течение 10 мин для завершения химической реакции. Для учета вклада теплового потока от источника излучения проводили облучение уже отвержденных

образцов, получая базовую линию, которую затем вычитали из исходных данных. Масса образца составляла около 35 мг. Конверсию двойных связей определяли по тепловому эффекту полимеризации:

$$\alpha = \frac{\Delta H_{\text{эксп}}}{\Delta H_{\text{теор}}} \cdot 100\%$$

где

$$\Delta H_{\text{теор}} = \sum_i \left(\frac{\Delta H_{\text{теор } i} \cdot f_i \cdot w_i}{M_i} \right)$$

Теоретическую энтальпию полимеризации отдельного i -го компонента, $\Delta H_{\text{теор } i}$ рассчитывали с учетом его функциональности f_i , молекулярной массы M_i и массовой доли w_i . Для монофункциональных акрилатов ($f = 1$) принимали значение энтальпии полимеризации 83000 Дж/моль, а для монофункциональных ($f = 1$) метакрилатов — 54400 Дж/моль [168]. Суммарную теоретическую энтальпию полимеризации композиции обозначали как $\Delta H_{\text{теор}}$.

Фотоионизация при атмосферном давлении (APPI)

APPI-масс-спектр регистрировали на приборе Orbitrap ID-X, оснащённом ионным источником Ion Max, в режиме регистрации положительных ионов.

Гель-проникающая хроматография

Молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на системе Agilent 1260 Infinity II, оснащенной тройным детектором: светорассеяния, показателя преломления и вязкости. Измерения проводили с использованием колонок PLgel 10 мкм MiniMIX-B размером 250×4.6 мм (три колонки, соединенные последовательно). В качестве элюента использовали тетрагидрофуран или хлороформ. Объем вводимой пробы составлял 50 мкл при концентрации раствора 1 мг/мл. Калибровку проводили по стандартам полистирола в диапазоне молекулярных масс $1 \times 10^3 - 9 \times 10^6$.

Определение содержания изоцианатных групп

Содержание изоцианатных групп определяли в соответствии со стандартом ASTM D5155-01 методом обратного титрования дибутиламином. Навеску образца массой 2-5 г растворяли в 10-20 мл тетрагидрофурана, после чего добавляли 30 мл 0.1 Н раствора дибутиламина. Избыток амина титровали 0.55 Н раствором соляной кислоты в присутствии бромфенолового синего в качестве индикатора.

Содержание изоцианатных групп рассчитывали по соответствующему уравнению:

$$NCO \% = \frac{42.02 * C_{HCl} * (V_X - V_0)}{10 * m_0}$$

где V_X и V_0 – объемы раствора HCl , израсходованные на титрование холостой пробы и анализируемого образца соответственно, C_{HCl} – концентрация раствора HCl , моль/л, m_0 – масса образца, г.

Определение конверсии светоотверждаемой композиции

Жидкий материал наносили на алмазный элемент модуля НПВО с помощью пипетки. После нанесения образец подвергали облучению. ИК-Фурье-спектры регистрировали с интервалом 1 с. Использование полосы поглощения $C=O$ в качестве полосы сравнения позволяло оценивать кинетику процесса отверждения и степень конверсии материала.

Степень конверсии в момент времени t для каждого образца рассчитывали по уравнению:

$$DC(\%) = \frac{\left(\frac{A_{C=C}}{A_{C=O}}\right)_0 - \left(\frac{A_{C=C}}{A_{C=O}}\right)_t}{\left(\frac{A_{C=C}}{A_{C=O}}\right)_0} \cdot 100\%$$

где $\left(\frac{A_{C=C}}{A_{C=O}}\right)_0$ – отношение площадей полос поглощения до облучения, а $\left(\frac{A_{C=C}}{A_{C=O}}\right)_t$ – отношение площадей полос поглощения после облучения в течение времени t . Площади полос определяли методом базовой линии. Полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям двойной связи $C=C$ и карбонильной группы $C=O$, наблюдались при 1640 см^{-1} и $1720\text{-}1730\text{ см}^{-1}$ соответственно.

Оценка реакции деблокирования -NCO группы

Для изучения реакции деблокирования стерически-нагруженных мочевиновых групп соединение наносили на приставку НПВО при температуре $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ и фиксировали изменение интенсивностей пиков поглощения в течении 20 минут. На спектрах фиксировали возникновение и рост со временем пика 2250 см^{-1} , соответствующего поглощению валентных колебаний -NCO групп.

При помощи синхронного термического анализатора (“Hongtuo DH-STA-200”, Китай) фиксировали тепловые эффекты реакции деблокирования и взаимодействия, образующихся групп -NCO с агентами удлинителями цепей. В алюминиевый тигель

помещали светоотвержденный образец. Нагрев осуществляли со скоростью 5 град/мин в атмосфере воздуха, расход которого составил 20 мл/мин.

УФ-видимая спектроскопия

УФ-видимые спектры регистрировали на двухлучевом спектрофотометре CINTRA 4040 (GBC Scientific Equipment Pty Ltd, Australia) в диапазоне 320-450 нм с разрешением 1 нм. Измерения проводили в хлороформе с использованием кварцевых кювет.

Реологические исследования

Реологические свойства светоотверждаемых композиций исследовали на реометре HAAKE RheoStress 1 (Thermo Electron GmbH, Karlsruhe, Germany), соединенном с циркуляционным термостатом HAAKE F6 (Thermo Electron GmbH, Karlsruhe, Germany). Измерения проводили в системе пластина–пластина с использованием титанового сенсора PP20 диаметром 20 мм и стальной измерительной пластины MP20-E диаметром 20 мм при зазоре 0.5 мм.

Испытания выполняли в режиме контролируемой скорости сдвига (CSR) в режиме Rotation Step, при котором регистрация данных осуществлялась после достижения стационарного значения на каждой ступени. Измерения проводили в диапазоне скоростей сдвига 0,1-100 с⁻¹ при температуре 30 °С. Максимальное время достижения стационарного состояния на каждой ступени составляло 60 с. Перед началом измерений образец выдерживали в измерительной системе в течение 2 мин при заданной температуре для термостатирования и установления равновесия.

Для учета влияния сдвиговой предыстории и обеспечения воспроизводимости результатов реологические характеристики каждой композиции определяли на трех независимых образцах.

Динамическую вязкость синтезированных соединений и светоотверждаемых композиций на их основе измеряли с помощью реометра DV3T (Brookfield Engineering AMETEK, Миддлборо, Массачусетс, США), оснащенного шпинделем V-74, при комнатной температуре.

Определение рабочих кривых и оценка реакционной способности при облучении

Для оценки реакционной способности материалов при облучении использовали LCD 3D-принтер Phrozen Shuffle с длиной волны излучения 405 нм и интенсивностью 1

мВт/см². Рабочие кривые определяли по толщине пленок, полученных после экспонирования на принтере Phrozen Shuffle 2019.

Для получения пленок жидкий материал наносили на предметное стекло, которое размещали в рабочей области принтера. Экспонирование проводили при различных дозах облучения. В каждой серии выполняли не менее 5 измерений толщины пленки. Материал отверждали в виде круга диаметром 10 мм. После облучения излишки неотвержденного материала удаляли изопропиловым спиртом. Толщину полученной пленки, соответствующую глубине отверждения, измеряли цифровым толщиномером с точностью 1 мкм. Все измерения проводили при 25 °С.

Энергию, подведенную к поверхности светоотверждаемого материала, рассчитывали по уравнению:

$$E = W \tau$$

где E – энергия облучения, W – интенсивность источника излучения, мВт/см², τ – время экспозиции, с.

Пиковую длину волны и эффективную длину волны излучения 3D-принтера и ИК-Фурье спектрометра измеряли с помощью радиометра Spectri 80 (SSL Resource LTD).

3D-печать образцов и постотверждение

В качестве DLP-принтеров для фотополимеризации в ванне использовали Asiga MAX UV и Asiga PICO 2 (Asiga Pty LTD), оснащенные LED-источниками излучения с длиной волны 385 и 405 нм соответственно и возможностью регулирования интенсивности излучения.

Трехмерные модели использовали в формате *.stl. В качестве программы-слайсера применяли Asiga Composer. 3D-печать моделей на принтере Asiga MAX UV проводили при следующих параметрах: толщина слоя – 50 мкм, скорость отрыва – 4.3 мм/с, ускорение отрыва – 10 мм/с², высота подъема – 8 мм. Для подбора режима печати использовали кривые Якобса, при этом применяли 3 кратный множитель для печати слоем заданной толщины (т.е. для слоя 50 мкм использовали толщину пленки в 150 мкм по кривой Якобса).

После печати образцы дважды промывали в изопропанолу по 5 мин, затем высушивали при 70 °С в течение 10 мин. Финальное отверждение проводили в камере Otofash G171 в режиме 3000 вспышек, Wanhao Boxman-1 (длина волны излучения 405

нм, интенсивность 40 мВт/см²) и в камере Form Cure (интенсивность излучения 15 мВт/см²) при различных температурах.

Физико-механические испытания

Образцы для испытания на трехточечный изгиб размером 80 × 10 × 4 мм получали методом 3D-печати и испытывали в соответствии с ISO 178 (Рисунок 42).

Испытания на растяжение проводили на уменьшенных 3D-печатных образцах типа двусторонней лопатки размером 40 × 5 × 3 мм в соответствии с принципами ISO 527-2 (Рисунок 42).



Рисунок 42 – Образцы, изготовленные для определения физико-механических свойств

Испытания на трехточечный изгиб и растяжение выполняли на универсальной испытательной машине HONGTUO WDW-5S при скорости перемещения траверсы 50 мм/мин.

Ударную вязкость определяли в соответствии с ISO 179-1 на 3D-печатных образцах размером 80 × 10 × 4 мм с использованием маятникового копра Шарпи с энергией удара 2 Дж и скоростью маятника 2.9 м/с.

Все испытания механических свойств проводили для каждой серии не менее 10 раз. Результаты представляли в виде среднего арифметического ± стандартного отклонения. Надежность полученных данных оценивали по воспроизводимости результатов в независимых экспериментах; наблюдаемая вариабельность не выходила за пределы экспериментальной погрешности используемых методов.

Определение твердости образцов по Шор А и Шор Д проводили в соответствии с ГОСТ 263-75 (ASTM D2240).

Цитотоксичность

Перед проведением цитотоксических испытаний постобработанные исследуемые образцы 10 × 10 × 0.5 мм стерилизовали в автоклаве Moscom B Now 17 (Cefla, Italy) при температуре 121 °С и давлении 1.1 бар в течение 20 мин.

Цитотоксическое действие оценивали на культуре клеток HSF (ScienCell, № 5530). Клетки культивировали в среде DMEM с добавлением 10% FBS, 100 ед./мл пенициллина, 100 мкг/мл стрептомицина и 2 мМ L-глутамина (PanEco, Россия). Для оценки влияния полимерных образцов использовали культуральную среду, предварительно контактировавшую с образцами в течение 24 ч. Культивирование проводили при 37 °С в CO₂-инкубаторе S-Bt Smart Biotherm (Biosan, Latvia) в атмосфере 5% CO₂. На 3-и сутки культивирования жизнеспособность клеток определяли методом флуоресцентной микроскопии по стандартному протоколу двойного окрашивания. На первом этапе клетки окрашивали витальным красителем Hoechst 33342 (ThermoFisher, USA) в концентрации 5 мкг/мл в течение 30 мин в CO₂-инкубаторе. Затем стекла переносили в держатель RC-40LP (Warner Instruments, USA) и промывали стерильным раствором Хэнкса. После этого образцы окрашивали пропидием иодидом (PI) (ThermoFisher, USA) в концентрации 2 мМ в течение 5 мин.

Флуоресцентные микрофотографии получали на микроскопе DMI4000 B (Leica Microsystems, Wetzlar, Germany). Регистрацию флуоресценции проводили при длинах волн возбуждения/эмиссии 350/460 нм для Hoechst 33342 и 540/590 нм для PI. Клетки, флуоресцирующие только в канале Hoechst 33342, считали жизнеспособными, тогда как клетки, окрашенные PI, относили к нежизнеспособным. Дополнительно определяли среднюю площадь отдельных клеток и их ядер. Первичную обработку данных выполняли с использованием программного обеспечения WinFluorXE (J. Dempster, Strathclyde Electrophysiology Software, University of Strathclyde, UK). Последующий анализ проводили в программе ImageJ2 (Fiji) (NIH, USA). Поиск клеток и ядер, окрашенных флуоресцентными зондами, осуществляли автоматически с использованием процедур пороговой сегментации Threshold и анализа частиц Analyze Particles. Для каждого варианта эксперимента анализировали не менее трех независимых клеточных образцов, при этом в каждом образце учитывали не менее 200 клеток. Оценивали следующие параметры: долю жизнеспособных клеток, %, среднюю площадь ядра клетки, мкм² и среднюю площадь клетки, мкм². Результаты представляли в виде среднего значения ± стандартной ошибки среднего. Нормальность распределения проверяли с использованием критерия Шапиро–Уилка. Для оценки различий между двумя выборками применяли непарный двусторонний критерий Стьюдента либо критерий Манна–Уитни в зависимости от типа распределения данных.

Дополнительно оценивали возможность культивирования клеток HSF непосредственно на поверхности исследуемых полимерных материалов. Предварительно автоклавированные образцы площадью 100 мм² помещали на круглые покровные стекла диаметром 25 мм (Menzel-Glaser, Thermo Fisher Scientific, USA), расположенные на дне лунок 6-луночного планшета (TPP, Switzerland). На каждый образец наносили по 100 мкл предварительно приготовленной суспензии клеток HSF с концентрацией 10⁶ клеток/мл. Поскольку все исследуемые материалы вызывали сильное преломление света, визуализация клеток на их поверхности была затруднена. В связи с этим в данном эксперименте учитывали только два параметра: долю жизнеспособных клеток, %, и среднюю площадь ядра клетки, мкм².

Определение способности к самовосстановлению

Способность к самовосстановлению изучали на образцах для определения предела прочности при растяжении. Для этого наносили Г-образный надрез на образец и далее выдерживали под 0,2 МПа при 135 °С в течении 5ч, после чего измеряли прочность при растяжении. Используя полученные значения были рассчитан % восстановления материала:

$$\%_{\text{восстановления}} = \frac{\sigma_{\text{восст}}}{\sigma_{\text{р}}} * 100$$

Где, $\sigma_{\text{р}}$ – прочность при растяжении без надреза, МПа, $\sigma_{\text{восст}}$ – прочность при растяжении после нанесения надреза и самовосстановления, МПа.

3D-сканирование

Для оценки геометрической точности и соответствия 3D-печатных изделий исходной CAD-модели использовался сканера Medit T310 (Medit Co., Южная Корея), работающий по принципу оптической триангуляция со сдвигом.

Образцы фиксировались на подложке для исключения смещения во время сканирования, при этом каждая поверхность объекта сканировалась с нескольких углов для получения полной трёхмерной модели. Для повышения точности проводилось не менее трёх последовательных сканов каждого изделия, данные которых объединялись в единую цифровую модель.

В качестве источника освещения применялся синий LED-свет, обеспечивающий высокую контрастность поверхности и высокое пространственное разрешение при регистрации отражённого света. Полученные облака точек обрабатывались в программном обеспечении Medit Link, где проводились фильтрация шумов,

выравнивание и совмещение нескольких сканов, а также построение конечной поверхности изделия.

2.3 Синтез олигомеров

Олигомер 1 (3А)

В высушенную трехгорлую колбу, предварительно продутую азотом и оснащенную термометром, капельной воронкой и механической мешалкой, помещали 87,08 г (0,5 моль) ТДИ, 0.0333 г ($5,28 \times 10^{-5}$ моль) катализатора ДБДЛО и 0.05 г ($4,03 \times 10^{-4}$ моль) ингибитора 2-МГХ. Затем в колбу при перемешивании по каплям добавляли 58,06 г (0,5 моль) 2-ГЭА. Реакцию проводили при температуре 55 °С. Реакцию считали завершенной при достижении изоцианатного числа, равного теоретически рассчитанному значению 14,48 %, которое определяли методом обратного титрования дибутиламином.

К полученному продукту при перемешивании по каплям добавляли 83,33 г (0,1667 моль) ППГ-ТО ($M_w = 500$ г/моль). Температуру реакционной среды при этом поддерживают на уровне 75 °С. Реакцию считали завершенной в момент исчезновения на ИК-спектре полосы поглощения в области 2250 см^{-1} , соответствующей изоцианатной группе; остаточное изоцианатное число составляло менее 0,1 %.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 7.73 (с, 3H), 7.02 (м, 9H), 6.60 (м, 3H), 6.40 (м, 3H), 6.13 (м, 3H), 5.85 (м, 3H), 4.98 (с, 3H), 4.37 (м, 12H), 3.56 (м, 25H), 2.15 (м, 9H), 1.25 (с, 9H), 1.09 (с, 13H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 166.04, 153.38, 136.62, 136.45, 136.08, 131.65, 131.56, 131.31, 130.93, 130.82, 128.27, 128.09, 122.65, 114.40, 111.57, 78.58, 77.36, 75.57, 75.43, 74.04, 73.39, 71.78, 71.05, 69.53, 69.12, 62.83, 62.72, 62.67, 62.61, 17.15, 17.10, 17.01.

ИК-Фурье (см^{-1}): 3321; 2871; 1710; 1640; 1599; 1529; 1449; 1408; 1377; 1275; 1220; 1178; 1063; 985; 928; 875; 809; 766; 557

ГПХ (ТГФ): $M_w = 2300$, $M_w/M_n = 1,3$

Выход: количественный.

Олигомер 2 (2А1Бу)

В высушенную трехгорлую колбу, предварительно продутую азотом и оснащенную термометром, капельной воронкой и механической мешалкой, помещали

87,08 г (0,5 моль) ТДИ, 0,0333 г ($5,28 \times 10^{-5}$ моль) катализатора ДБДЛО и 0,05 г ($4,03 \times 10^{-4}$ моль) ингибитора 2-МГХ.

Затем в колбу при перемешивании по каплям добавляли 12,35 г (0,1667 моль) бутанола. Реакцию проводили при температуре 55 °С. Реакцию считали завершенной при достижении изоцианатного числа, равного теоретически рассчитанному значению 35,17 %, которое определяли методом обратного титрования дибутиламином.

Затем в колбу при перемешивании по каплям добавляли 38,71 г (0,3333 моль) 2-ГЭА. Реакцию проводили при температуре 55 °С. Реакцию считали завершенной при достижении изоцианатного числа, равного теоретически рассчитанному значению 15,19 %.

К полученному продукту при перемешивании по каплям добавляли 83,33 г (0,1667 моль) ППГ-ТО ($M_w = 500$ г/моль). Температуру реакционной среды при этом поддерживают на уровне 75 °С. Реакцию считали завершенной в момент исчезновения на ИК-спектре полосы поглощения в области 2250 см^{-1} , соответствующей изоцианатной группе; остаточное изоцианатное число составляло менее 0,1 %.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 7.73 (с, 3H); 7.05 (м, 9H); 6.58 (с, 3H); 6.41 (м, 2H); 6.14 (м, 2H); 5.86 (м, 2H); 5.00 (с, 3H); 4.38 (м, 8H); 4.12 (м, 2H); 3.58 (м, 25H); 2.16 (с, 9H); 1.63 (м, 2H); 1.38 (h, $^3J = 7.3$ Гц, 2H); 1.26 (с, 9H); 1.10 (с, 14H); 0.93 (м, 3H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 166.07; 131.58; 130.85; 128.11; 75.61; 71.8; 71.05; 62.74; 31.12; 19.21; 17.18; 13.87.

ИК-ФУРЬЕ (см^{-1}): 3320; 2966; 2932; 2872; 1709; 1618; 1598; 1528; 1449; 1409; 1376; 1276; 1219; 1180; 1065; 998; 929; 876; 809; 766

ГПХ (ТГФ): $M_w = 3000$, $M_w/M_n = 1,4$

Выход: количественный.

Олигомер 3 (1A2Бу)

В высушенную трехгорлую колбу, предварительно продутую азотом и оснащенную термометром, капельной воронкой и механической мешалкой, помещали 87,08 г (0,5 моль) ТДИ, 0,0333 г ($5,28 \times 10^{-5}$ моль) катализатора ДБДЛО и 0,05 г ($4,03 \times 10^{-4}$ моль) ингибитора 2-МГХ.

Затем в колбу при перемешивании по каплям добавляли 24,75 г (0,3333 моль) бутанола. Реакцию проводили при температуре 55 °С. Реакцию считали завершенной при

достижении изоцианатного числа, равного теоретически рассчитанному значению 25,03 %, которое определяли методом обратного титрования дибутиламином.

Затем в колбу при перемешивании по каплям добавляли 19,35 г (0,1667 моль) 2-ГЭА. Реакцию проводили при температуре 55 °С. Реакцию считали завершенной при достижении изоцианатного числа, равного теоретически рассчитанному значению 16,00 %.

К полученному продукту при перемешивании по каплям добавляли 83,33 г (0,1667 моль) ППГ-ТО ($M_w = 500$ г/моль). Температуру реакционной среды при этом поддерживают на уровне 75 °С. Реакцию считали завершенной в момент исчезновения на ИК-спектре полосы поглощения в области 2250 см^{-1} , соответствующей изоцианатной группе; остаточное изоцианатное число составляло менее 0.1 %.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 7.72 (с, 3H); 7.05 (м, 9H); 6.59 (с, 3H); 6.41 (м, 1H); 6.15 (м, 1H); 5.86 (м, 1H); 5.00 (с, 3H); 4.38 (м, 4H); 4.13 (м, 4H); 3.58 (м, 26H); 2.16 (с, 9H); 1.63 (м, 4H); 1.4 (гексет, $^3J = 7$ Гц, 4H); 1.27 (с, 8H); 1.10 (с, 15H); 0.93 (т, $^3J = 6.7$ Гц, 6H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 168.78; 166.06; 153.48; 136.43; 131.56; 130.83; 128.10; 114.30; 76.84; 71.84; 65.06; 62.73; 31.10; 19.19; 17.16; 13.85.

ИК-Фурье (см^{-1}): 3318; 2964; 2932; 2871; 1708; 1618; 1598; 1528; 1450; 1410; 1376; 1319; 1296; 1277; 1219; 1200; 1184; 1067; 999; 931; 876; 810; 767

ГПХ (ТГФ): $M_w = 2800$, $M_w/M_n = 1,4$

Выход: количественный.

Синтез олигомеров 4, 6, 8, 10 осуществляли аналогично синтезу 2. Синтез олигомеров 5, 7, 9, 11 осуществляли аналогично синтезу 3.

Олигомер 4 (2A1Бз)

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 7.73 (с, 3H); 7.36 (м, 14H); 6.61 (с, 3H); 6.41 (м, 2H); 6.16 (м, 2H); 5.85 (м, 2H); 5.16 (м, 2H); 4.99 (с, 3H); 4.38 (м, 8H); 3.57 (м, 23H); 2.15 (м, 9H); 1.25 (с, 8H); 1.10 (с, 12H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 166.05; 153.41; 136.37; 131.56; 130.82; 128.63; 128.31; 128.08; 114.50; 75.48; 71.76; 66.85; 62.71; 17.15; 16.99.

ИК-Фурье (см^{-1}): 3311; 2972; 2931; 2869; 1709; 1618; 1598; 1526; 1450; 1410; 1375; 1319; 1296; 1277; 1217; 1181; 1059; 999; 928; 874; 810; 766; 740; 696.

ГПХ (ТГФ): $M_w = 3100$, $M_w/M_n = 1,3$.

Выход: количественный.

Олигомер 5 (1A2Бз)

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 7.63 (с, 3H); 7.16 (м, 19H); 6.51 (с, 3H); 6.31 (м, 1H); 6.04 (м, 1H); 5.75 (м, 1H); 5.06 (м, 4H); 4.90 (с, 3H); 4.27 (м, 4H); 3.47 (м, 25H); 2.06 (м, 9H); 1.15 (с, 9H); 1.10 (с, 12H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 166.06; 153.59; 136.39; 131.56; 130.82; 128.72; 128.64; 128.54; 128.31; 128.08; 114.46; 75.44; 71.76; 66.87; 62.72; 17.15; 16.97.

ИК-Фурье (cm^{-1}): 3311; 2973; 2931; 2869; 1708; 1618; 1599; 1528; 1449; 1409; 1376; 1277; 1220; 1180; 1062; 998; 928; 876; 809; 766; 743; 697.

ГПХ (ТГФ): $M_w = 3000$, $M_w/M_n = 1,4$.

Выход: количественный.

Олигомер 6 (2A1Иа)

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 7.72 (с, 3H); 7.02 (м, 9H); 6.57 (с, 3H); 6.41 (м, 2H); 6.14 (м, 2H); 5.85 (м, 2H); 5.00 (с, 3H); 4.38 (м, 8H); 4.15 (м, 2H); 3.57 (м, 24H); 2.15 (м, 9H); 1.68 (м, 1H); 1.52 (м, 2H); 1.25 (с, 9H); 1.10 (с, 12H); 0.91 (м, 6H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 166.03; 153.36; 136.41; 131.54; 130.80; 128.08; 114.42; 111.58; 77.36; 75.54; 71.78; 62.71; 37.75; 34.46; 26.06; 25.07; 22.59; 17.13; 17.00; 11.32.

ИК-Фурье (cm^{-1}): 3323; 2966; 2931; 2871; 1710; 1616; 1598; 1528; 1449; 1409; 1377; 1319; 1295; 1277; 1219; 1180; 1064; 998; 928; 876; 809; 722

ГПХ (ТГФ) $M_w = 3050$, $M_w/M_n = 1,2$.

Выход: количественный.

Олигомер 7 (1A2Иа)

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 7.72 (с, 3H); 7.05 (м, 9H); 6.57 (с, 3H); 6.57 (м, 1H); 6.14 (м, 1H); 5.86 (м, 1H); 5.00 (с, 3H); 4.38 (м, 4H); 4.16 (м, 4H); 3.58 (м, 24H); 2.16 (м, 9H); 1.7 (м, 2H); 1.55 (м, 4H); 1.26 (с, 9H); 1.11 (с, 12H); 0.93 (м, 12H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 166.06; 153.40; 137.00; 136.40; 131.56; 130.83; 128.11; 114.35; 111.49; 78.62; 77.36; 75.53; 73.44; 71.80; 63.85; 62.73; 37.78; 34.49; 26.09; 25.11; 25.08; 22.61; 17.16; 17.03; 16.48; 11.35.

ИК-Фурье (cm^{-1}): 3316; 2960; 2930; 2870; 1709; 1619; 1598; 1529; 1450; 1410; 1376; 1320; 1296; 1277; 1219; 1200; 1183; 1065; 998; 929; 876; 810; 766.

ГПХ (ТГФ): $M_w = 4600$, $M_w/M_n = 1,1$.

Выход: количественный.

Олигомер 8 (2A1Цг)

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 7.73 (с, 3H); 7.03 (м, 9H); 6.58 (с, 3H); 6.41 (м, 2H); 6.14 (м, 2H); 5.86 (м, 2H); 4.99 (с, 3H); 4.72 (с, 1H); 4.38 (м, 8H); 3.58 (м, 24H); 2.16 (м, 9H); 1.92 (с, 2H); 1.74 (м, 2H); 1.52 (м, 1H); 1.40 (м, 5H); 1.26 (с, 9H); 1.10 (с, 12H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 166.05; 153.41; 136.40; 131.57; 130.83; 128.11; 114.43; 111.43; 75.56; 73.49; 71.82; 71.09; 62.73; 32.06; 25.52; 23.90; 17.16; 17.03.

ИК-Фурье (cm^{-1}): 3319; 2971; 2932; 2863; 1709; 1618; 1598; 1528; 1449; 1409; 1376; 1319; 1295; 1277; 1219; 1181; 1060; 998; 929; 876; 809; 766.

ГПХ (ТГФ): $M_w = 3400$, $M_w/M_n = 1,3$.

Выход: количественный.

Олигомер 9 (1A2Цг)

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 7.72 (с, 3H); 7.04 (м, 9H); 6.55 (с, 3H); 6.41 (м, 1H); 6.14 (м, 1H); 5.86 (м, 1H); 5.00 (с, 3H); 4.72 (с, 2H); 4.38 (м, 4H); 3.58 (м, 23H); 2.16 (м, 9H); 1.90 (с, 4H); 1.71 (м, 4H); 1.54 (м, 2H); 1.40 (м, 10H); 1.26 (с, 9H); 1.10 (с, 12H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 166.05; 153.43; 137.13; 136.39; 131.55; 130.80; 128.10; 122.66; 114.46; 111.40; 78.62; 77.36; 75.52; 73.47; 71.81; 71.03; 62.73; 32.05; 32.01; 25.51; 23.98; 23.89; 17.14; 17.02.

ИК-Фурье (cm^{-1}): 3318; 2933; 2860; 1708; 1618; 1598; 1528; 1449; 1410; 1376; 1319; 1296; 1277; 1218; 1199; 1058; 998; 930; 810; 876; 810; 766.

ГПХ (ТГФ): $M_w = 2900$, $M_w/M_n = 1,3$.

Выход: количественный.

Олигомер 10 (2A1Фф)

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 7.73 (с, 3H); 7.40 (с, 1H); 7.03 (м, 9H); 6.60 (с, 3H); 6.46 (м, 1H); 6.41 (м, 2H); 6.34 (м, 1H); 6.14 (м, 2H); 5.86 (м, 2H); 5.12 (м, 2H); 5.00 (с, 3H); 4.38 (м, 8H); 3.57 (м, 25H); 2.15 (м, 9H); 1.25 (с, 9H); 1.10 (с, 13H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 166.08, 153.44, 143.31, 136.44, 131.59, 130.84, 128.11, 114.48, 110.72, 78.60, 77.48, 77.36, 77.16, 76.84, 75.51, 73.41, 71.81, 71.07, 62.87, 62.74, 58.63, 17.19, 17.03, 1.14.

ИК-Фурье (cm^{-1}): 3324; 2973; 2931; 2871; 1709; 1619; 1597; 1528; 1449; 1408; 1378; 1320; 1295; 1277; 1219; 1179; 1061; 997; 924; 884; 808; 766; 600.

ГПХ (ТГФ): $M_w = 7600$, $M_w/M_n = 1,8$.

Выход: количественный.

Олигомер 11 (1A2Фф)

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 7.72 (с, 3H); 7.40 (м, 2H); 7.03 (м, 9H); 6.59 (с, 3H); 6.46 (м, 1H); 6.42 (м, 2H); 6.34 (м, 2H); 6.15 (м, 1H); 5.86 (м, 1H); 5.11 (м, 4H); 4.99 (м, 4H); 4.38 (м, 4H), 3.57 (м, 24H); 2.15 (с, 9H); 1.25 (с, 9H); 1.10 (с, 13H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 166.08, 153.42, 149.92, 143.50, 143.41, 143.31, 136.71, 136.44, 131.58, 130.84, 128.12, 114.49, 111.01, 110.73, 78.61, 77.48, 77.36, 77.16, 76.84, 75.53, 73.43, 71.80, 71.08, 62.75, 58.93, 58.63, 17.18.

ИК-Фурье (cm^{-1}): 3320; 2973; 2931; 2871; 1709; 1597; 1528; 1449; 1410; 1378; 1318; 1277; 1219; 1198; 1181; 1150; 1057; 1015; 999; 918; 884; 810; 764; 745; 598.

ГПХ (ТГФ): $M_w = 5900$, $M_w/M_n = 1,7$.

Выход: количественный.

Олигомер 12 (ОУМА ТДИ)

В высушенную трехгорлую колбу, предварительно продутую азотом и оснащенную термометром, капельной воронкой и механической мешалкой, помещали 52,56 г (0,3 моль) ТДИ, 0,144 г ($2,28 \times 10^{-4}$ моль) катализатора ДБДЛО и 0,216 г ($1,74 \times 10^{-3}$ моль) ингибитора 2-МГХ.

Затем в колбу при перемешивании по каплям добавляли 43,26 г (0,3 моль) 2-ГПМА. Реакцию проводили при температуре 55 °С. Реакцию считали завершенной при достижении изоцианатного числа, равного теоретически рассчитанному значению 13,10 %, которое определяли методом обратного титрования дибутиламином.

Далее в колбу при перемешивании по каплям добавляли 360 г (0,1 моль) ППГ-ТО ($M_w = 3600$ г/моль).

Температуру реакционной среды при этом поддерживали 75 °С. Реакцию считали завершённой в момент исчезновения на ИК-спектре полосы поглощения в области 2250 см⁻¹, соответствующей изоцианатной группе; остаточное изоцианатное число составляло менее 0,1 %.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ: 7.83 (м, 3H), 7.08 (м, 9H), 6.53 (м, 3H), 6.15 (с, 3H), 5.59 (с, 3H), 5.21 (м, 3H), 5.04 (м, 3H), 4.27 (м, 6H), 3.57 (м, 290H), 2.21 (с, 9H), 1.96 (с, 9H), 1.34 (м, 16H), 1.15 (м, 154H).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ: 167.05, 166.75, 153.27, 152.90, 136.72, 136.61, 136.41, 136.31, 135.94, 130.91, 130.77, 130.71, 126.14, 126.08, 125.78, 124.77, 122.56, 114.37, 114.18, 111.31, 78.55, 77.48, 77.16, 76.84, 75.54, 75.38, 75.34, 75.21, 75.14, 75.00, 74.90, 74.33, 73.41, 73.37, 73.14, 72.99, 72.92, 72.86, 71.73, 71.52, 71.02, 70.88, 70.78, 70.61, 68.91, 68.64, 68.57, 66.55, 18.30, 17.49, 17.36, 17.31, 17.26, 17.19, 17.11, 17.03, 16.92, 16.81, 16.45.

ИК-Фурье: 2970; 2867; 1725; 1601; 1533; 1505; 1451; 1410; 1372; 1342; 1295; 1225; 1086; 1013; 927; 869; 815; 768; 656.

ГПХ: M_w = 8 950; M_w/M_n = 1,2.

Выход: количественный

Олигомер 13 (ОУММА ТДИ)

Синтез методом обратного присоединения

В высушенную трехгорлую колбу, предварительно продутую азотом и оснащенную термометром, капельной воронкой и механической мешалкой, помещали 52,56 г (0,3 моль) ТДИ, 0,144 г ($2,28 \times 10^{-4}$ моль) катализатора ДБДЛО и 0,216 г ($1,74 \times 10^{-3}$ моль) ингибитора 2-МГХ.

Затем в колбу при перемешивании по каплям добавляли 55,57 г (0,3 моль) *m*-БАЭМА. Реакцию проводили при температуре 55 °С. Реакцию считали завершённой при достижении изоцианатного числа, равного теоретически рассчитанному значению 11,61%, которое определяли методом обратного титрования дибутиламином.

Далее в колбу при перемешивании по каплям добавляли 360 г (0,1 моль) ППГ-ТО (M_w = 3600 г/моль). Температура реакционной среды при этом поддерживали 75 °С. Реакцию считали завершённой в момент исчезновения на ИК-спектре полосы поглощения в области 2250 см⁻¹, соответствующей изоцианатной группе; остаточное изоцианатное число составляло менее 0,1 %.

Синтез методом обратного присоединения

В высушенную трёхгорлую колбу, предварительно продутую азотом и оснащённую термометром, капельной воронкой и механической мешалкой, помещали 52,56 г (0,3 моль) ТДИ, 0,144 г ($2,28 \times 10^{-4}$ моль) катализатора ДБДЛО и 0,216 г ($1,74 \times 10^{-3}$ моль) ингибитора 2-МГХ.

Затем в колбу при перемешивании по каплям добавляли 360 г (0,1 моль) ППГ-ТО ($M_w = 3600$ г/моль). Реакцию проводили при температуре 70 °С. Ход реакции контролировали по изменению изоцианатного числа, определяемого методом обратного титрования дибутиламином. Реакцию считали завершённой при достижении изоцианатного числа, равного теоретически рассчитанному значению 3,05%, которое определяли методом обратного титрования дибутиламином.

Далее в реакционную смесь при перемешивании по каплям добавляли 55,57 г (0,3 моль) *m*-БАЭМА. Температуру реакционной среды поддерживали на уровне 75 °С. Реакцию считали завершённой при исчезновении на ИК-спектре полосы поглощения в области 2250 см^{-1} , соответствующей изоцианатной группе; остаточное изоцианатное число составляло менее 0,1 %.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 7.49 (м, 3H), 7.16 (м, 9H), 6.98 (м, 3H), 6.09 (м, 3H), 5.6 (м, 3H), 5.6 (с, 4H), 4.31 (м, 6H), 3.54 (м, 311H), 2.19 (м, 9H), 1.92 (м, 9H), 1.47 (м, 29H), 1.27 (м, 16H), 1.14 (м, 234H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 167.72, 156.91, 153.29, 137.74, 136.48, 135.81, 130.80, 126.81, 125.82, 125.46, 114.78, 78.65, 77.48, 77.36, 77.16, 76.84, 75.73, 75.65, 75.48, 75.44, 75.31, 75.24, 75.10, 75.00, 73.51, 73.48, 73.00, 71.63, 71.60, 71.12, 70.99, 70.89, 70.72, 68.75, 68.67, 64.75, 56.68, 43.80, 41.39, 29.39, 28.75, 18.45, 18.42, 18.23, 17.64, 17.59, 17.48, 17.47, 17.44, 17.10, 17.09, 17.03.

ИК-Фурье: 2970; 2866; 1725; 1674; 1599; 1527; 1451; 1372; 1342; 1295; 1225; 1201; 1093; 1013; 929; 865; 812; 764; 654.

ГПХ: $M_w = 12\,450$; $M_w/M_n = 1,3$.

Синтез олигомера 14, 15 на основе ИФДИ и ГМДИ соответственно осуществляли аналогично синтезу 13.

Олигомер 14 (ОУММА ИФДИ)

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 6.08 (м, 3H), 5.59(м, 3H), 5.48 (м, 2H), 4.83 (м, 3H), 4.52 (м, 2H), 4.18 (м, 6H), 3.50 (м, 216H), 2.98 (м, 5H), 1.91 (с, 9H), 1.64 (м, 6H), 1.38 (с, 26H), 1.10 (м, 9H), 1.02 (м, 162H), 0.87 (м, 18H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 167.72, 159.45, 155.43, 135.93, 126.60, 75.56, 75.37, 75.17, 75.03, 73.41, 72.97, 71.06, 70.92, 70.83, 70.65, 68.69, 68.62, 64.54, 56.08, 46.79, 43.39, 36.62, 35.14, 31.87, 29.44, 27.67, 23.59, 18.35, 17.53.

ИК-Фурье: 2969; 2928; 2867; 1713; 1659; 1523; 1454; 1372; 1342; 1297; 1238; 1205; 1094; 1014; 968; 929; 866; 818; 771; 648.

ГПХ: $M_w = 9500$; $M_w/M_n = 1,4$.

Олигомер 15 (ОУММА ГМДИ)

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 6.11 (с, 3H), 5.62 (с, 3H), 5.45 (м, 3H), 4.89 (м, 3H), 4.78 (м, 3H), 4.19 (т, $J = 7.0$ Гц, 6H), 3.54 (м, 232H), 3.16 (м, 12H), 1.95 (с, 9H), 1.49 (м, 12H), 1.40 (с, 27H), 1.33 (м, 12H), 1.22 (м, 12H), 1.13 (м, 167H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 159.43, 156.31, 135.96, 126.58, 126.53, 77.48, 77.16, 76.84, 75.65, 75.45, 75.32, 75.25, 75.11, 75.01, 74.43, 73.54, 73.52, 73.49, 73.10, 73.01, 71.13, 70.99, 70.90, 70.72, 68.76, 68.67, 64.84, 64.77, 56.06, 43.42, 43.36, 40.92, 40.81, 40.71, 30.24, 30.17, 30.05, 29.54, 26.93, 26.76, 26.56, 26.49, 18.43, 17.59, 17.50, 17.48, 17.45, 17.41, 17.30, 17.19.

ИК-Фурье: 3399; 2969; 2928; 2865; 1716; 1654; 1525; 1453; 1372; 1342; 1295; 1247; 1205; 1093; 1013; 969; 929; 866; 817; 774; 657.

ГПХ: $M_w = 12\,500$; $M_w/M_n = 1,2$.

Олигомер 16 (ОУММА Т-ГМДИ)

В высушенную трехгорлую колбу, предварительно продутую азотом и оснащенную термометром, капельной воронкой и механической мешалкой, помещали 162,93 г (0,3 моль) Т-ГМДИ, 0,132 г ($2,09 \times 10^{-4}$ моль) катализатора ДБДЛО и 0,198 г ($1,59 \times 10^{-3}$ моль) ингибитора 2-МГХ.

Затем в колбу при перемешивании по каплям добавляли 166,71 г (0,9 моль) *m*-БАЭМА. Реакцию проводили при температуре 70 °С до полного превращения изоцианатных групп. Реакцию считали завершенной в момент исчезновения на ИК-

спектре полосы поглощения в области 2250 см^{-1} , соответствующей изоцианатной группе; остаточное изоцианатное число составляло менее 0,1 %.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ : 6.07 (с, 3H), 5.58 (с, 3H), 5.44 (т, $^3J = 5.4$ Гц, 3H), 4.15 (т, $^3J = 7.0$ Гц, 6H), 3.79 (т, $^3J = 7.6$ Гц, 8H), 3.37 (т, $J = 7.0$ Гц, 6H), 3.12 (квар, $J = 7.3$, 6H), 1.90 (с, 9H), 1.58 (м, 7H), 1.48 (м, 6H), 1.36 (с, 27H), 1.31 (м, 12H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ : 167.73, 159.31, 148.98, 135.86, 126.46, 64.67, 55.98, 43.26, 42.98, 40.69, 30.03, 29.44, 27.82, 26.68, 26.54, 26.33.

ИК-Фурье: 3394; 2929; 2859; 1685; 1511; 1456; 1426; 1241; 1203; 1155; 1014; 985; 940; 814; 764; 730; 651; 594

ГПХ: $M_w = 2300$; $M_w/M_n = 1,25$

2.4 Состав светоотверждаемых композиций

Для изготовления светоотверждаемых композиций все компоненты взвешивали на весах и помещали в емкость объемом 500 мл и тщательно перемешивали под диссоolverом в течение 30 мин.

Таблица 3 – Состав светоотверждаемых композиций K1-K11

Компонент						Массовая доля, %				
Олигомер						50				
ТЭГДМА						47,5				
ВАРО						2,5				
Используемый олигомер										
K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8	K9	K10	K11
3А	2А1Бу	1А2Бу	2А1Бз	1А2Бз	2А1Иа	1А2Иа	2А1Цг	1А2Цг	2А1Фф	1А2Фф

Таблица 4 – Состав светоотверждаемых композиций K12-K28

Компонент		Массовая доля, %	
Олигомер		60	
Агент удлинения цепи		х	
ВАРО		2,5	
ИБА		37,5-х	
№	Олигомер	Агент удлинения цепи	
K12	ОУМА-ТДИ	-	
K13	ОУМА-ТДИ	ДАДЦГМ	
K14	ОУМА-ТДИ	ППГ-ТО 1000 + ДЭГ	
K15	ОУММА-ТДИ	-	
K16	ОУММА-ТДИ	ДАДЦГМ	
K17	ОУММА-ТДИ	ИФДА	

Продолжение таблицы 4

№	Олигомер	Агент удлинения цепи
K18	ОУММА-ТДИ	ППГ-ТО 1000 + ДЭГ
K19	ОУММА-ТДИ	ППГ-ТО 1000
K20	ОУММА-ТДИ	ППГ-ТО 500
K21	ОУММА-ИФДИ	ДАДЦГМ
K22	ОУММА-ГМДИ	
K23	ОУММА-Т-ГМДИ	
K24	Смесь 1:1 по массе ОУММА ГДИ и Т-ГМДИ	

Примечание: х – массовое содержание агента удлинения цепи, рассчитываемое по мольному соотношению 1:1 к отверждаемым изоцианатным группам.

Таблица 5 – Состав светоотверждаемых композиций K25-K28

Компонент	Массовая доля, масс. %			
	K25	K26	K27	K28
ВАРО	2,5	2,5	0,05	
Олигомер 14	60	60	-	-
Олигомер 12	-	-	60	60
ИБА	37,5	-	37,5	-
<i>m</i> -БАЭМА	-	37,5	-	37,5-

Таблица 6 – Состав светоотверждаемых композиций K29-K31

Компонент	Массовая доля, масс. %		
	Композиция K29	Композиция K30	Композиция K31
ТРО	2,5	2,5	0,05
Олигомер 1	50	50	50
ТЭГДМА	47,5	-	49
3[EO]TMPTA		47	
Tinuvin 326	-	0,3	0,95
TiOx-220	-	0,15	-
Сажа	-	0,05	-

Таблица 7 – Состав светоотверждаемых композиций K32-K35

Компонента	Концентрация, масс. %			
	Композиция 32-34			Композиция 35
УДМА	70	70	70	-
ПЭГ200ДМА	27,5	28	29	27,5
ФИ	1	2	2,5	2,5
4[EO]BisEMA	-	-	-	70

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Изготовление изделий при помощи VPP-технологии требует применения светоотверждаемых композиций, обеспечивающих стабильный во времени комплекс требуемых физико-механических характеристик. Современные тенденции создания новых материалов для фотополимерной 3D-печати направлены на разработку низковязких композиций, позволяющих минимизировать времена печати. Изменение строения ОУ(М)А обуславливает возможность варьирования свойств получаемых изделий и вносит определяющий вклад как в свойства исходной светоотверждаемой композиции такие как, вязкость, реакционная способность, так и в физико-механические, термические и другие свойства отвержденного полимера.

Изучение фундаментальных закономерностей «строение олигомера-свойства светоотверждаемой композиции», в свою очередь, позволят осуществлять направленный дизайн олигомеров с требуемыми свойствами.

В связи с этим особый интерес представляет исследование влияния строения ОУ(М)А на технологические характеристики светоотверждаемых композиций и физико-механические свойства материалов, получаемых на их основе.

3.1 Влияние строения ОУА на свойства светоотверждаемых материалов

3.1.1 Синтеза ОУА для VPP

Для этого методом обратного присоединения был синтезирован олигомеры 1-11 с закономерно изменяющимся строением на основе ТДИ, пропиленгликольтриол (ППГ-ТО) 500, 2-ГЭА и различных низкомолекулярных спиртов.

На первой стадии синтезировали аддукт ТДИ с низкомолекулярным спиртом и 2-ГЭА путём последовательного прибавления последних к ТДИ (Рисунок 43). Реакцию проводили до достижения теоретически рассчитанного содержания изоцианатных групп. Для предотвращения термически индуцированной полимеризации процесс вели при температуре не более 55 °С, кроме того, для ее предотвращения добавляли 2-МГХ. В качестве катализатора образования уретанов использовали ДБДЛО. Далее к реакционной массе добавляли ППГ-ТО 500 выдерживали при 70 °С до достижения содержания изоцианатных групп менее 0,1% и по ИК спектроскопии по исчезновению пика валентных колебание NCO-группы при 2250 см⁻¹ (Рисунок 44).

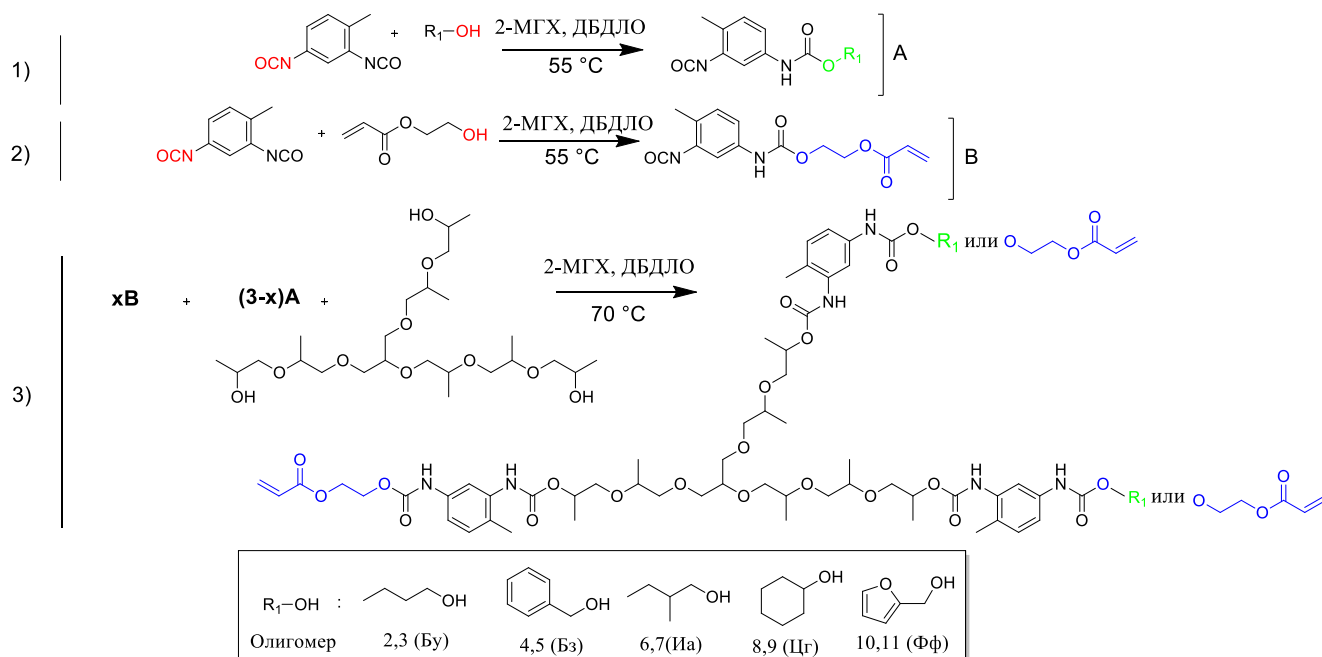
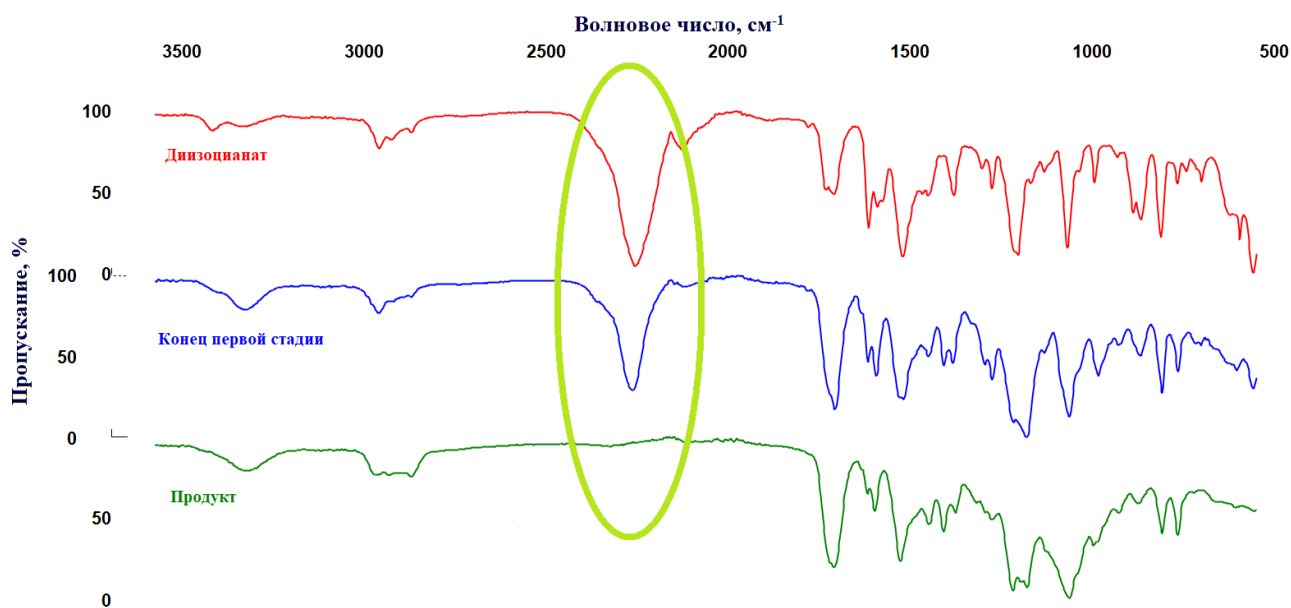


Рисунок 43 – Схема синтеза олигомеров 1-11

Рисунок 44 – ИК-Фурье спектр изменения полосы поглощения 2250 см⁻¹ олигомера 1, соответствующей валентным колебаниям -NCO группы

Структуры синтезированных олигомеров 1-11 были подтверждены методами ¹H, ¹³C ЯМР¹, ИК-Фурье-спектроскопии, ГПХ. Так, например в спектре ¹H ЯМР олигомера 1 (Рисунок 45) при химическом сдвиге при 5,85, 6,13 и 6,40 м. д. наблюдали пики, соответствующие олефиновым протонам двойной акриловой связи. Измерение интегральных интенсивностей протонов показало, что конечный продукт соответствует

¹ ЯМР и ГПХ спектры были сняты в ИНХС РАН к.х.н, н.с. Возняк А.И., к.х.н., в.н.с., Бермешевой Е.В.

предполагаемой структуре: было обнаружено 94 протона, что близко к теоретическому значению 92.

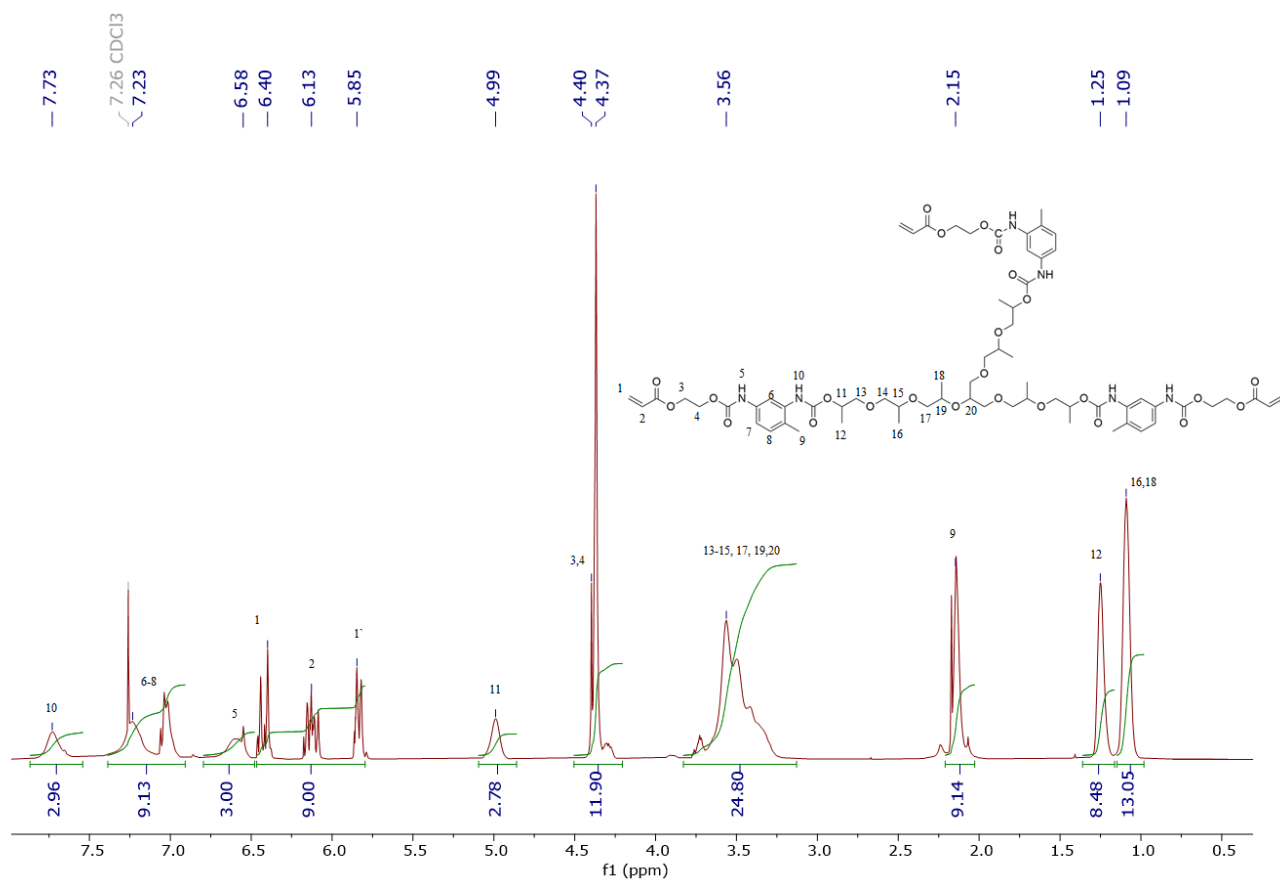


Рисунок 45 – ^1H ЯМР спектр олигомера 1(3A) (CDCl_3)

Такие расхождения могут быть обусловлены: наличием ароматического ингибитора 2-МГХ, который имеет ароматические протоны, олигомерной природой исходного полиола, а также присутствием его небольшого количества, о чем свидетельствуют данные гель проникающей хроматографии (Рисунок 46).

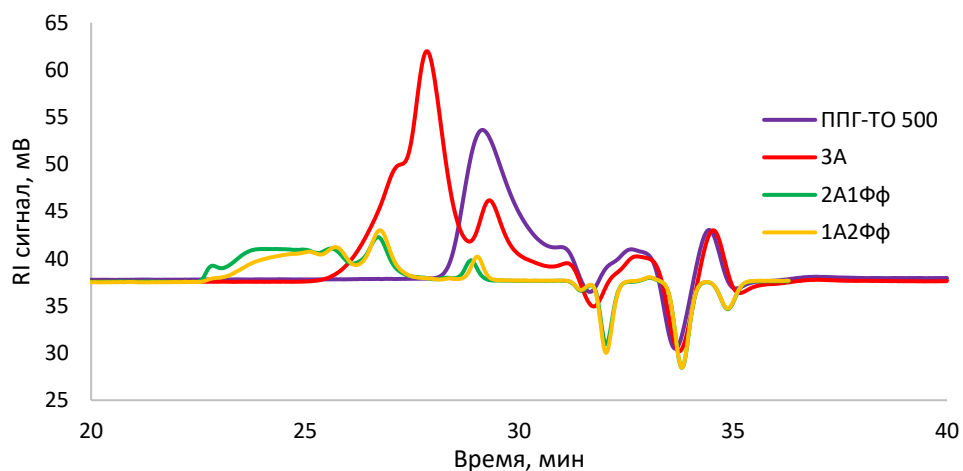


Рисунок 46 – ГПХ олигомеров 1 (3A), 10 (2A1Фф), 11 (1A2Фф)

Заслуживают внимания олигомеры 10, 11 на основе фурфурилового спирта, которые показывали более высокие значения $M_w/M_n = 1,8$ и $1,7$ соответственно, что вероятно связано с межмолекулярной реакцией Дильса-Альдера между фурфурильными фрагментами (Рисунок 46).

Продукты представляли собой олигомеры с M_w/M_n , варьируемом от 1,1 до 1,4 и молекулярными массами от 2300 до 4600 г/моль. Это указывает на высокую селективность процесса синтеза уретанакрилатов и отсутствие побочной реакции полимеризации акриловых групп.

Для подтверждения введения 3 акриловых групп в структуру олигомера 1 дополнительно его строение подтверждали методами масс-спектрометрии с фотоионизацией при атмосферном давлении (APPI). Полученный APPI-масс-спектр² (Рисунок 47) демонстрировал интенсивные ионные пики, соответствующие протонированным молекулам продуктов, образованных введением трёх уретанакрилатных фрагментов в исходное соединение. Наличие ионных пиков, разделённых на 58 Да, объясняется олигомерной природой исходного вещества. Эти данные подтверждают образование трифункционального уретанакрилата с предложенной структурой.

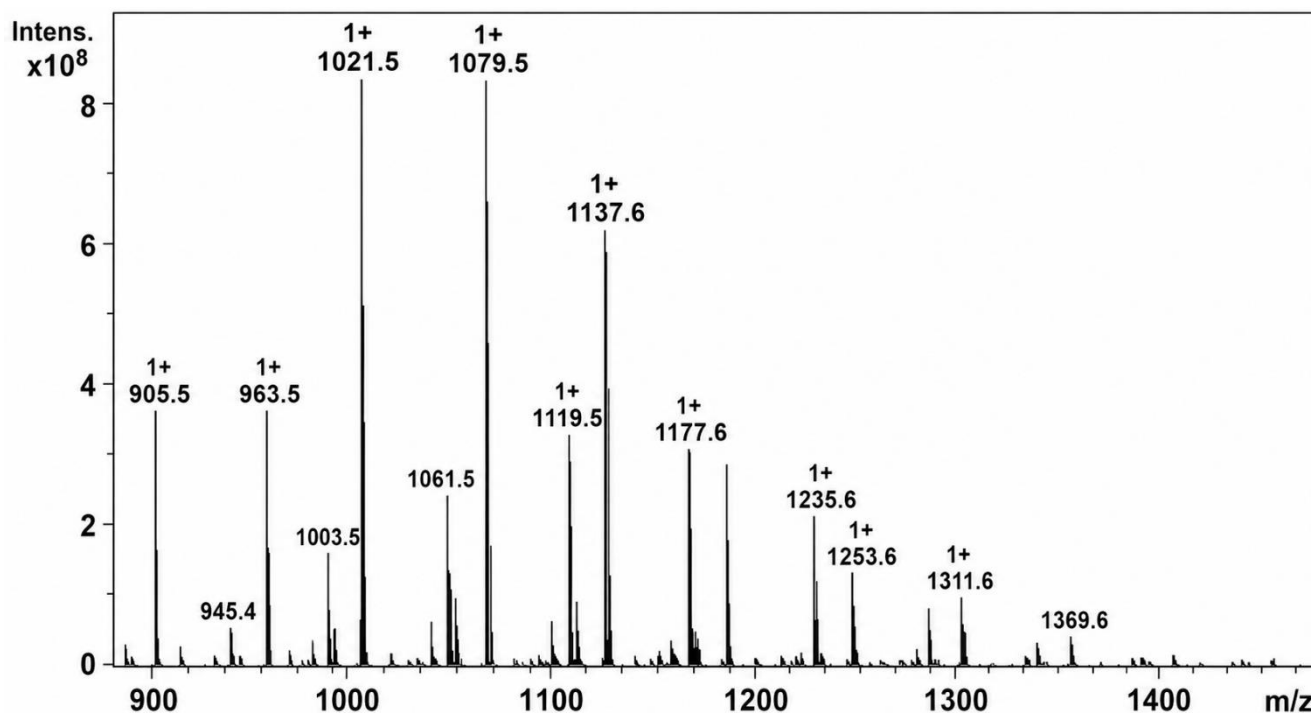


Рисунок 47 – APPI-массовый спектр олигомера 1 (3А)

² APPI анализ выполнен в ИНХС РАН к.х.н., в.н.с. Борисовым Р.С.

Таким образом, метод обратного присоединения позволил синтезировать ОУА требуемого строения в достаточно мягких условиях без протекания побочных реакций, что позволяет их использовать для VPP светоотверждаемых материалов.

3.1.2 Влияние строения ОУА на вязкость

Для изучения влияния строения ОУА на вязкость на основе полученных олигомеров 1-11 были изготовлены светоотверждаемые композиции К1-К11, которые состояли из олигомера, эффективного ФИ ВАРО и активного разбавителя ТЭГДМА (Таблица 3).

Одним из основных факторов, влияющих на вязкость композиции, является природа и строение используемых ОУ(М)А. Молекулярная масса, функциональность, гибкость олигомерной цепи, а также соотношение жестких и гибких фрагментов в структуре ОУ(М)А определяют межмолекулярные взаимодействия и, как следствие, реологическое поведение светоотверждаемой системы.

Исследование вязкости композиций методом ротационной реометрии³ (Рисунок 48) показало, что все изученные композиции обладают псевдопластическим поведением. При низких скоростях сдвига ($0,1-7 \text{ с}^{-1}$) вязкость достигала максимальных значений. Это связано с тем, что компоненты композиций имеют достаточно времени для взаимодействия и формирования прочной трёхмерной сетки.

При высоких скоростях сдвига ($>7 \text{ с}^{-1}$) вязкость значительно снижалась и выходила на плато. Это связано с тем, что высокая механическая нагрузка нарушает внутреннюю структуру и ориентирует молекулы в направлении потока, что снижает сопротивление сдвигу.

Реологические характеристики композиций существенно различались в зависимости от природы заместителя. Алифатические группы формировали более текучие системы. Олигомеры с бутильными заместителями показывали снижение вязкости при увеличении степени замещения по сравнению с олигомером 1 – с 1460 для К1 до 860 мПа·с для К3, вероятно, вследствие самопластификации алкильными цепями (Таблица 8).

³ Реологические измерения композиций 1-11 осуществлены в ИФХЭ РАН к.х.н., зав. лаб. Шапагиным А. В., к.х.н., с.н.с. Хасбиулиным Р. Р., м.н.с. Бажановым Д. А.

Таблица 8 – Свойства светоотверждаемых композиций К1-К11

Композиция	К1	К2	К3	К4	К5	К6	К7	К8	К9	К10	К11
Олигомер	3А	2А1Бу	1А2Бу	2А1Бз	1А2Бз	2А1Иа	1А2Иа	2А1Цг	1А2Цг	2А1Фф	1А2Фф
Динамическая вязкость, мПа·с	1460	1200	860	1400	1050	980	1140	1170	1820	1480	2490
$R_p \max \times 10^3$	14,5	9,5	11,8	6,2	11,3	7,5	12	6,8	11,7	6	10,9
$\tau_{\max}$, с	35	55	40	65	42	60	38	70	45	68	48
Энтальпия, Дж/г	181	170	168	160	164	182	172	180	158	167	149
T_g отверженной композиции, °С	63	55	41	62	53	53	55	52	54	60	53
Максимальная конверсия, %	67	70	79	66	78	75	81	74	75	69	70
E_c , мДж/см ²	4,8	6,1	6,5	5	5,4	6	7,9	5,1	6,7	5,5	5,8
D_p , мкм	120	130	135	120	125	118	122	113	129	134	120

Примечание: динамическая вязкость определена при скорости сдвига 10 с^{-1} ; R_p – максимальная скорость полимеризации; $\tau_{\max}$ – время необходимое для достижения максимальной скорости полимеризации

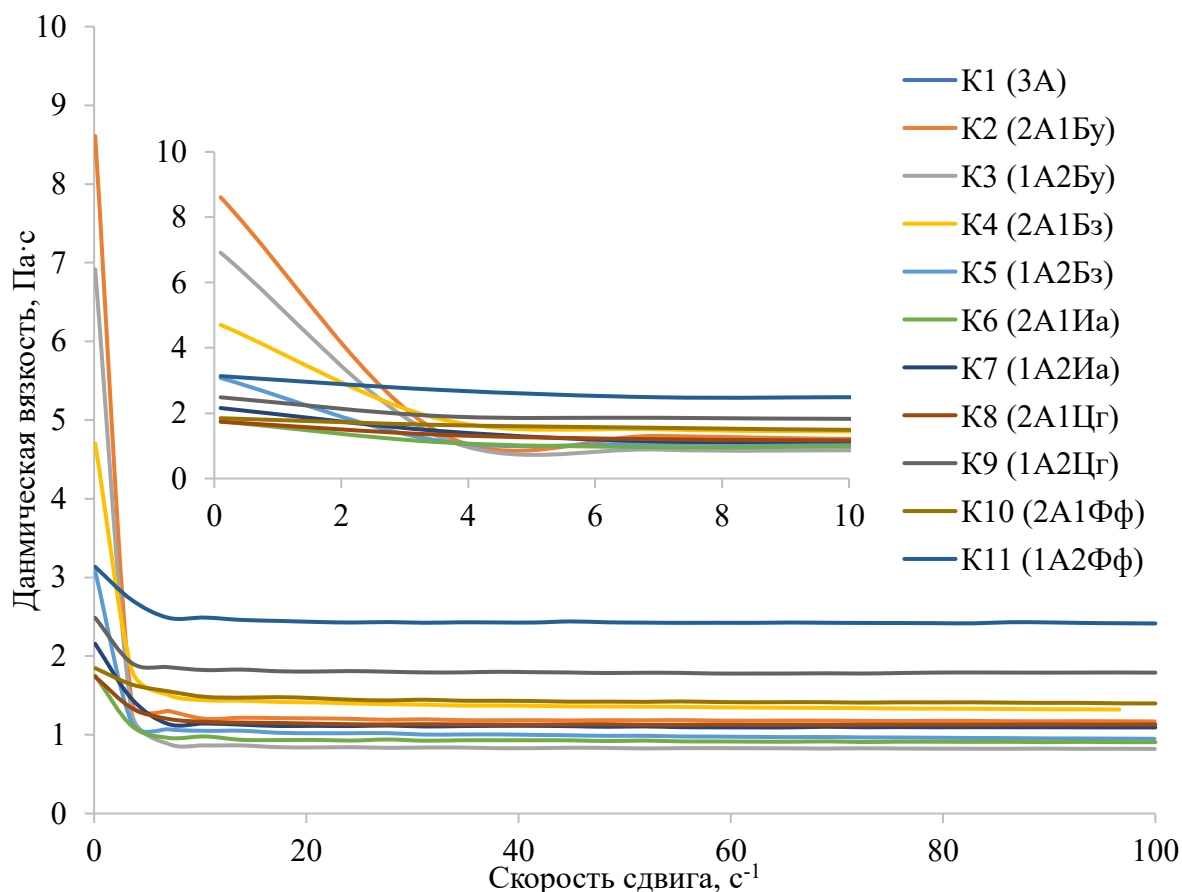


Рисунок 48 – Кривые зависимости вязкости исследуемых композиций от скорости сдвига

Замена бутильного заместителя на изоамильный в K6 для монозамещенного производного привела к ещё более выраженному снижению вязкости. Однако дальнейшее увеличение содержания изоамильного заместителя в олигомере 1A2Иа не привело к дополнительному снижению вязкости.

В отличие от этого, введение циклических заместителей приводило к более высокой вязкости по сравнению с алифатическими аналогами. Ароматические и особенно гетероароматические группы формировали наиболее структурированные и устойчивые к сдвигу системы. Композиция K4 с бензильным заместителем в структуре олигомера демонстрировала небольшое снижение вязкости до 1400 мПа·с при введении одной бензильной группы, а при более высоких степенях замещения в случае композиции K5 наблюдалось лишь незначительное дальнейшее снижение. Введение более объёмных циклогексильных групп в K9, как и ожидалось, повысило вязкость из-за большого объема циклогексильного фрагмента.

Заметное исключение наблюдалось для K11 с фурфурильными заместителями: увеличение содержания фурфурильных групп привело к более высокой вязкости

композиций по сравнению с K1 (Таблица 8). Такое поведение, вероятно, связано с межмолекулярной реакцией Дильса-Альдера между фурановыми кольцами. Этот эффект был еще более выражен в системе, содержащей олигомер с двумя фурфурильными группами, где более высокая концентрация фурановых звеньев увеличивает вероятность таких реакций. Такая интерпретация подтверждается данными ГПХ исходных олигомеров, которые выявили более широкое молекулярно-массовое распределение.

Таким образом, введение в структуру ОУА нереакционноспособных групп позволило эффективно регулировать вязкость как олигомеров, так и композиций на их основе. Увеличение содержания алифатических боковых групп в олигомере снизило вязкость композиций, тогда как циклические, ароматические и гетероароматические заместители оказали противоположный эффект.

3.1.3 Влияние строения ОУА, реакцию способность

Реакционная способность светоотверждаемой композиции является одним из ключевых свойств, определяющих параметры VPP-печати. Она влияет на скорость фотополимеризации, требуемую дозу излучения, глубину отверждения и, как следствие, на производительность процесса печати и точность воспроизведения геометрии изделия.

Реакция фотополимеризации светоотверждаемых материалов была изучена с помощью фото-ДСК⁴ (Рисунок 49).

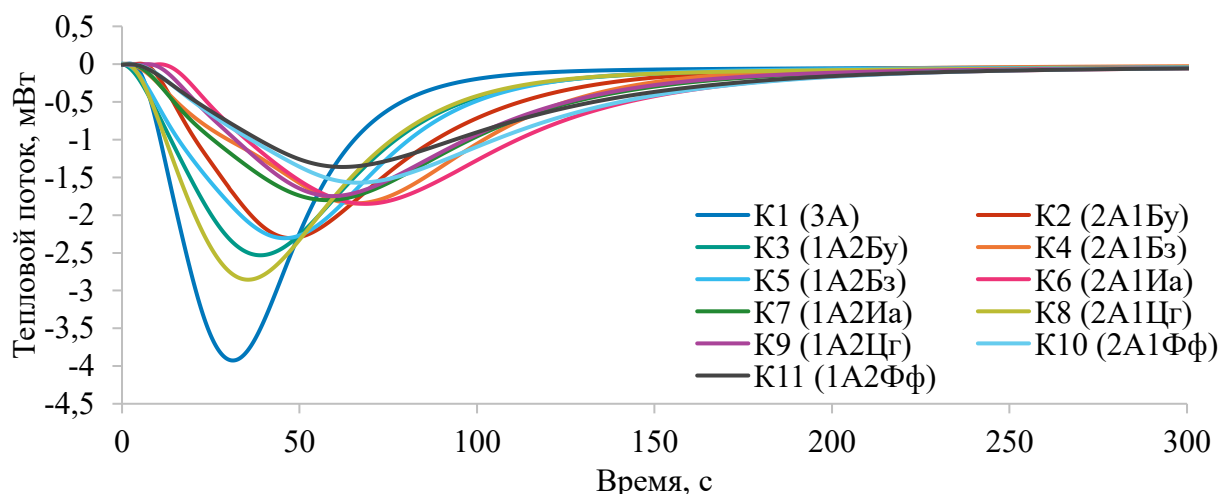


Рисунок 49 – Фото-ДСК изотермы для K1-K11

⁴ Фото-ДСК и ДСК композиций 1-11 осуществлены в ИФХЭ РАН к.х.н., зав. лаб. Шапагиным А. В., к.х.н., с.н.с. Хасбиулиным Р. Р, м.н.с. Бажановым Д. А.

Конверсию двойных связей определяли как отношение теплового эффекта полимеризации исследуемой композиции (Дж/моль) к теоретически рассчитанному тепловому эффекту полимеризации композиции (Рисунок 50(А)).

Введение неполимеризуемых (инертных) заместителей во всех случаях повышало конечную конверсию. Например, введение одной бутильной группы в структуру ОУА приводило к увеличению максимальной конверсии К2 с 67 до 70%, а введение двух бутильных групп повышало максимальную конверсию для К3 до 79% (Таблица 8, Рисунок 50(В)).

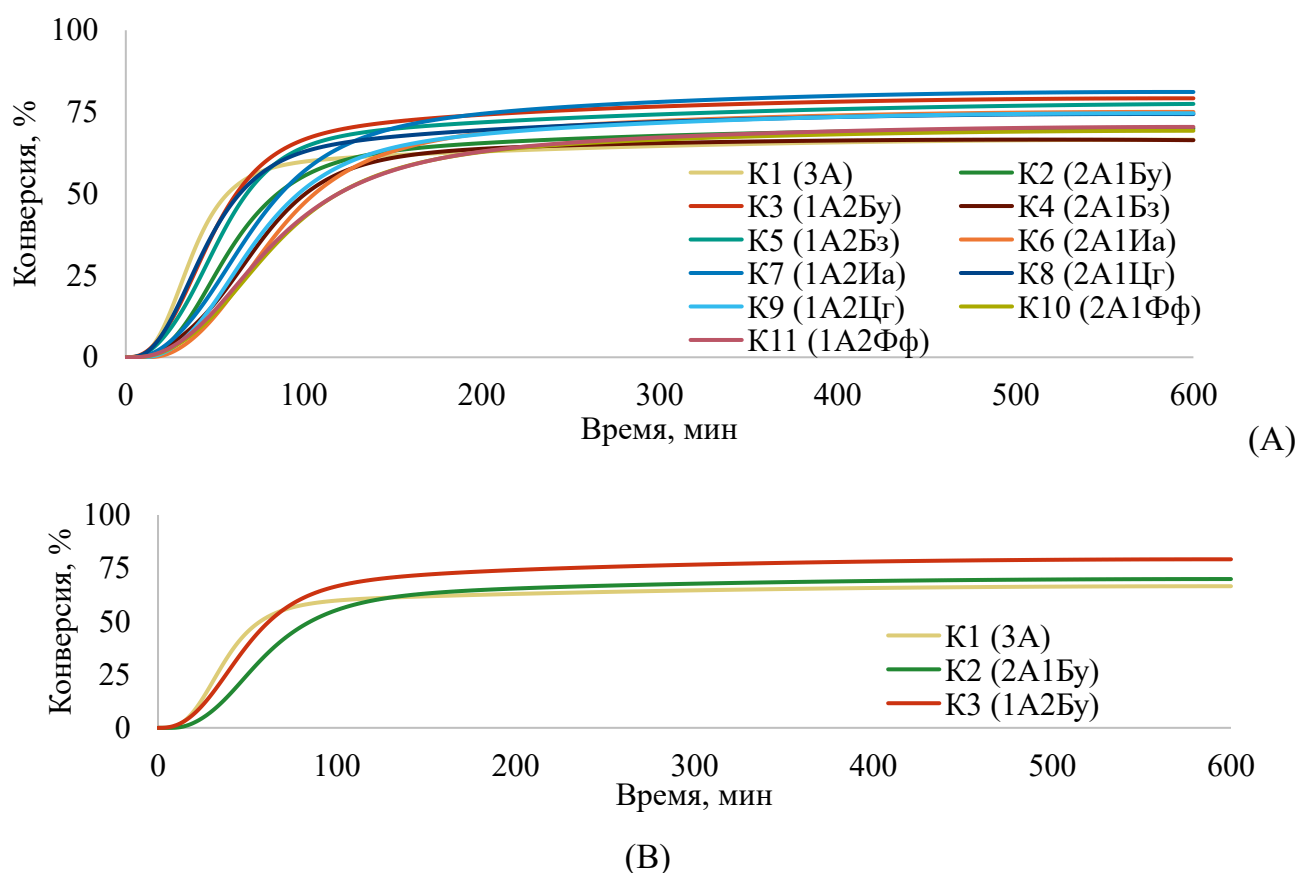


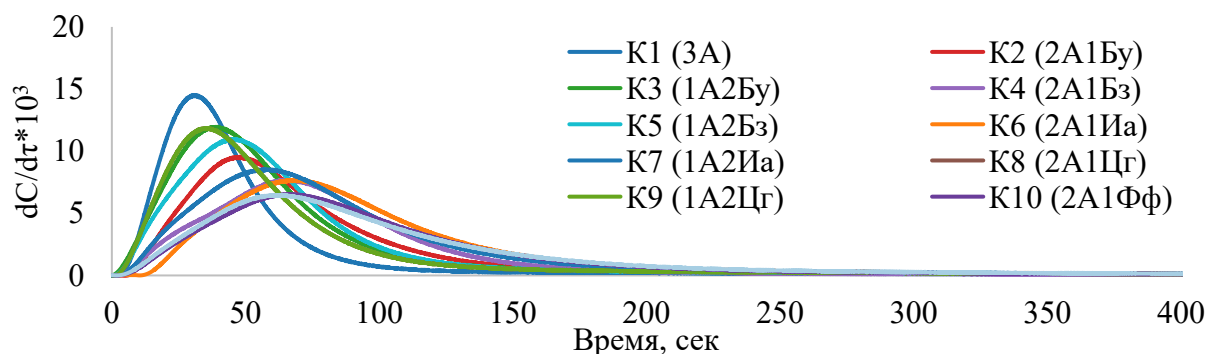
Рисунок 50 – Определение конверсии при помощи фото-ДСК: (А) К1-К11, (В) – композиции на основе бутилпроизводных (К2, К3)

Это, вероятно, связано с самопластификацией за счёт бутильных цепей и сопутствующего снижения плотности сшивки отверждённой сетки, что подтверждается более низкими значениями T_g измеренными методом ДСК. Введение одной бутильной группы в структуру ОУА привело к снижению T_g с 63 для композиции К1 до 55 °С для композиции К2, а введение двух бутильных групп в структура ОУА дополнительно снизило T_g до 40°С (Таблица 8).

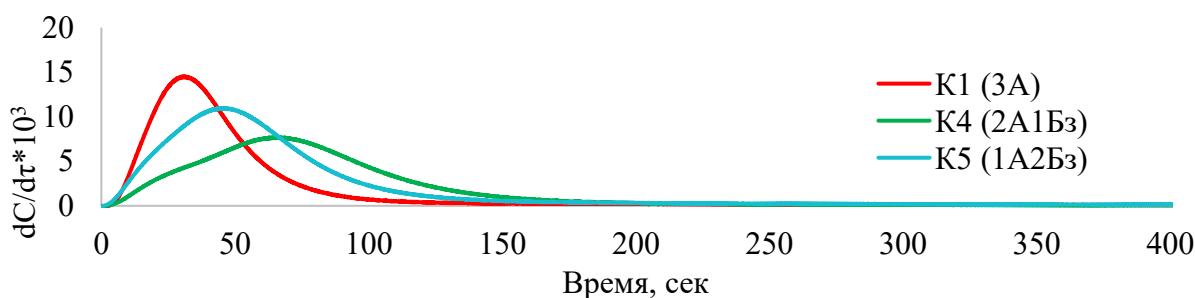
Композиции, содержащие олигомеры с более объёмными неполимеризуемыми заместителями, такими как циклогексильный, бензильный и фурфурильный, показали более низкие конверсии по сравнению с алифатическими соединениями. Вероятно, это обусловлено их более высокой вязкостью, которая снижает подвижность цепей в процессе отверждения (Таблица 8). Другой вероятной причиной являются стерические затруднения, создаваемые объёмными заместителями, которые экранируют акриловые группы и препятствуют реакции роста при фотополимеризации.

По результатам фото-ДСК были определены максимальная скорость фотополимеризации ($R_{p \text{ max}}$) и индукционный период (τ_{max}), характеризующее способность светоотверждаемых материалов вступать в реакцию фотополимеризации (Таблица 8). К1 на основе олигомера 3А демонстрировал наибольшее значение $R_{p \text{ max}}$ и наименьшее значение τ_{max} , что связано с более высоким содержанием акриловых групп в олигомере.

Введение неполимеризуемых (инертных) заместителей во всех случаях приводило к снижению скорости реакции и повышало индукционный период (Рисунок 51). Введение инертных фрагментов приводило к снижению скорости реакции и увеличению τ_{max} , что связано с меньшей концентрацией двойных связей необходимых для роста полимерной цепи в процессе фотополимеризации.



(А)



(В)

Рисунок 51 – Исследование скорости реакции фотополимеризации методом фото-ДСК:
(А) K1-K11, (В) – композиции на основе бензилпроизводных (K4, K5)

Оказалось, что реакционная способность зависит от природы заместителей и снижается в следующем порядке: бутил $\approx$ изоамил $>$ циклогескил $>$ бензил $>$ фурфурил. Такая тенденция наблюдалась как для композиций, содержащих олигомеры с двумя акриловыми группами и одним заместителем, так и для композиций с олигомерами, содержащими одну акриловую группу и два заместителя.

Эти результаты согласуются с рабочими кривыми Якобса, построенными для K1-K11 (Рисунок 52).

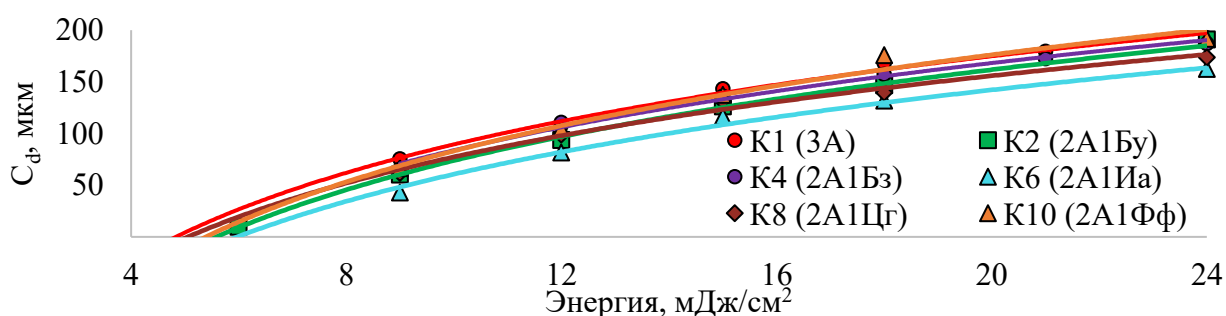


Рисунок 52 – Рабочие кривые для композиций на основе монозамещенных ОУА

E_c увеличивалась по мере снижения содержания акриловых групп в олигомере. Например, в серии с циклогексильным заместителем она возрастала с 4,8 мДж/см² для K1 до 5,1 для K8 и затем до 6,7 мДж/см² для K9. Это увеличение определялось природой заместителя (Таблица 8).

D_p оставалась почти постоянной для всех композиций, что указывает на то, что вклад строения олигомера в D_p невелик, а этот параметр в основном зависит от характеристик поглощения и концентраций фотоинициатора и/или УФ-абсорберов/фильтров, а также от интенсивности и длины волны света [169-171].

3.1.4 Влияние строения ОУА на физико-механические свойства

Для изучения влияния прочностных свойств полученных композиций были напечатаны стандартные образцы на 3D-принтере. Для подбора режима печати использовали кривые Якобса, при этом применяли 3 кратный множитель для печати слоем заданной толщины (т.е. для слоя 50 мкм использовали толщину пленки в 150 мкм по кривой Якобса). Предел прочности при растяжении определяет не только эксплуатационные параметры материала, но и является важным фактором в процессе изготовления изделий методом VPP, так как в процессе 3D-печати изделие многократно

подвергается растягивающим деформациям. σ_r определяли в нескольких случаях: сразу после печати, после воздействия излучением (Таблица 9).

При измерении физико-механических характеристик сразу после печати оказалось, что введение одного инертного заместителя, независимо от его структуры, повышало как прочность при растяжении, так и прочность при изгибе (Таблица 9, Рисунок 53), вероятно, за счёт самопластификации и более высокой конверсии двойных связей. Этот эффект был сильнее выражен для более объёмных групп, таких как циклогексильная и бензильная: прочность при изгибе составляла 117 для К8 и 105 МПа для К4 соответственно.

Таким образом, направленная модификация строения ОУА способствует повышению прочности изделий непосредственно после печати. Это, в свою очередь, расширяет технологическое окно процесса VPP и позволяет увеличивать скорость изготовления изделий без повышения риска образования дефектов и вынужденных остановок печати.

Увеличение числа инертных групп до двух снижало прочность в состоянии «сразу после печати», в некоторых случаях ниже уровня К1 (Таблица 9, Рисунок 53). Так, прочность при изгибе для К5, содержащей олигомер с двумя бензильными группами, составляла всего 15 МПа. Интересно, что введение нескольких неполимеризуемых групп не приводило к увеличению относительного удлинения при разрыве.

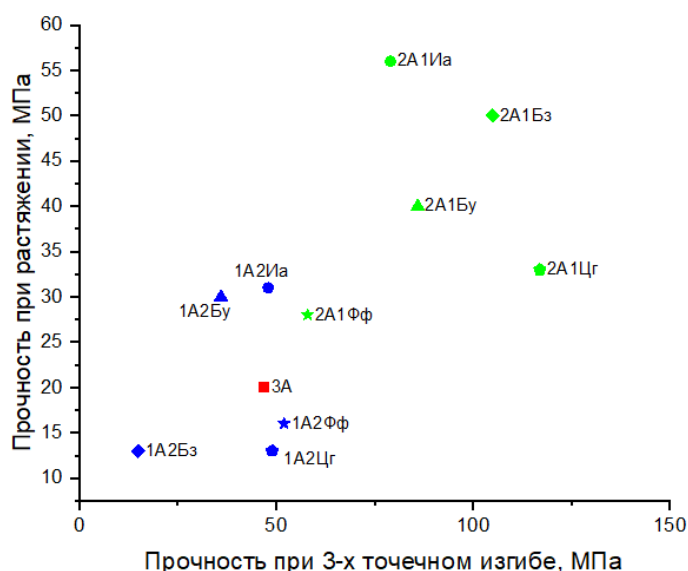


Рисунок 53 – Физико-механические свойства образцов в состоянии сразу после печати

Дополнительная постобработка в виде выдержки 10 мин при 70°C с последующим воздействием излучения в камере Otofash G171 в режиме 3000 вспышек обеспечила итоговые прочностные свойства напечатанных изделий (Таблица 9). Otofash G171

оснащён импульсной лампой высокой мощности, которая генерирует излучение в широком спектральном диапазоне, обеспечивая высокую конверсию светоотверждаемого материала. При этом во время постобработки за счет тепла, выделяющегося в результате реакции полимеризации, модели дополнительно сильно разогреваются, что способствует реакции полимеризации и улучшению физических свойств изделий.

Введение инертных заместителей во всех случаях снижало как прочность при растяжении, так и прочность при изгибе, однако добавление одной линейной бутильной группы или одной фурфурильной группы в структуру ОУА повышало ударную вязкость (Рисунок 54).

Снижение прочности при растяжении и изгибе обусловлено уменьшением плотности сшивки композиции. Аналогичное снижение свойств наблюдали в стоматологических светоотверждаемых композициях, где материалы были получены на основе схожих олигомеров, отличавшихся только длиной полиола [58, 172].

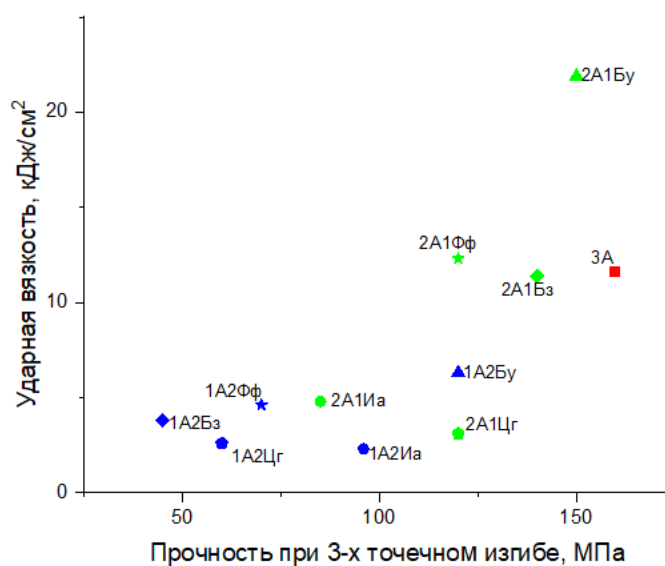


Рисунок 54 – Механические свойства 3D-печатных деталей после постобработки

Композиция K2 на основе олигомера 2A1Бу обладает выдающимся комплексом свойств. Сочетание относительно невысокой вязкости светоотверждаемой композиции и высокие физико-механические свойства (включая прочность на растяжение, изгиб и ударную вязкость) позволяет ее рассматривать в качестве перспективного продукта для коммерческого использования, тогда как монофурфурил- и бензилзамещённые ОУА могут использоваться вместо олигомера 1 благодаря их лучшим физико-механическим свойства в состоянии сразу после печати. Тем не менее итоговые свойства следует выбирать исходя из предполагаемой области применения.

Таблица 9 – Физико-механические свойства К1-К11 сразу после печати

	Олигомер	Сразу после печати					После постобработки					
		$\sigma_{и}$, МПа	$E_{и}$, МПа	σ_p , МПа	E , МПа	ε , %	$\sigma_{и}$, МПа	$E_{и}$, МПа	σ_p , МПа	E , МПа	ε , %	Ударная вязкость, кДж/м ²
К1	3А	47±3	700±70	20±1	150±15	40±3,2	160±10	3100±300	90±4,5	850±85	12±1	11,6±0,8
К2	2А1Бу	86±5	1400±140	40±2	450±45	13±1	150±9	3100±300	60±3	770±77	8±0,6	21,9±1,5
К3	1А2Бу	36±2	1000±100	30±1,5	400±40	6±0,5	120±7	2000±200	45±2,3	650±65	7±0,6	6,3±0,4
К4	2А1Бз	105±6	1800±180	50±2,5	600±60	5±0,4	140±8	3050±300	80±4	850±85	11±0,9	11,4±0,8
К5	1А2Бз	15±1	1500±150	13±0,7	400±40	3±0,2	45±3	1500±150	68±3,4	800±80	9±0,7	3,8±0,3
К6	2А1Иа	79±5	1400±140	56±2,8	690±69	10±0,8	85±5	2220±220	80±4	800±80	12±1	4,8±0,3
К7	1А2Иа	48±3	1600±160	31±1,6	480±48	7±0,6	96±6	2200±220	33±1,7	510±51	9±0,7	2,3±0,2
К8	2А1Цг	117±7	2400±240	33±1,7	470±47	6±0,5	120±7	2400±240	32±1,6	600±60	6±0,5	3,1±0,2
К9	1А2Цг	49±3	1800±180	13±0,7	420±42	4±0,3	60±4	2050±200	23±1,2	570±57	4±0,3	2,6±0,2
К10	2А1Фф	58±3,5	800±80	28±1,4	350±35	13±1	120±7	2700±270	80±4	900±90	11±0,9	12,3±0,9
К11	1А2Фф	52±3	800±80	16±0,8	200±20	15±1,2	70±4	2000±200	30±1,5	550±55	5±0,4	4,6±0,3

Примечание: $\sigma_{и}$ – предел прочности при 3-х точечном изгибе, $E_{и}$ – модуль упругости при 3-х точечном изгибе, σ_p – предел прочности при растяжении; E – модуль Юнга, ε – относительное удлинение

3.2 Синтез ОУМА и ОУММА для создания эластичных материалов

Альтернативным перспективным направлением VPP является создание мягких эластичных материалов. Изготовление мягких и эластичных изделий позволяет при малых затратах быстро получать индивидуализированные изделия. Однако, согласно данным последних исследований [111, 112] материалы, получаемые на основе ОУМА, не обладают высокими прочностными характеристиками. В связи с этим представляется перспективным другой подход к получению мягких и эластичных материалов, полученных методом VPP, на основе химии полиуретанов.

3.2.1 Синтез ОУМА и ОУММА

Для проведения всестороннего сравнительного анализа физико-химических свойств композиций на основе ОУМА и ОУММА был осуществлен направленный синтез соответствующих олигомеров с закономерно меняющимся строением (Рисунок 55, 56) [173].

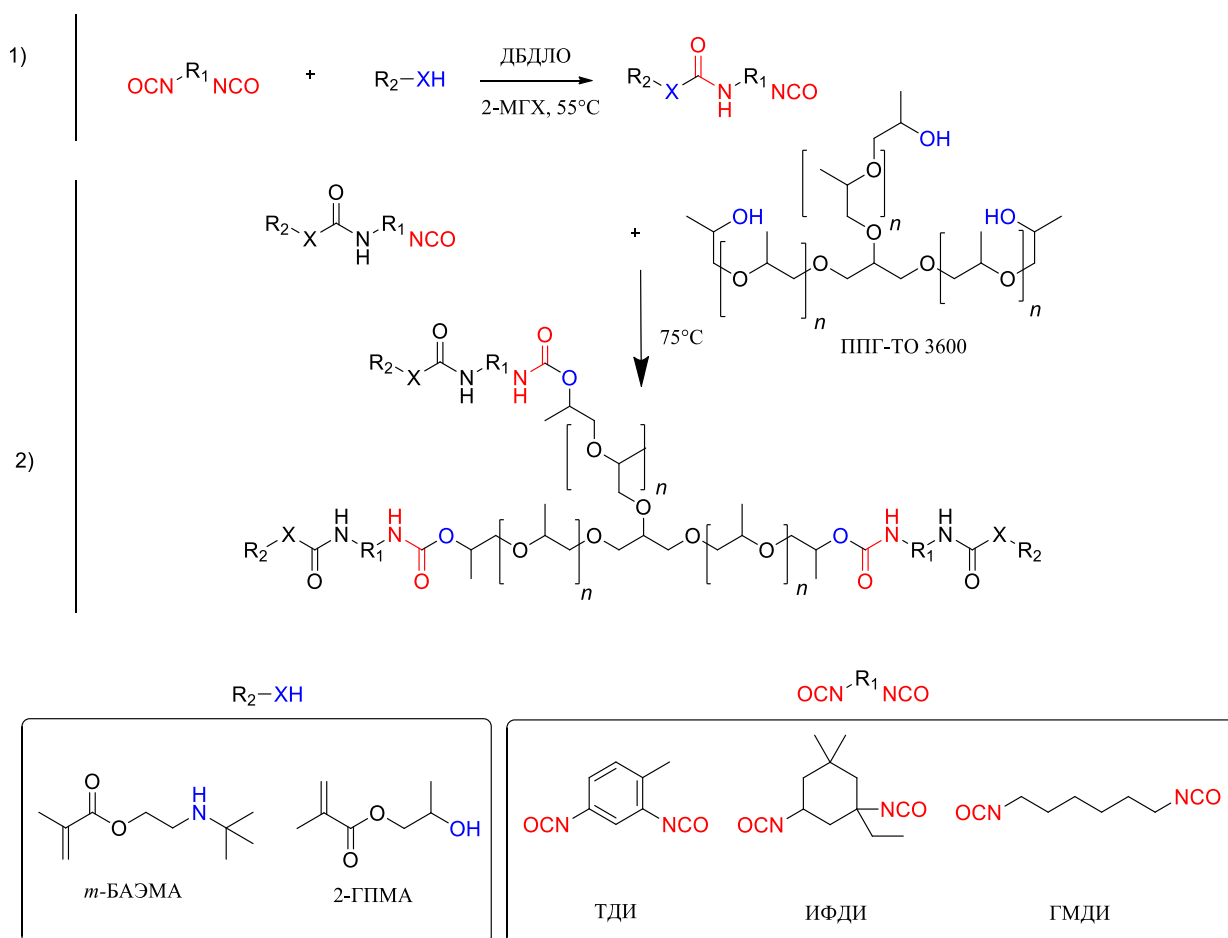


Рисунок 55 – Общая схема синтеза ОУМА/ОУММА на основе различных изоцианатов

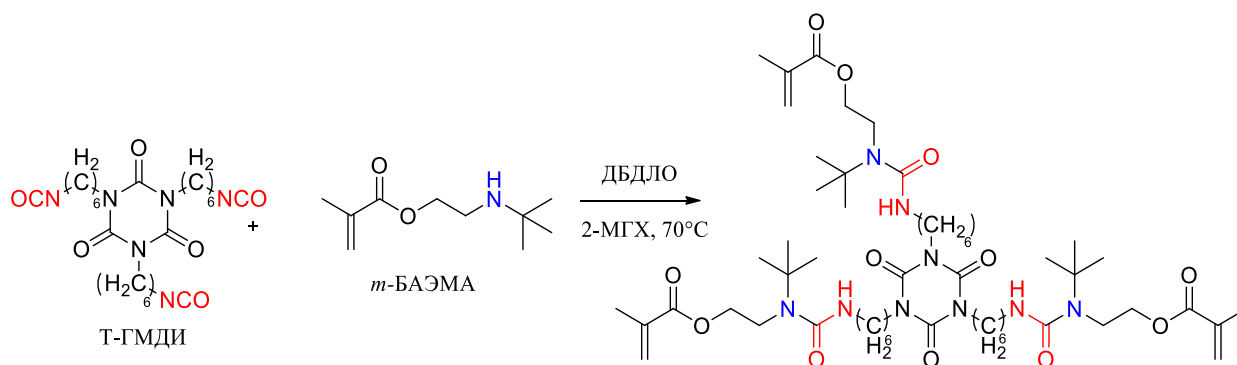


Рисунок 56 – Схема синтеза ОУММА–Т-ГМДИ

ППГ-ТО 3600 был выбран в качестве полиэфирполиола относительно высокой молекулярной массы и имеющего невысокую вязкость. Следует отметить, что использование этого полиола позволяет получать мягкие полиуретановые материалы на его основе [174], а невысокая исходная вязкость будет способствовать получению олигомера более низкой молекулярной массы.

В случае синтеза ОУМА, было показано, что менее полидисперсные и более низковязкие продукты получаются в случае обратного присоединения [113]. При синтезе ОУММА на основе циклоалифатических ИФДИ и ГМДИ, как и в случае синтеза олигоуретанметакрилатов, не наблюдали протекания побочных реакций. На первой стадии были получены продукты, содержащие как -NCO , так и мочевинную группу (Рисунок 55), в результате взаимодействия с которыми полиэфиртриола были получены желаемые олигомеры.

При синтезе ОУММА ТДИ методом обратного присоединения наблюдалось сильная экзотермия, в результате чего получали побочный кристаллический продукт: аддукт, полученный при взаимодействии 2 молей *m*-БАЭМА и 1 моля ТДИ, что было подтверждено при помощи спектроскопии ЯМР ^1H (Рисунок 57), о чем свидетельствуют измерение интегральных интенсивностей реакционной массы.

Высокая основность *m*-БАЭМА в сочетании с высокой реакционной способностью ароматических изоцианатных групп приводила к формированию побочного продукта вне зависимости от порядка дозирования компонентов. В этой связи, в случае синтеза ароматических ОУММА предпочтительным методом синтеза является прямой метод, где на первой стадии образуется не аддукт мочевины, а уретан, поэтому синтез ОУММА ТДИ осуществляли методом прямого присоединения, чтобы минимизировать побочные реакции. Такой подход к методу синтеза позволил получить желаемый продукт.

Для подтверждения гипотезы повышенной реакционной способности вторичной мочевиной группы и ароматической изоцианатной, для корректного сравнения был синтезирован ОУМА методом обратного присоединения (Рисунок 55).

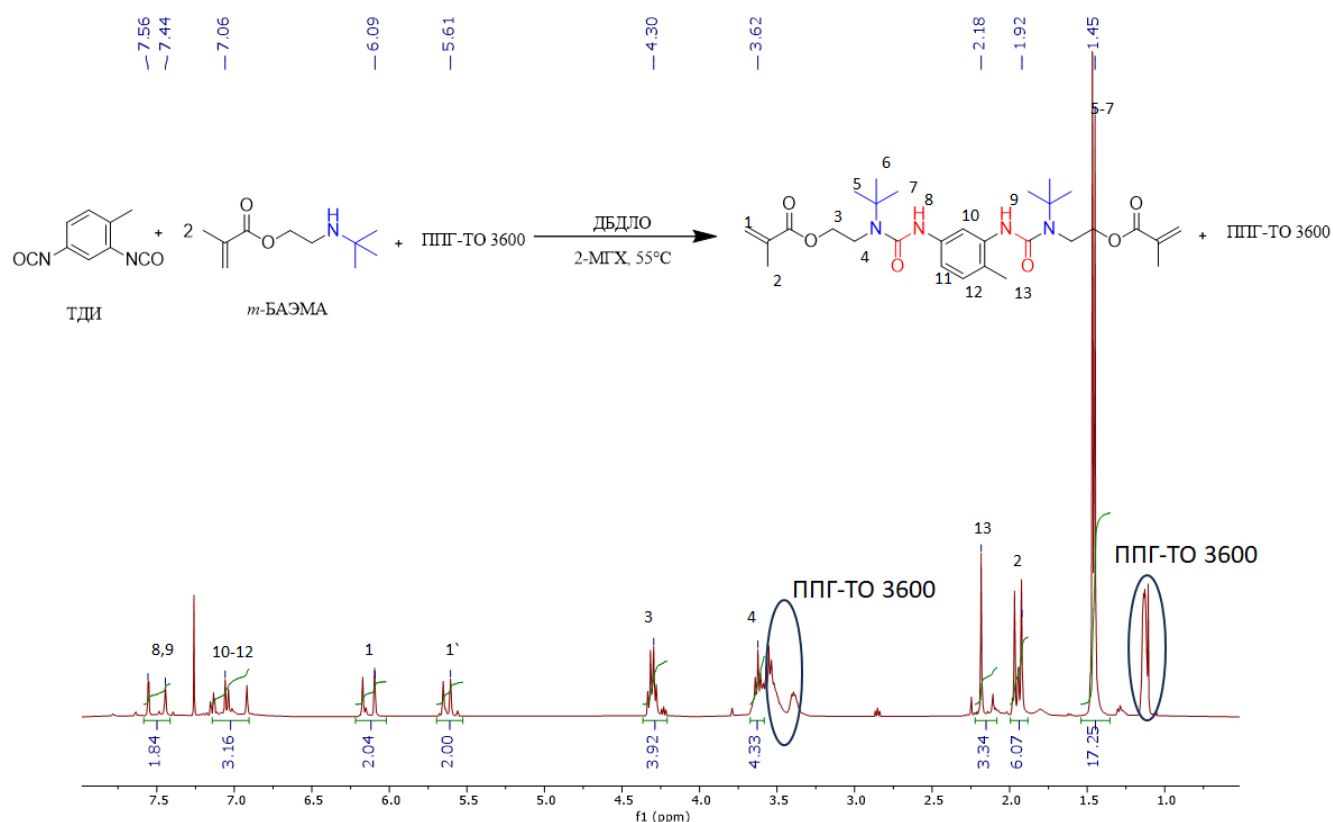


Рисунок 57 – Спектр ЯМР ^1H продукта взаимодействия ТДИ и *m*-БАЭМА в присутствии ППГ-ТО 3600

И действительно, желаемый ОУМА был получен методом обратного синтеза и не наблюдалось образование побочных продуктов.

Строение всех синтезированных олигомеров было подтверждено методами ЯМР ^1H , ^{13}C и ИК-спектроскопии и была исследована вязкость получаемых олигомеров (Таблица 10).

Таблица 10 – Свойства синтезированных ОУ(М)МА

№	Тип олигомера	Изоцианат	M_w , г/моль	M_w/M_n	Вязкость при 60°C, мПа·с
12	ОУМА	ТДИ	8 950	1,2	2 100
13	ОУММА	ТДИ	22 500	2	7 500
14		ИФДИ	9 500	1,4	1 400
15		ГМДИ	12 500	1,2	2 600
16		Т-ГМДИ	2 300	1,3	52 000

Вязкости синтезированных олигомеров хорошо коррелируют с молекулярными массами синтезированных олигомеров. В случае синтеза ОУММА с менее реакционными

алифатическим ГМДИ и циклоалифатическим ИФДИ, Т-ГМДИ, были получены продукты с более низкими индексами полидисперсности, чем в случае олигомера на основе ТДИ, полученного методом обратного синтеза, для которого характерны более низкие индексы полидисперсности (Таблица 10). Среди синтезированных олигомеров, наибольшей вязкостью обладал ОУММА Т-ГМДИ с наименьшей молекулярной массой, что, по-видимому, связано с наличием жесткого изоциануратного фрагмента. В случае олигомеров, синтезированных на основе ТДИ, ИФДИ, ГМДИ, наибольшей вязкостью обладал ОУММА ТДИ, что связано с наличием жестких бензольных колец, а также их π - π взаимодействием.

Примечательным является факт, что ОУМА ТДИ имел меньшую вязкость, чем ОУММА ТДИ, что, вероятнее всего связано с наличием мочевиной группы, которая участвует в образовании водородных связей.

ОУММА на основе ГМДИ и ИФДИ обладали более низкой вязкостью чем ОУММА ТДИ, что вероятно связано с наличием более гибкой алифатической и циклоалифатической структуры в строении данных изоцианатов. Вязкость ОУММА ГМДИ было несколько выше, чем ОУММА ИФДИ, что, по-видимому, связано с более высокой молекулярную массу ОУММА ГМДИ ($M_w = 12\,500$ г/моль) по сравнению с ОУММА ИФДИ ($M_w = 9\,500$ г/моль), что способствует увеличению гидродинамического объема макромолекул и росту вязкости системы.

3.2.2 Исследование реакции деблокирования

Взаимодействие *m*-БАЭМА и изоцианатной группы введет к образованию стерически затрудненной мочевиной группы, которая при повышенной температуре разлагается с образованием свободных групп $-NCO$, способных вступать в дальнейшие химические реакции [75].

Несмотря на известность и коммерческую доступность различных фенолов, кетонов, иминов в качестве блокирующих агентов изоцианатной группы, *m*-БАЭМА является наилучшим выбором, так как благодаря наличию двойной $-C=C-$ связи способен вступать в реакцию полимеризации и встраиваться в формирующуюся полимерную сеть при фотополимеризации в 3D-принтере и оставаться в ней после деблокировки.

Изучение реакции деблокирования изоцианатных групп было проведено на основе ОУММА Т-ГМДИ ввиду относительно высокой концентрации блокированных изоцианатных групп в его составе.

В результате нагрева и выдержки ОУММА Т-ГМДИ на приставке НПВО ИК спектрометра при 135 °С в течении 20 мин в области 2250 см⁻¹ наблюдали образование пика, соответствующего полосе поглощения -NCO группы, что подтверждает разрушение мочевиной группы в результате нагрева (Рисунок 58).

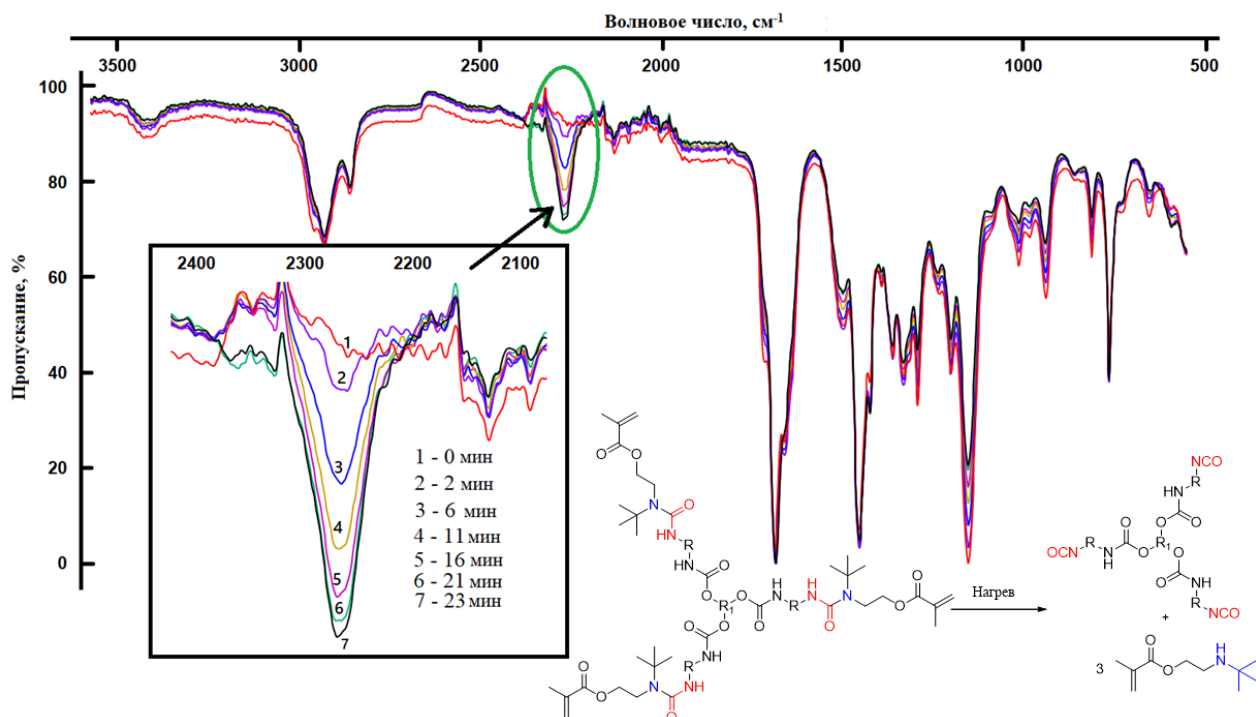


Рисунок 58 – Исследование процесса деблокирования при 135°С методом ИК-Фурье спектроскопии

Вновь образующиеся -NCO группы способны вступать в реакцию с соединениями, входящими в состав светоотверждаемого материала и содержащих подвижный водород. Такие соединения называют «агентами удлинения цепи» (АУЦ), к ним относятся, например, амины и спирты различного строения.

При взаимодействии вновь образовавшихся -NCO групп и агентов удлинения цепей происходит образование взаимно проникающих полимерных сетей (Рисунок 59).

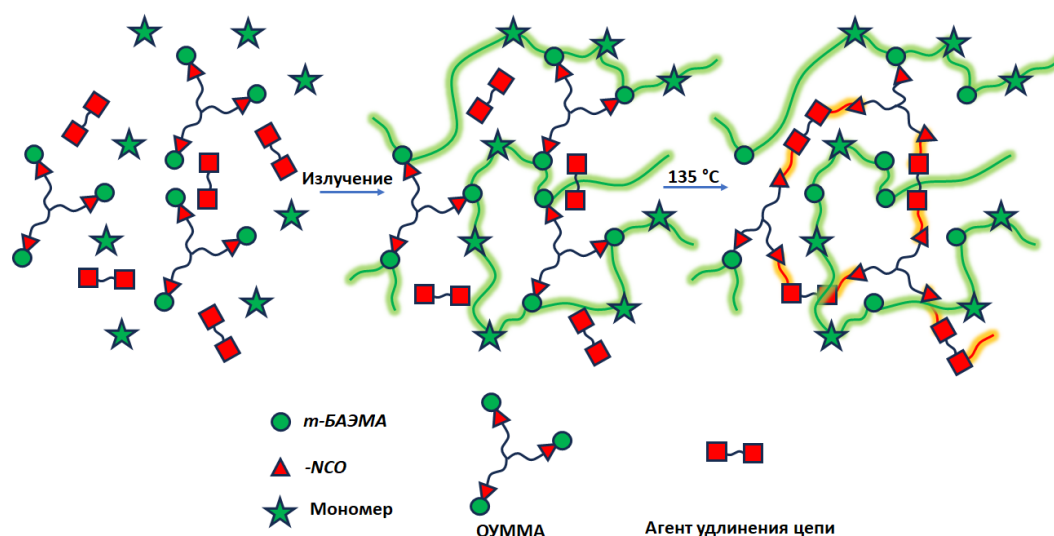


Рисунок 59 – Схема реакции образования взаимопроникающих полимерных сетей

Изучение возможности взаимодействия образующихся изоцианатных групп с АУЦ исследовали при помощи ДСК. Для этого изучали смесь ОУММА Т-ГМДИ и эквивалентного количества диаминодициклогексилметана (ДАДЦГМ).

При первичном прогревании наблюдали экзотермичный пик в диапазоне 90–110 °С с энергией 8 кДж/моль. При вторичном прогревании не наблюдали тепловых эффектов, что свидетельствует о полноте протекания реакций деблокирования группы –NCO и взаимодействия с аминными группами ДАДГЦМ (Рисунок 60).

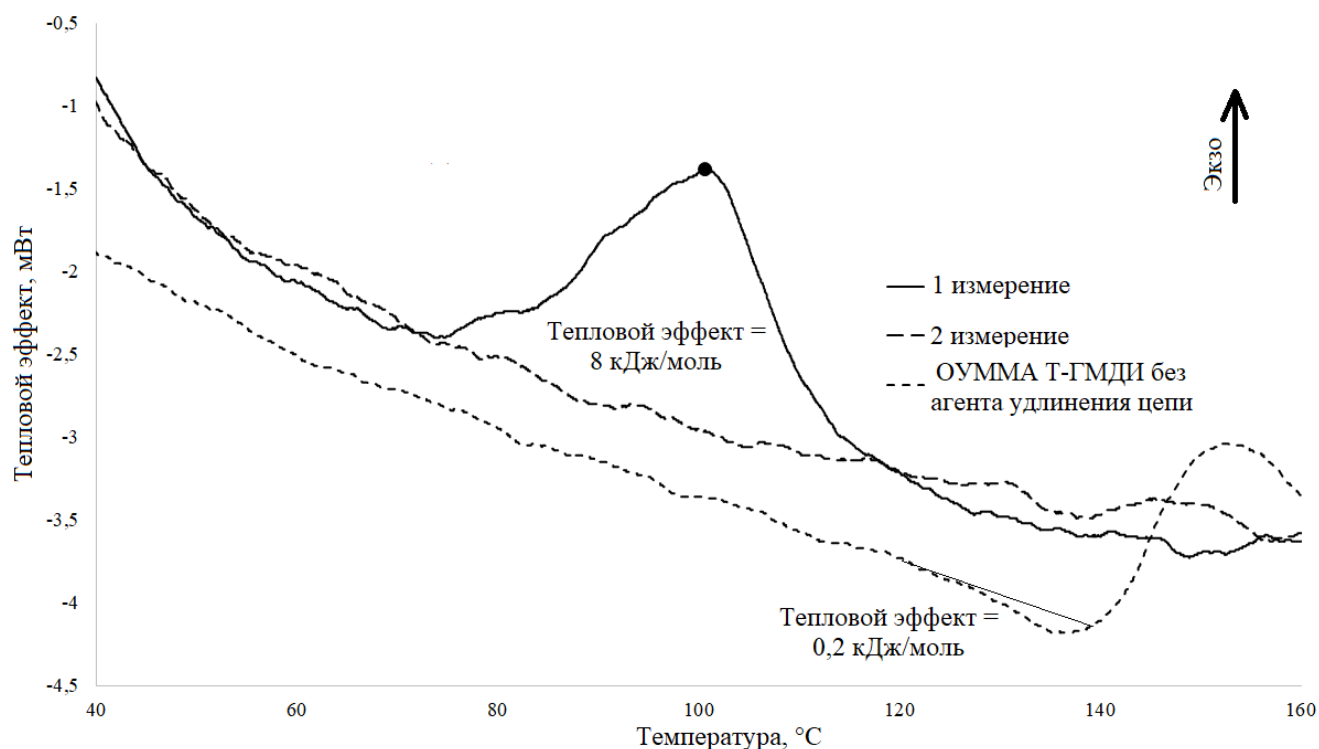


Рисунок 60 – Термограмма смеси ОУММА Т-ГМДИ и ДАДЦГМ

Обращает на себя внимание факт, что, согласно литературным данным [175, 176], деблокирование изоцианатных групп на основе аддуктов с капролактамом или имидазолом обычно протекает эндотермично при температуре 220–250 °С. В данном случае, вероятнее всего, происходит наложения двух тепловых эффектов, в результате чего наблюдался больший по величине тепловой эффект реакции взаимодействия свободных изоцианатной и аминной групп.

Для подтверждения этой гипотезы, снимали термограмму для исходного ОУММА Т-ГМДИ. И действительно, в этом случае наблюдался эндотермичный пик с энергией 0,2 кДж/моль при температуре 130–140 °С, что существенно ниже, чем в случае наиболее часто используемых блокирующих агентов (Рисунок 60).

Таким образом, *m*-БАЭМА может рассматриваться как эффективный низкотемпературный блокирующий агент изоцианатных групп, позволяющий получать материалы, в которых формирование полимерной сети происходит как за счёт фотополимеризации под действием излучения, так и за счёт последующих термически инициируемых реакций с участием деблокированных изоцианатных групп.

3.2.3 Вязкость светоотверждаемых материалов на основе ОУМА/ОУММА

Структура получаемых ОУМА и ОУММА существенно влияет на реологические свойства светоотверждаемых материалов. Интересным, представляется изучить композиции на основе синтезированных олигомеров и оценить вклад формируемых взаимопроникающих полимерных цепей.

На основе полученных олигомеров были изготовлены светоотверждаемых композиции К12-К28 с использованием ФИ ВАРО, активного разбавителя ИБА и различных АУЦ (Таблица 4,5, Рисунок 61).

Изучение светоотверждаемых композиций на основе олигомеров 12-16 показало, что, как и в случае с чистыми олигомерными соединениями, вязкость композиции К15 на основе ОУММА ТДИ составила 4000 мПа·с, что более чем в 4 раза выше вязкости композиции К12 на основе ОУМА ТДИ (Таблица 11).

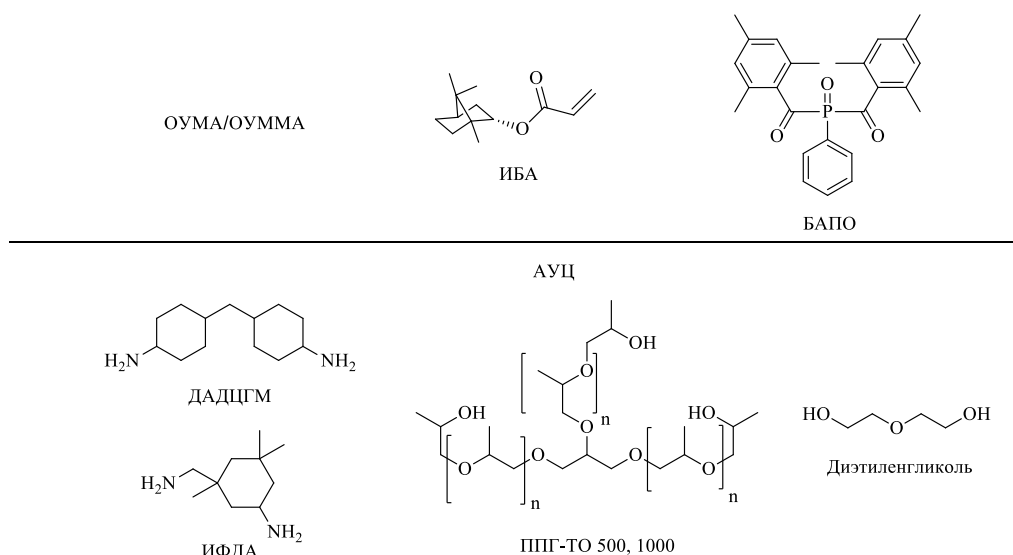


Рисунок 61 – Строение соединений, входящих в состав K12-K28

Введение агентов удлинения цепи аминного типа привело к росту вязкости композиций, что связано, по-видимому, с возникновением более прочных водородных связей. Для K13 на основе ОУМА ТДИ при введении ДАДЦГМ вязкость выросла более чем в 2 раза и составила 2200 мПа·с. Вязкость светоотверждаемой композиции K16 на основе ОУММА ТДИ выросла более чем в 9 раз по сравнению с композицией K12 и составила 10 000 мПа·с (Таблица 11), что вероятнее всего связано с наличием мочевиной группы и большим количеством образующихся водородных связей.

При использовании амина с более высоким аминным числом ИФДА данный эффект наблюдается еще более явно и вязкость композиции K17 составила 38 000 мПа·с (Таблица 11). Подобная высокая вязкость не может использоваться в VPP-технологии, так как фотополимерные принтеры не оптимизированы для работы с такими материалами: вследствие этого выходят из рабочего состояния.

Введение гидроксилсодержащих агентов удлинения цепи также привело к росту вязкости композиций K14 и K18-K20 по сравнению с составами без АУЦ (Таблица 11).

Наибольшее увеличение вязкости наблюдали в композиции K19 из-за большей молекулярной массой ППГ-ТО 1000 по сравнению с другими гидроксилсодержащими АУЦ. Введение жидких низкомолекулярных АУЦ позволило существенно понизить вязкость композиций K18 и K20 по сравнению с K19, что несомненно благоприятствует более быстрой скорости печати изделий.

Также представляется интересным изучить влияние схожих по строению олигомеров, отличающихся только строением исходного изоцианата, на получаемые свойства светоотверждаемых композиций (K16, K21, K22, K23). При сравнении

динамических вязкостей светоотверждаемых композиций на основе ОУММА различных диизоцианатов оказалось, что, как и в случае с чистыми олигомерами, наименьшей вязкостью обладала композиция K21 на основе ИФДИ, что связано с гибкостью цепи используемого изоцианата и наименьшей M_w (Таблица 11).

Благодаря этому синтез и использование олигомеров на основе ИФДИ является наиболее привлекательным с точки зрения VPP-технологии, а наиболее предпочтительным агентом удлинения цепи является ДАДЦГМ ввиду относительно невысокого роста вязкости при его введении в состав светочувствительной композиции.

Таблица 11 – Влияние состава светоотверждаемых композиций на динамическую вязкость, D_p и E_c

№	Олигомер	Агент удлинения цепи	Динамическая вязкость, мПа·с	D_p , мкм	E_c , мДж/см ²	Без обработки			После постобработки			После дополнительной термической обработки			
						σ_p , МПа	E , МПа	ε , %	σ_p , МПа	E , МПа	ε , %	σ_p , МПа	E , МПа	ε , %	Твердость по Шору А
К12	ОУМА-ТДИ	-	950	105	6	1,2	2,2	57	2,6	1,9	120	2,6	2,5	110	70
К13	ОУМА-ТДИ	ДАДЦГМ	2200	890	5	0,4	1,4	32	1,6	1,5	81	2,3	1,4	120	70
К14	ОУМА-ТДИ	ППГ-ТО 1000 + ДЭГ	1400	135	4,5	0,6	1,9	36	1	1,9	60	0,8	1,4	58	65
К15	ОУММА-ТДИ	-	4000	135	5,5	1,8	1,9	105	6	2,8	195	7	7	270	75
К16	ОУММА-ТДИ	ДАДЦГМ	10 000	85	4	2,3	2,1	95	5,7	9,2	210	9	7,5	300	75
К17	ОУММА-ТДИ	ИФДА	38 000	200	15	-									
К18	ОУММА-ТДИ	ППГ-ТО 1000 + ДЭГ	9 000	175	13	2,1	2,5	90	3	2,5	125	5	0,8	615	75
К19	ОУММА-ТДИ	ППГ-ТО 1000	13 600	240	13,5	1,8	2	85	2,8	3,2	110	2,8	0,4	590	45
К20	ОУММА-ТДИ	ППГ-ТО 500	9 500	180	12	2,1	2,2	105	4,1	8,2	155	4,4	4	315	75
К21	ОУММА-ИФДИ	ДАДЦГМ	2 800	155	4,5	0,4	1,1	40	5,1	1,4	265	6,6	80	260	80
К22	ОУММА-ГМДИ		3 900	125	4	0,4	1	34	1,8	0,6	270	3,7	0,7	270	65

Продолжение таблицы 11

№	Олигомер	Агент удлинения цепи	Динамическая вязкость, мПа·с	D _p , мкм	E _c , мДж/см ²	Без обработки			После постобработки			После дополнительной термической обработки			
						σ _p , МПа	E, МПа	ε, %	σ _p , МПа	E, МПа	ε, %	σ _p , МПа	E, МПа	ε, %	Твердость по Шору А
K23	ОУММА-Т-ГМДИ	ДАДЦГМ	12 000	210	5,6	8	35	28	12,5	275	4,5	21	290	6	-
K24	Смесь 1:1 по массе ОУММА ГДИ и Т-ГМДИ		3 700	140	3,4	0,5	1,2	40	6	6	130	8	60	220	85
						После постобработки			После восстановления			Восстановление прочностных свойств, %			
K25	ОУММА ИФДИ	-	350	265	17,4	5,5	1,9	245	3	5,6	100	54			
K26	ОУММА ИФДИ	m-БАЭМА	900	130	4,8	1,6	0,7	185	1,5	0,8	170	93			
K27	ОУМА ТДИ	-	450	155	15,4	3,5	2	145	—			0			
K28	ОУМА ТДИ	m-БАЭМА	1100	115	6,5	2,8	1,2	190	—			0			

Примечание. Без обработки – сразу после печати; постобработка – выдержка 10 мин при 70°С с последующим воздействием излучения в течении 10 мин (405 нм, 15 мВт/см²); дополнительная термическая обработка – обработка в течении 5 часов при 135 °С, самовосстановление проводилось при 135 °С под давлением ~0,2 МПа.

3.2.4 Реакционная способность светочувствительных композиций

При исследовании реакционной способности светоотверждаемых материалов оказалось, что при замене в светоотверждаемой композиции K12, не содержащей АУЦ, ОУМА на ОУММА (K14) практически не повлияла на реакционную способность, однако при использовании в качестве АУЦ ДАДЦГМ наблюдается увеличение реакционной способности композиции K16 и падение E_c с 5,5 до 4 мДж/см² (Таблица 11, Рисунок 62, 63).

Такой эффект, связан элиминированием эффекта кислородного ингибирования аминами, что также наблюдали в работах [177, 178]. Особенно сильно это заметно при переходе от композиции K12 к K13, где глубина проникновения излучения D_p возросла более чем в 8 раз и составила 890 мкм. Столь высокие значения глубины проникновения ведут к нежелательному снижению точности изготовления изделий и изменению геометрии получаемых объектов.

Композиция K17 с использованием ИФДА в качестве АУЦ показала рост E_c до 15 мДж/см², что, вероятно, объясняется очень высокой вязкостью в 38 000 мПа·с, что сильно ограничивает подвижность образующихся активных радикалов и тормозит рост цепи в ходе реакции полимеризации.

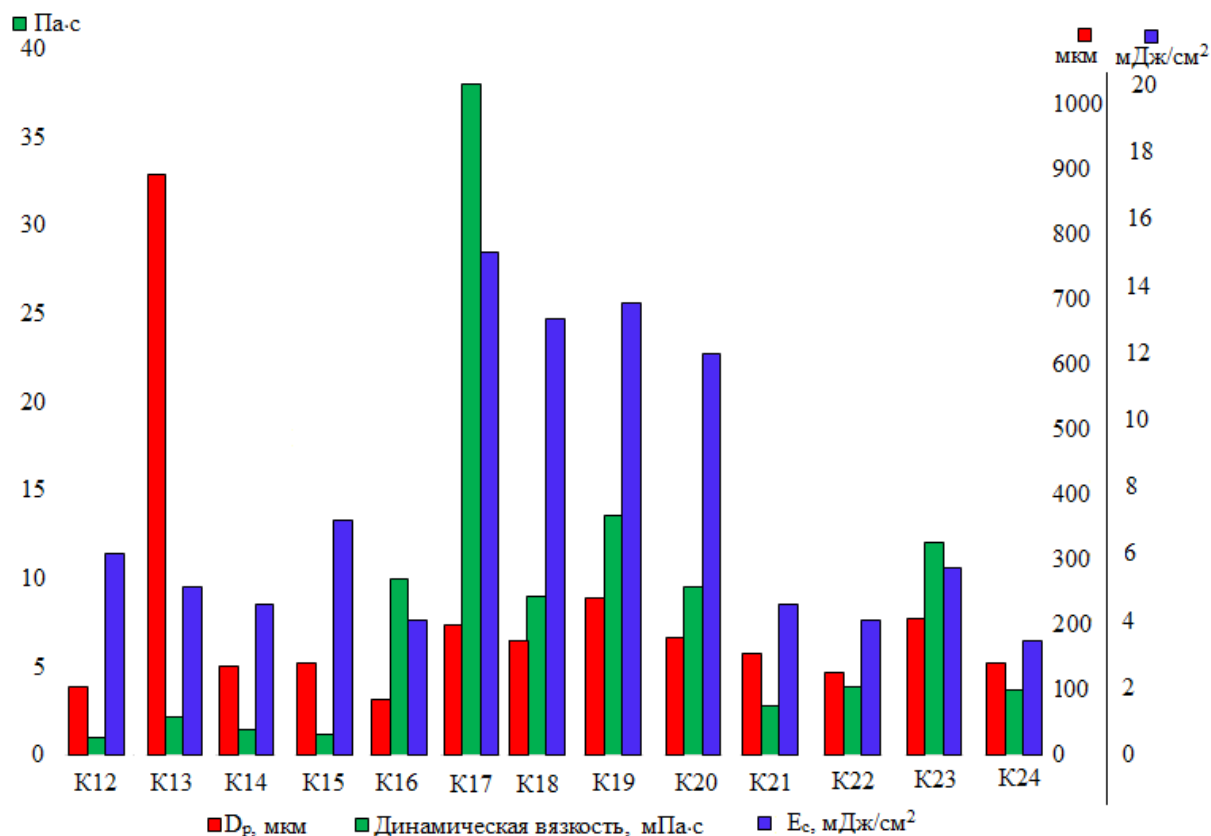


Рисунок 62 – Основные характеристики жидких композиций K19–K31

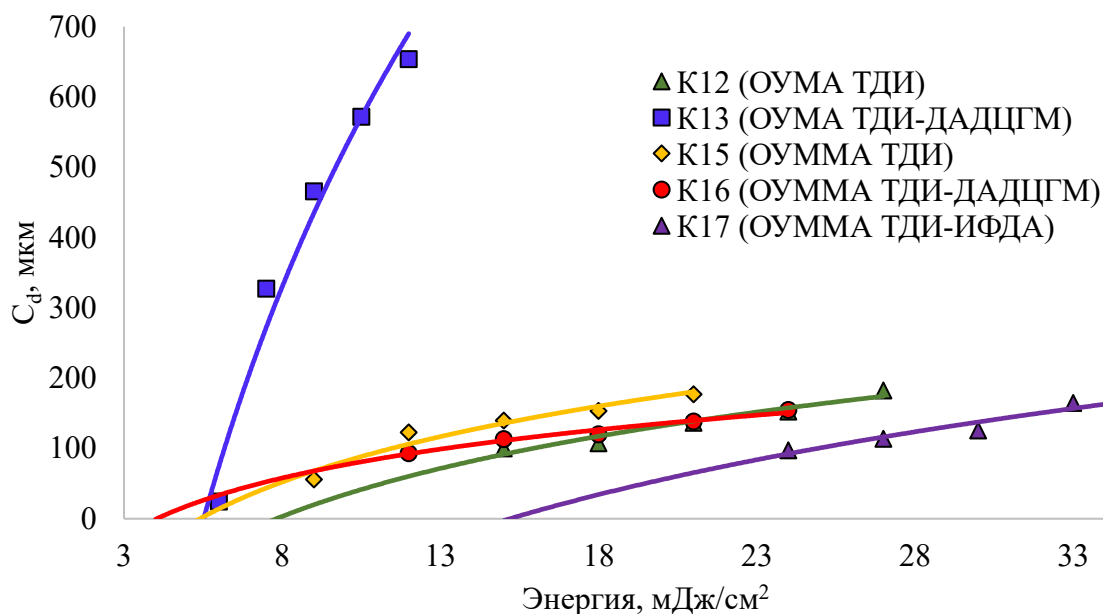


Рисунок 63 – Рабочие кривые для светоотверждаемых материалов ОУМА и ОУММА с аминными АУЦ

При исследовании светоотверждаемых композиций на основе ОУММА ТДИ с гидроксилсодержащими АУЦ (Таблица 11, Рисунок 62, 64), видно, что использование ОУММА в композиции в отличие от ОУМА ведет к возрастанию E_c ввиду уменьшения мобильности полимерных цепей, что связано с повышенной вязкостью K19 по сравнению с K15. Так, практически для всех составов с гидроксилсодержащими АУЦ E_c возросло минимум в 2 раза по сравнению с аминными АУЦ (Таблица 11).

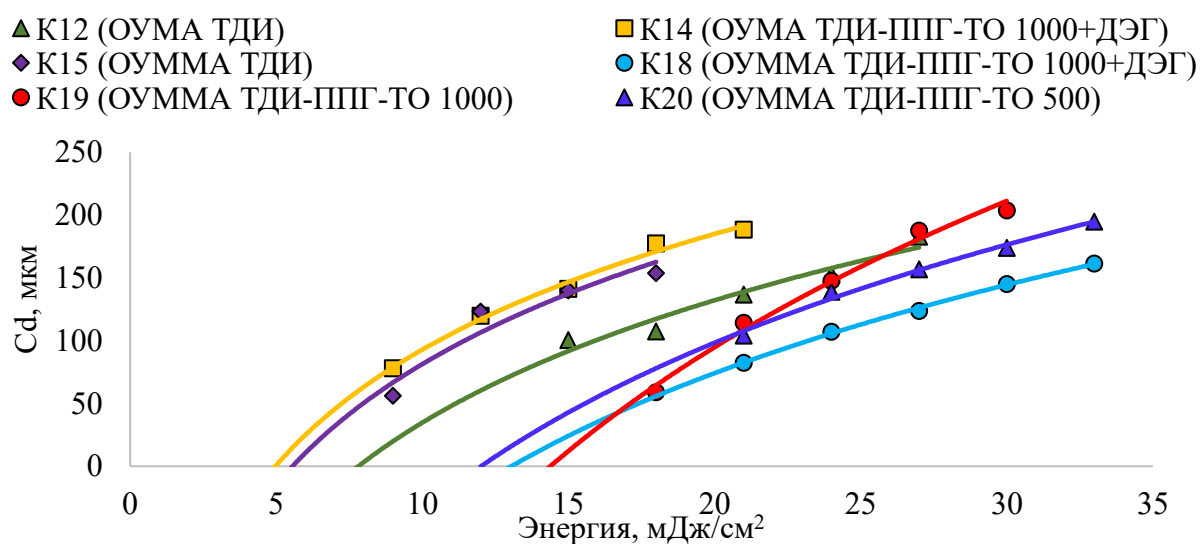


Рисунок 64 – Рабочие кривые для светоотверждаемых материалов на основе олигомеров 12 и 13 с гидроксилсодержащими АУЦ

При исследовании реакционной способности композиций K16, K21, K22 оказалось, что в зависимости от используемого диизоцианата E_c практически не изменяется. В тоже

время, при изучении D_p видно, что глубина проникновения у ОУММА на основе ИФДИ практически в 2 раза больше, чем у аналогичного ОУММА на основе ТДИ (Таблица 11, Рисунок 62, 65). Вероятно, это связано с более низкой вязкостью композиции K21 на основе ИФДИ, а также с ароматической природой, которая имеет более высокое поглощение излучения при длине волны 405 нм.

Следовательно, изменение строения ОУМ(М)А и природы АУЦ оказывает прямое влияние на характеристики светоотверждаемых материалов. Введение мочевиной группы в структуру ОУМА аналогичного строения сопровождалось ростом вязкости, однако использование ИФДИ при синтезе ОУММА позволило сохранить вязкость на оптимальном уровне для VPP, что делает данный материал наиболее перспективным для дальнейшего применения.

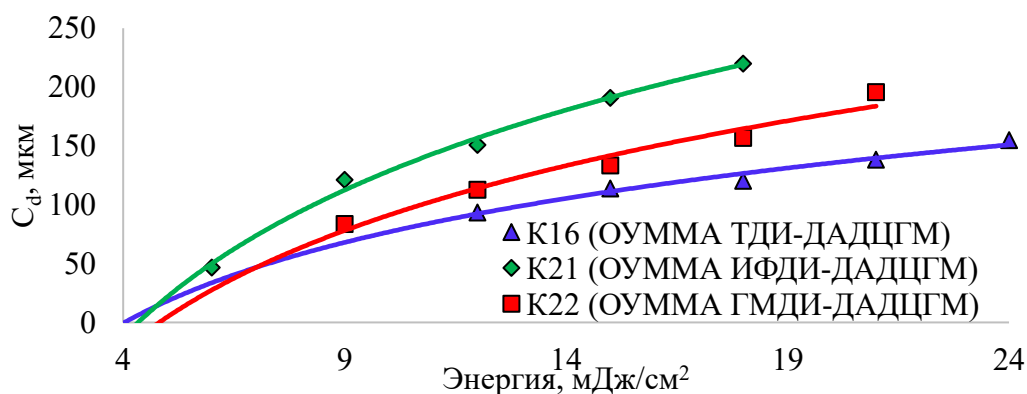


Рисунок 65 – Рабочие кривые для светоотверждаемых материалов на основе олигомеров 13-15 с агентом удлинения цепи ДАДЦГМ

3.2.5 Физико-механические свойства изделий на основе полученных композиций

Для исследования физико-механических свойств на основе полученных светоотверждаемых композиций при помощи VPP были изготовлены образцы для определения предела прочности при растяжении σ_p . Для подбора режима печати также использовали кривые Якобса, при этом применяли 3 кратный множитель.

При изучении композиций, в которых исследовалась возможность взаимодействия с АУЦ, σ_p определяли в нескольких случаях: сразу после печати, после постобработки и после дополнительной термической обработки (Таблица 11).

При сравнении образцов на основе K12 и K15 оказалось, что использование ОУММА ТДИ вместо ОУМА ТДИ привело к росту σ_p сразу после печати образцов в 1,5 раза, с 1,2 до 1,8 МПа. Увеличение σ_p сразу после печати, вероятно, связано с наличием

большого количества и более прочных водородных связей в композиции, образующихся благодаря наличию мочевиной группы в структуре ОУММА.

При введении агентов удлинения цепи в композиции с ОУММА ТДИ наблюдается падение σ_p сразу после печати до значений около 2 МПа, что связано с пластифицирующим эффектом агентов удлинения цепи.

Во время дополнительного воздействия излучения происходит увеличение конверсии метакриловых групп, в результате σ_p всех образцов после дополнительного воздействия излучения возрастает. Наиболее прочным оказались образцы на основе композиции K15.

На основе результатов ИК-спектроскопии и ДСК дополнительно для формирования взаимопроникающих полимерных сетей осуществляли выдержку образцов при 135 °С в течение 5 ч для образования взаимопроникающих полимерных сетей.

Оказалось, что дополнительная термическая выдержка позволила существенно увеличить прочностные параметры композиций, изготовленных на основе ОУММА (Таблица 11). Можно предположить, что данное увеличение прочностных параметров связано лишь с дополнительным термическим прогревом, однако у образцов на основе ОУМА не наблюдалось увеличения σ_p при дополнительном прогреве как без АУЦ, так и с ним (Таблица 11).

Наивысшую $\sigma_p = 9$ МПа и высокое значение $\varepsilon = 300\%$ продемонстрировали образцы композиции K16 на основе ОУММА ТДИ и АУЦ ДАДЦГМ. Увеличение прочностных параметров связано с химическим строением ДАДЦГМ, который благодаря относительно низкой молекулярной массе и подвижной циклоалифатической структуре, позволяет формировать прочные гибкие полимерные цепи.

При использовании в качестве АУЦ гидроксилсодержащих соединений после термической выдержки не наблюдалось значительного роста σ_p , но увеличивалось относительное удлинение при разрыве. Так, для образцов на основе композиции K20 оно составило 315% при $\sigma_p = 4,4$ МПа, а для K19 оно возросло до 590%, но также упала и прочность до 2,8 МПа.

С целью увеличить σ_p , в системе K19 часть полиола заменили дополнительным агентом удлинения цепи ДЭГ (50 мол. % от групп $-NCO$). В результате удалось добиться наивысших значений ε у образцов K18 при разрыве 615% и одновременно увеличить σ_p

до 5 МПа и сохранить высокую мягкость, как и в образце на основе K16 (Твердость по Шору А: 75). Следует отметить тот факт, что введение низкомолекулярного ДЭГ дополнительно понизило вязкость композиции (Таблица 11), что является безусловным преимуществом и увеличивает скорость 3D-печати.

На следующем этапе исследования интересным представлялось изучить влияние строения исходных ОУММА в светоотверждаемой композиции на их прочностные свойства (Таблица 18).

Использование олигомеров 14 и 15 в композиции K21 и K22 соответственно привело к существенному снижению σ_p сразу после печати до 0,4 МПа (Таблица 11). При сравнении с K16 данное снижение σ_p , вероятно, объясняется меньшей жесткостью ОУММА ИФДИ и ГМДИ по сравнению с ОУММА ТДИ.

Напечатанные и постобработанные образцы на основе композиции K16 обладали максимальной $\sigma_p = 9$ МПа при сохранении низкой твердости по Шору А, равной 78.

Образцы на основе K22, содержащие линейную структуру ОУММА ГМДИ, обладали меньшей σ_p , которая составила 3,7 МПа, но такие образцы являлись наиболее мягкими, с твердостью по Шору А 62. Таким образом, регулируя строение исходного олигомера, можно добиться оптимальной прочности и твердости напечатанных изделий.

Интересными представляется подход комбинирования низковязкого ОУММА ГМДИ и ОУММА Т-ГМДИ, содержащего, большое количество блокированных изоцианатных групп, для получения композиций с оптимальными физико-механическими показателями. Оказалось, что изделия, изготовленные по технологии фотополимеризации в ванне на основе K24, обладали также высокими прочностными характеристиками, но несколько меньшими, чем K16. Увеличение прочностных свойств становится возможным благодаря наличию жесткого изоциануратного кольца и большей плотности сшивки, образующейся при термическом прогреве, полиуретановой цепи, что позволило увеличить σ_p более чем в 2 раза, с 3,7 до 8 МПа, при этом удалось избежать существенного падения относительного удлинения при разрыве.

Таким образом введение мочевиновых групп в структуру ОУММА и использование АУЦ аминного и гидроксильного типа для формирования взаимопроникающих сетей при создании материалов с высокой прочностью, эластичностью и низкой твердостью может служить альтернативным подходом регулирования физико-механических свойств светоотверждаемых материалов для VPP.

3.2.6 Самовосстанавливающиеся материалы на основе ОУММА

Возможность протекания ретро-реакции распада стерически нагруженной мочевиной группы на изоцианатную группу и звенья *m*-БАЭМА, входящие в состав сформированного полимера, позволяет создавать материалы на основе ОУММА, обладающие свойствами самовосстановления. Это позволяет регенерировать прочностные свойства изделий в случае их полного или частичного разрушения.

Для исследования данного явления на основе ОУМА ТДИ и ОУММА ИФДИ были изготовлены светоотверждаемые композиции K25-K28 (Таблица 5). При помощи данных о реакционной способности при помощи VPP были получены образцы для определения максимальной прочности при растяжении.

Для K27 и K28, в которых использующиеся олигомеры не способны при нагреве формировать свободны изоцианатные группы, образцы после нанесения надрезов (Рисунок 66) и приложения нагрузки не демонстрировали эффекта самовосстановления.



Рисунок 66 – Образцы с нанесенным Г-образным надрезом для дальнейшего восстановления

Для K25, изготовленной на основе ОУММА ИФДИ и мономера ИБА, который не способен взаимодействовать с образующимися группами $-NCO$ при нагреве наблюдали лишь частичное восстановление прочностных свойств, измеренных после надреза и процесса восстановления под нагрузкой. Так, например, предел прочности при растяжении (σ_p) снизилась с 5,5 до 3 МПа (Таблица 11).

Это, вероятно, связано с ограниченной мобильностью фрагментов макромолекул полимерных частей разрушенного изделия, полученного на основе композиции K25, к взаимодействию изоцианатных групп, образующихся при повышенной температуре, с активными водородами ответной части. Это привело к тому, что свойства восстанавливаются только на 54%. Эту гипотезу подтверждают эксперименты по самозалечиванию изделий на основе композиции K26, где в качестве реактивного разбавителя использовался *m*-БАЭМА. В этом случае наблюдалось 90% восстановлений

свойств, что вероятнее всего, связано с большей доступностью активного водорода в композиции K26. Следовательно, введение термолабильных мочевиновых групп в структуру ОУММА не только повышает прочностные характеристики изделий, но и обеспечивает их способность к самовосстановлению, позволяя регенерировать повреждения вместо полной замены изделия, что потенциально снижает затраты на производство и технологические процессы, включающие VPP.

3.3 Влияние параметров излучения на основные характеристики VPP

Современные тенденции развития VPP технологии направлены на повышение скорости печати изделий, причем это может быть достигнуто как за счет состава композиции, в том числе за счет строения олигомеров, так и за счет совершенствования 3D принтеров.

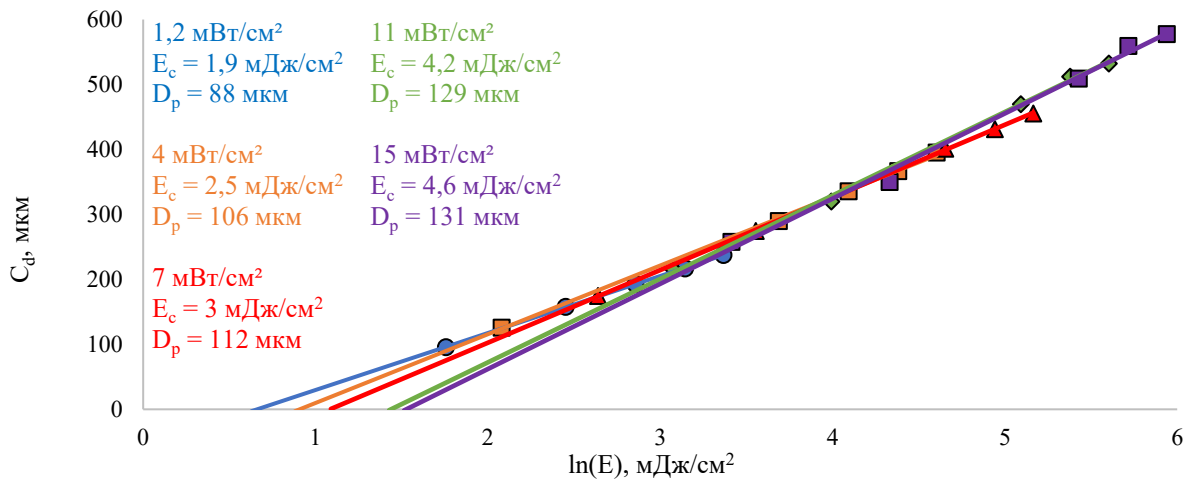
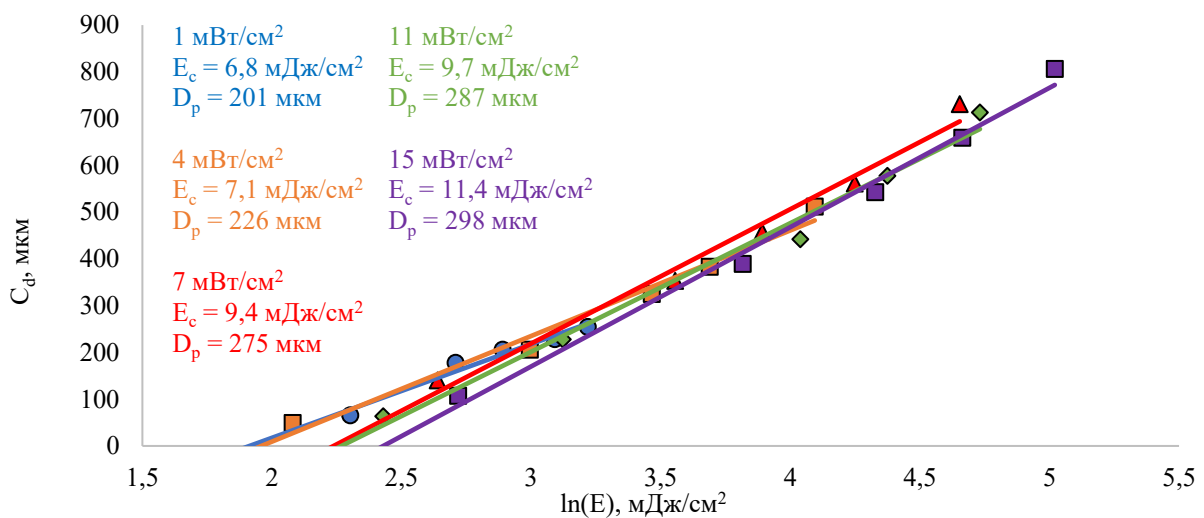
Увеличение интенсивности излучения является одним из наиболее простых способов роста производительности VPP, которое подразумевает сокращение времени печати за счет уменьшения времени экспозиции. Однако увеличение интенсивности излучения может вести к частичной полимеризации нежелаемых зон светоотверждаемого материала за счет темнового фона и приводить к уменьшению точности печати. На данный момент в научной литературе в области VPP печати не существует исследований, которые в полной мере бы связывали интенсивность излучения и условия процесса с основными параметрами фотополимеризации E_c и D_p .

В связи с этим представилось интересным оценить влияние интенсивности излучения и длины волны на параметры VPP.

3.3.1 Влияние параметров излучения на критическую энергию фотополимеризации E_c

Для изучения влияния параметров излучения на основе олигомера 1 была изготовлена модельная композиция K29 с использованием ФИ ТРО и активного разбавителя ТЭГДМА, способным эффективно понижать вязкость светоотверждаемых материалов (Таблица 6).

Для K29 рабочие кривые оценивали на промышленно выпускаемых 3D-принтерах, имеющих длины волн (λ) 385, 405 нм, соответственно, и различных интенсивностях света: от 1 до 15 мВт/см² (Рисунок 67, 68).

Рисунок 67 – Рабочая кривая для K29; $\lambda = 385$ нмРисунок 68 – Рабочая кривая для K29; $\lambda = 405$ нм

Для K29 увеличение интенсивности света с 1 до 15 мВт/см² при длине волны 385 нм привело к линейному увеличению E_c почти на 137% – с 1,9 до 4,6 мДж/см², а при длине волны 405 нм это приводило к увеличению E_c на 67% – с 6,8 до 11,4 мДж/см².

Вероятно, изменение интенсивности излучения приводит к перераспределению энергии между активными, поглощающими компонентами в прозрачном светоотверждаемом материале, такими как ФИ, что приводит к изменению E_c .

Для подтверждения этой гипотезы была изготовлена пигментированная композиция K30, в состав которой входили ФИ ТРО, реакционный разбавитель 3[EO]TMPTA, УФ-абсорбер Tinuvin 326, диоксид титана и сажа. Известно, что диоксид титана активно поглощает излучение с длиной волны 300-400 нм [179]. Сажа, в свою очередь, характеризуется широким пиком поглощения в области от 200 до 800 нм [180]. Tinuvin 326 был выбран в качестве абсорбера излучения при исследуемых длинах волн (Таблица 6).

Исследование пигментированного материала показало, что для K30 увеличение интенсивности света с 1 до 15 мВт/см² при длине волны 385 нм привело к повышению E_c на 250% – с 1,1 до 4,2 мДж/см². Однако при длине волны 405 нм при увеличении интенсивности излучения с 7 до 15 мВт/см² наблюдали незначительно линейное снижение E_c с 3,6 до 3,2 мДж/см² (Рисунок 69, 70), что подтверждает гипотезу об неэквивалентном поглощении излучения компонентами композиции. Вероятно, в пигментированном материале красители и пигменты при увеличении интенсивности света при длине волны 405 нм поглощают свет сильнее, чем ФИ [181].

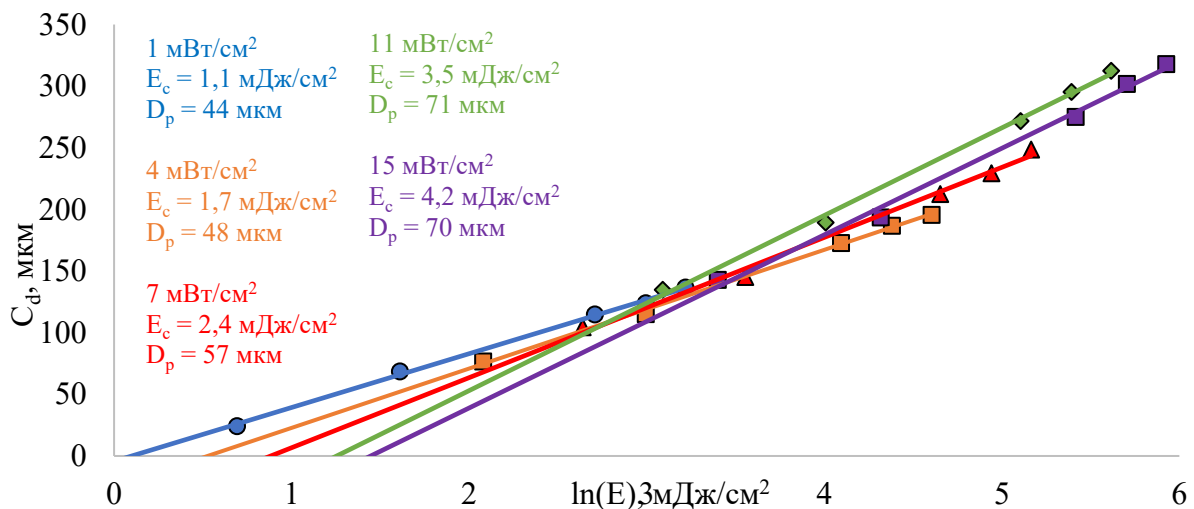


Рисунок 69 – Рабочая кривая для K30; $\lambda = 385$ нм

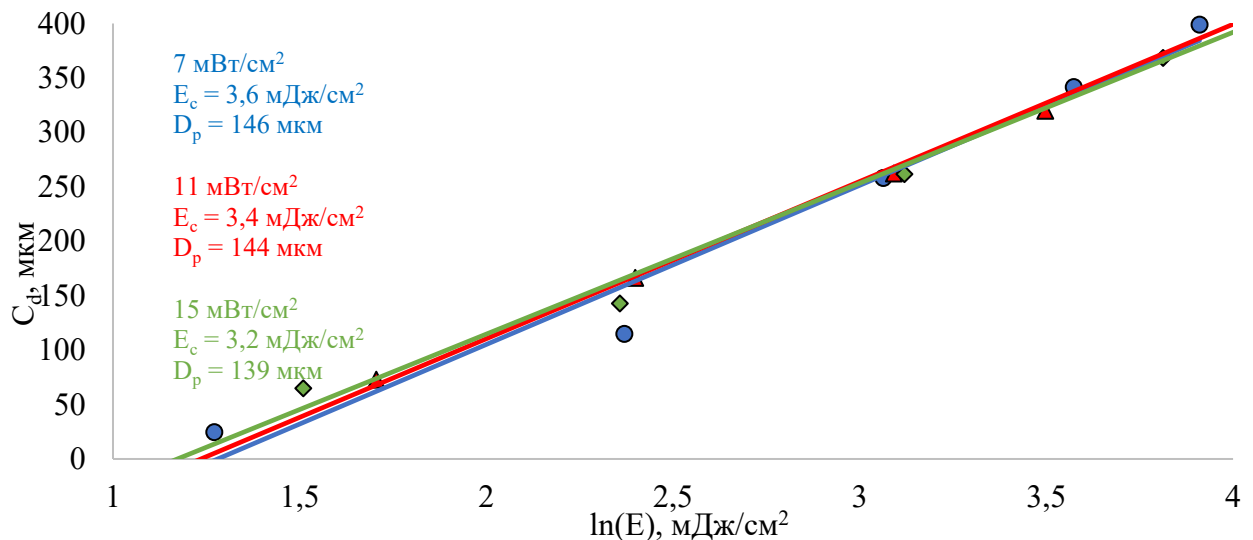


Рисунок 70 – Рабочая кривая для K30; $\lambda = 405$ нм

Изменение длины волны излучения также оказывало существенное влияние на E_c . Например, при интенсивности излучения 15 мВт/см² для K29 увеличение длины волны с 385 до 405 нм привело к увеличению E_c более чем в 2 раза – с 4,6 до 11,4 мДж/см². Это

связано с тем, что используемый ФИ имеет большее поглощение на длине волны 385 нм, чем 405 нм. Это согласуется с данными, полученными Беннет и соавторами [164].

В пигментированной композиции K30 увеличение длины волны с 385 до 405 нм при 15 мВт/см² показало снижение E_c с 4,2 до 3,2 мДж/см². Что, вероятно, связано с более низкой интенсивностью поглощения излучения пигментами и УФ-фильтрами при 405 нм по сравнению с поглощением при 385 нм, так как используемый диоксид титана поглощает сильнее при 385 нм, чем при 405 нм [182].

Таким образом, оптимальная мощность излучения для изучаемой композиции должна быть подобрана с учетом получения минимальной критической энергии и установления минимального времени засветки на слой при фотополимеризации в ванне, что позволяет снизить продолжительность процесса печати и увеличить производительность.

3.3.3 Влияние интенсивности излучения на конверсию двойных связей

Как было показано, мощность источника излучения оказывает влияние на E_c , которая связана с конверсией. В связи с этим, крайне важно понимать влияние интенсивности излучения на конверсию двойных связей. В свою очередь, конверсия двойных связей в светоотверждаемых материалах оказывает значительное влияние на механические свойства изделия. Поэтому конверсия двойных связей в светоотверждаемом материале оказывает влияние как на прочность сразу после печати, так и на прочность финального изделия. В конечном счёте итоговая степень конверсии определяет стабильность прочностных характеристик 3D-печатного объекта. Это связано с тем, что неотверждённые мономеры и олигомеры, не встроенные в полимерную сетку, могут диффундировать из напечатанной детали, тогда как частично сшитые соединения могут окисляться, что приводит к большей гидрофильности материала. Более высокая конверсия двойных связей, в целом, улучшает сохранение механических свойств с течением времени.

Для исследования влияния мощности излучения на конверсию двойных связей методами ИК-Фурье спектроскопии была приготовлена прозрачная композиция K31, состоящая из ФИ ТРО, мономера ТЭГДМА и абсорбера Tinuvin 326. Для возможности регистрации изменения площади пика 1638 см⁻¹, соответствующему валентным колебаниям C=C связи, в заданные интервалы времени, которые рассчитывались исходя

из мощности облучения, был использован абсорбер Tinuvin 326 и значительно снижена концентрация ФИ в сравнении с К29 (Таблица 6).

При воздействии излучения на светоотверждаемый материал ФИ распадается с образованием активных частиц, которые инициируют процесс полимеризации. По мере увеличения энергетической дозы всё больше двойных связей вступает в реакцию, что приводит к уменьшению площади пика поглощения группы -C=C- при 1640 см^{-1} в ИК-спектра, нормированного относительно пика поглощения группы -C=O при 1710 см^{-1} , (Рисунок 71), которую рассчитывали как отношение разности исходного пика и в момент времени t к исходному пику. Увеличение энергетической дозы с 85 до 250 мДж/см^2 привело к повышению конверсии с 15 до 85%.

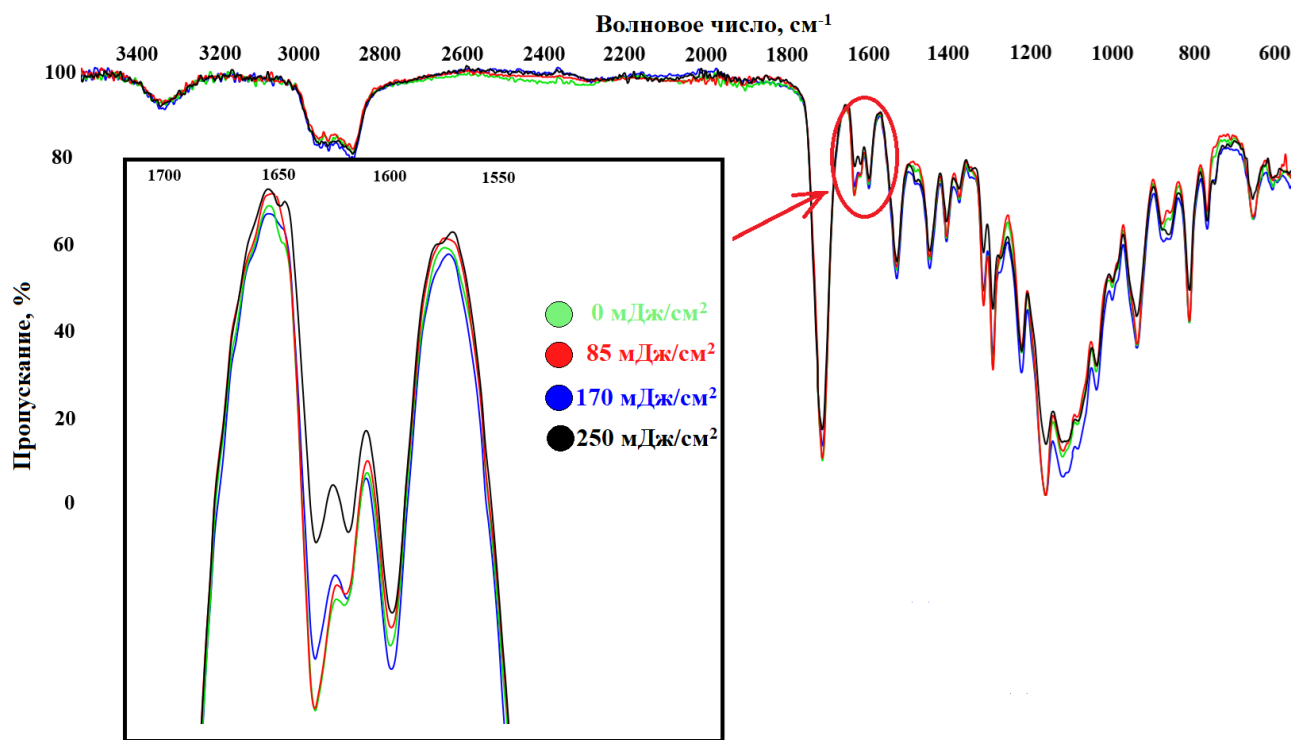


Рисунок 71 – Изменение площади пика -C=C- в ИК-спектрах в процессе фотополимеризации

Для изучения влияния интенсивности света на конверсию двойных связей была проведена серия экспериментов при различных интенсивностях света в диапазоне от 5 до 20 мВт/см^2 .

Увеличение интенсивности излучения с 5 до 20 мВт/см^2 при 30 °C привело к снижению конверсии двойных связей при одинаковой энергетической дозе. Например, при энергетической дозе 250 мДж/см^2 конверсия двойных связей снизилась с 40,4 до 31,6% при 5 и 20 мВт/см^2 соответственно (Рисунок 72).

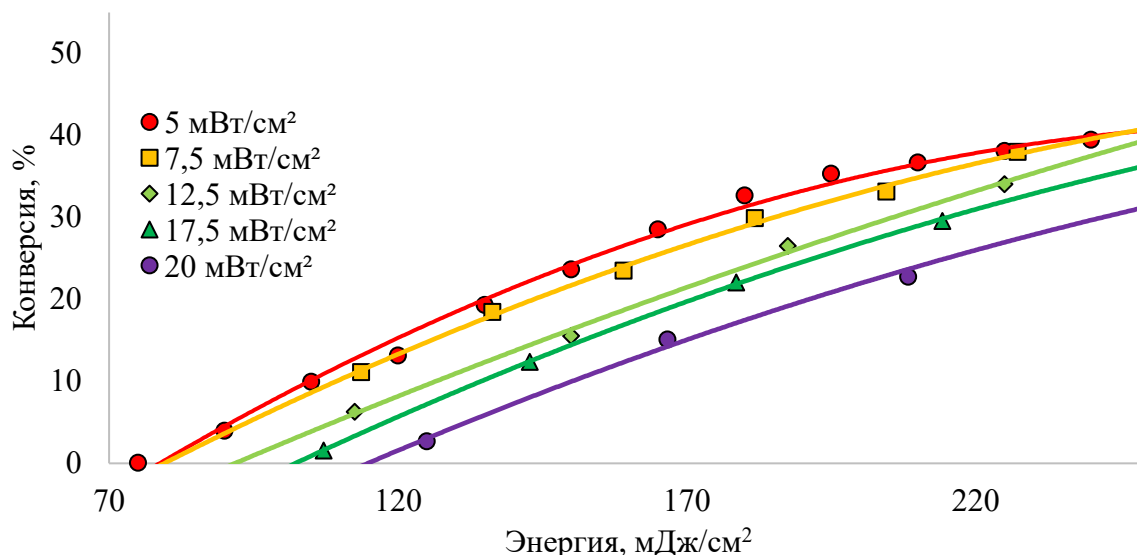


Рисунок 72 – Влияние интенсивности излучения на конверсию двойных связей при 30°C

Это, вероятно, связано с тем, что тепловая энергия, генерируемая в ходе длительного процесса полимеризации при 5 мВт/см², обеспечивает повышение конечной конверсии материала по сравнению с кратковременной экспозицией при 20 мВт/см² [183].

Ещё одной возможной причиной более низкой конверсии при высоких интенсивностях при одинаковой дозе является более высокая вероятность бимолекулярных актов обрыва радикальных цепей из-за изначально более высокой концентрации радикалов, образующихся при большей интенсивности света. [184].

В логарифмических координатах рабочая кривая становится линейной, что позволяет определить E_c по точке пересечения с осью X (Рисунок 73).

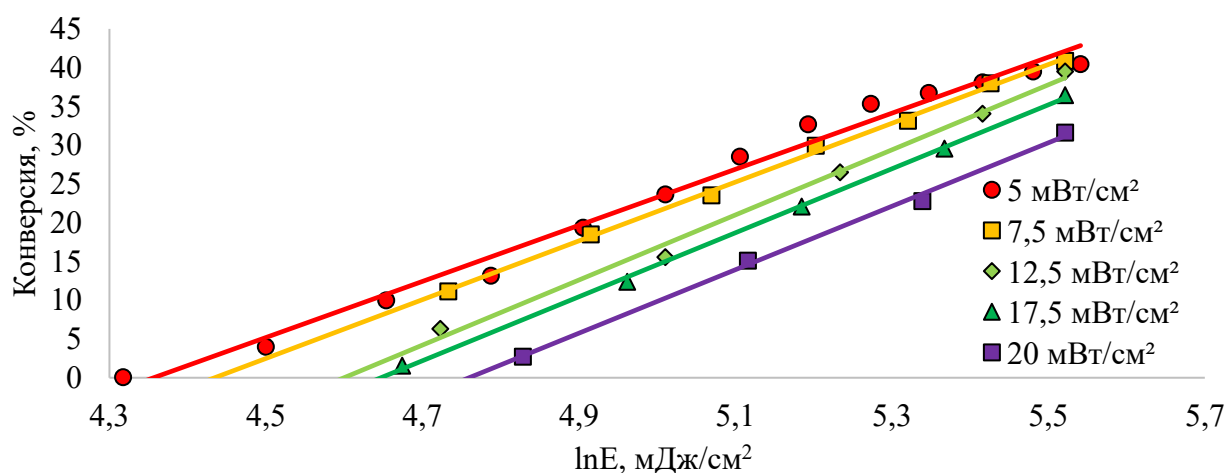


Рисунок 73 – Влияние интенсивности излучения на конверсию двойных связей при 30°C в полулогарифмических координатах

Повышение интенсивности излучения привело к увеличению E_c для К31, что согласуется с ранее полученными данными. Следовательно, для инициирования фотополимеризации при более высоких интенсивностях излучения требуется больше энергии, и при одинаковой дозе энергии наблюдается более низкая конверсия.

3.3.4 Влияние интенсивности излучения на конверсию двойных связей при повышенных температурах

Для подтверждения гипотезы о том, что температура оказывает значительное влияние на конверсию в процессе облучения, была проведена дополнительная серия экспериментов по изучению конверсии композиции К31 методами ИК Фурье спектроскопии при двух различных температурах: 40 и 50 °С (Рисунки 74, 75).

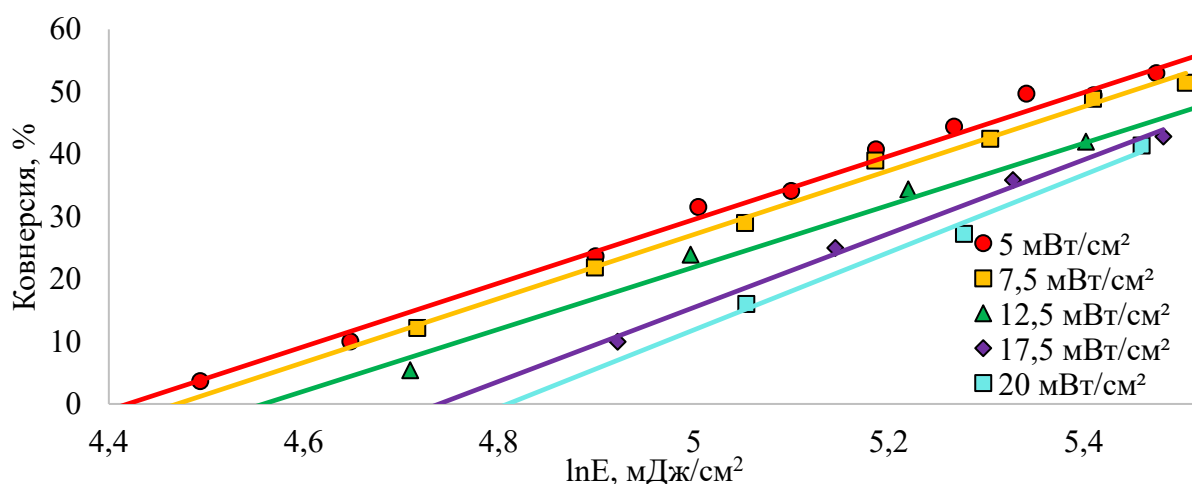


Рисунок 74 – Влияние интенсивности излучения на конверсию двойных связей при 40°C

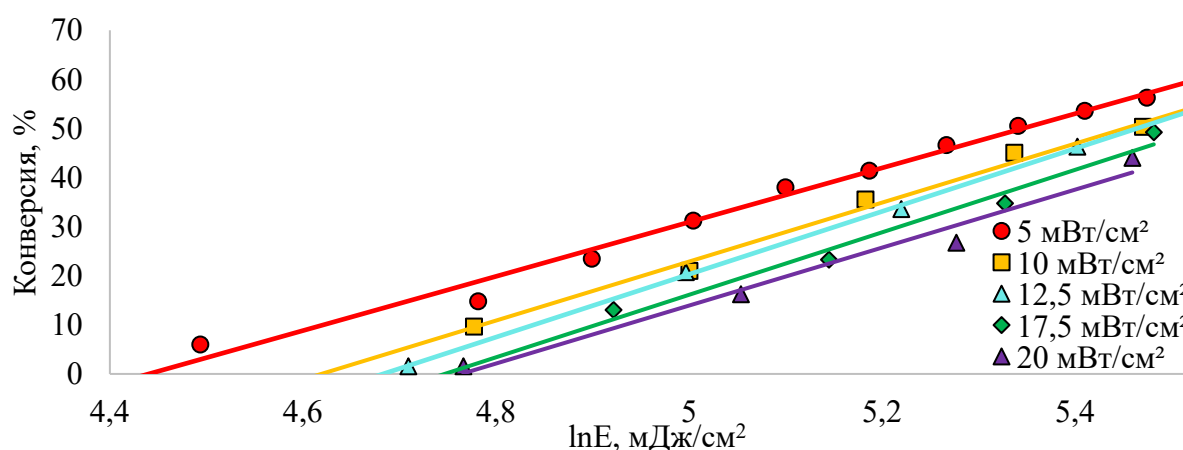


Рисунок 75 – Влияние интенсивности излучения на конверсию двойных связей при 50°C

Было показано, что повышение температуры приводит к более высокой конечной конверсии материала. Так, при интенсивности излучения 17,5 мВт/см² максимальная конверсия увеличилась почти в 1,4 раза – с 36 до 50%. Вероятно, такое поведение связано

с увеличением подвижности полимерных цепей при повышенных температурах. Однако наблюдаемая ранее тенденция к понижению конверсии при одинаковых дозах излучения при повышении интенсивности излучения сохранилась, что также подтверждает гипотезу.

Это явление было изучено в более широком температурном диапазоне при интенсивности излучения 5 мВт/см^2 (Рисунок 76).

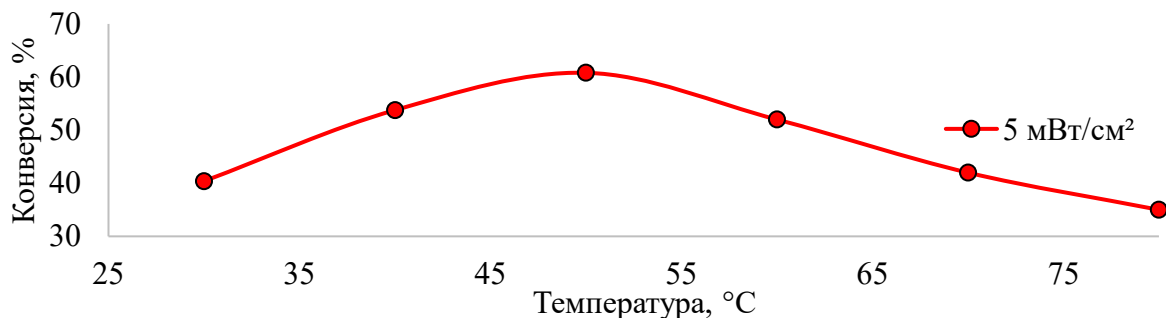


Рисунок 76 – Влияние температуры на конверсию двойных связей при дозе излучения 250 мДж/см^2

Повышение температуры до 50°C привело к увеличению конверсии двойных связей при одинаковой дозе облучения. Это подтверждает, что тепловая энергия, генерируемая в ходе более длительного процесса полимеризации при низких интенсивностях излучения, позволяет повысить конверсию по сравнению с кратковременной экспозицией при более высоких интенсивностях.

При температурах 60°C и выше наблюдалось снижение максимальной конверсии двойных связей в материале, что вероятно, связано с термическим разложением ФИ, приводящим к образованию частиц, неактивных в радикальной полимеризации, либо с более существенным вкладом рекомбинации радикалов в процесс при повышенной температуре. Данный эффект может быть критичен для систем с низкой концентрацией ФИ, как в К31.

3.3.5 Влияние интенсивности излучения на физико-механические свойства отвержденных материалов

Неполная конверсия двойных связей светоотверждаемого материала сразу после печати ведет к снижению физико-механических свойств, а остаточные непрореагировавшие соединения являются причиной плохой биосовместимости [14]. В связи с этим представляется важным подбирать условия дополнительной обработки изготовленных изделий.

Так как интенсивность излучения оказывает сильное влияние на конверсию материала при одинаковой дозе энергии, важно исследовать влияние различных методов постобработки с разной интенсивностью излучения, а также возможности отверждения при повышенных температурах при одинаковой дозе.

Для этого на основе K29 были изготовлены образцы для определения физико-механических свойств. Для подбора режима печати использовали кривые Якобса, при этом применяли 3 кратный множитель для печати слоем заданной толщины. Каждая серия образцов была обработана при различных режимах постобработки: с повышенной температурой и без неё, а также при разных интенсивностях излучения (Таблица 12).

Таблица 12 – Режимы постобработки образцов, изготовленных на основе K29

Камера постобработки	Пиковая длина волны, нм	Эффективная длина волны, нм	Интенсивность излучения, мВт/см ²	Температура, °C
Wanhao Boxman	405	400,5	40	22
FormCure	398,1	406,4	15	22; 50; 70

Для оценки влияния интенсивности излучения на физико-механические свойства были выбраны две установки для постобработки (Таблица 12). Сравнение прочностных свойств показало, что постобработка при более низкой интенсивности излучения приводила к более высоким механическим характеристикам при одинаковой дозе энергии (Рисунки 77, 78), что можно объяснить более высокой конверсией материала, которая наблюдалась при повышенной температуре. Данный эффект был отмечен как для свойств при растяжении, так и для свойств при 3-х точечном изгибе 3D-печатных изделий.

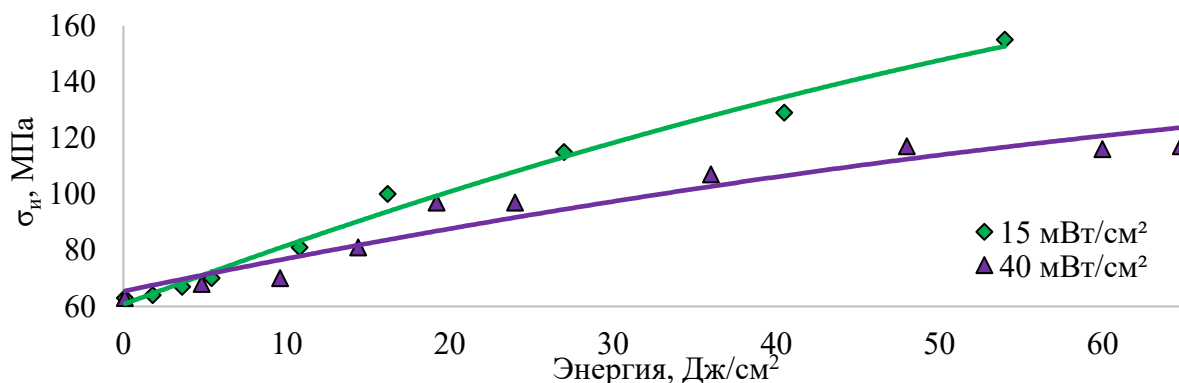


Рисунок 77 – Влияние постобработки на прочность изделий при изгибе при комнатной температуре

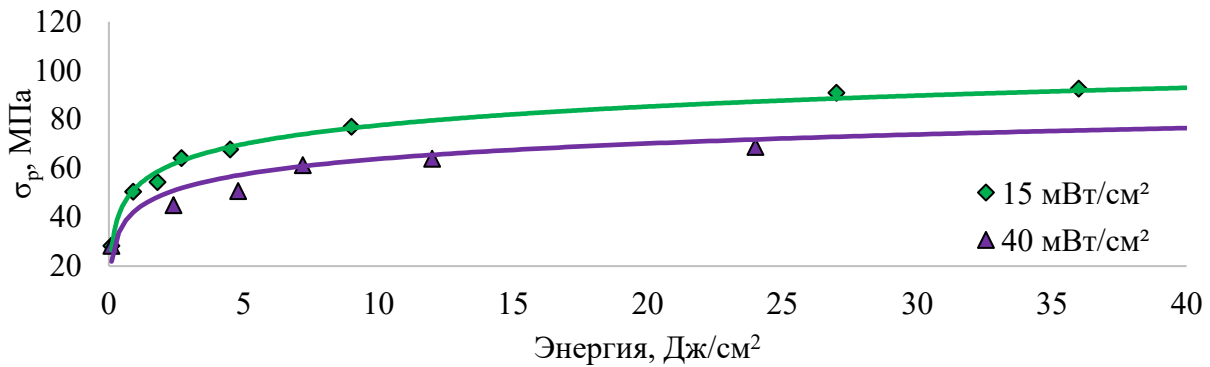


Рисунок 78 – Влияние постобработки на прочность изделий при растяжении при комнатной температуре

При оценке прочностных свойств в процессе отверждения при различных температурах было установлено, что с повышением температуры прочность материала при изгибе и растяжении увеличивается при одинаковой дозе энергии (Рисунки 79-81).

При повышении температуры от комнатной до 70 °С максимальные итоговые механические свойства наблюдались при 70 °С. Прочность при растяжении увеличилась почти на 10% – с 95 до 103 МПа. Образец, прошедший постобработку при комнатной температуре, был недоотвержден по сравнению с образцом, обработанным при 70 °С, и демонстрировал более хрупкий характер разрушения (Рисунок 79).

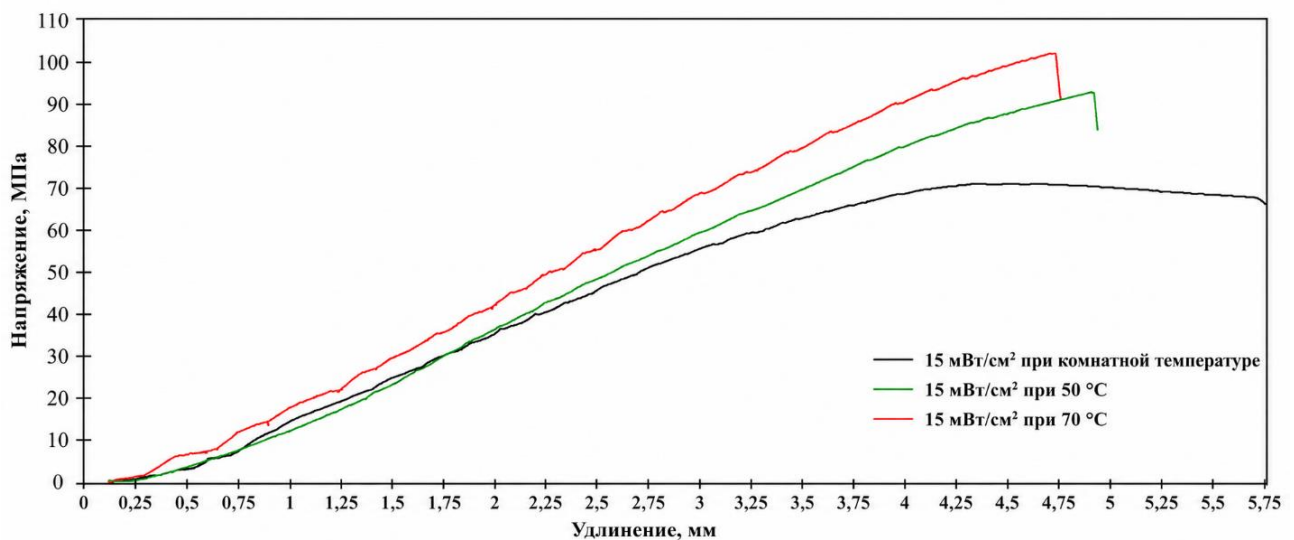


Рисунок 79 – Кривые «напряжение - деформация», полученные для образцов, постобработанных при одинаковой дозе энергии при различных температурах

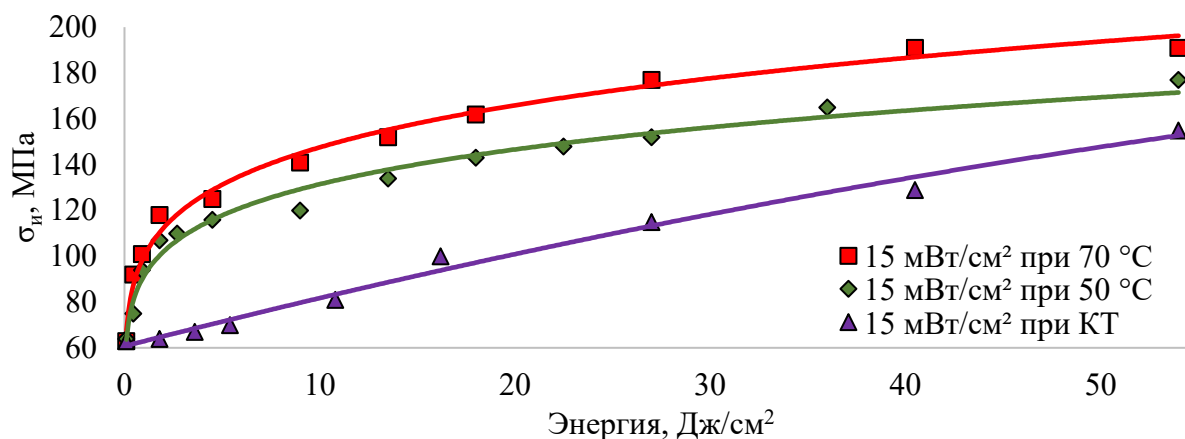


Рисунок 80 – Влияние постобработки на прочность при 3-х точечном изгибе при различных температурах

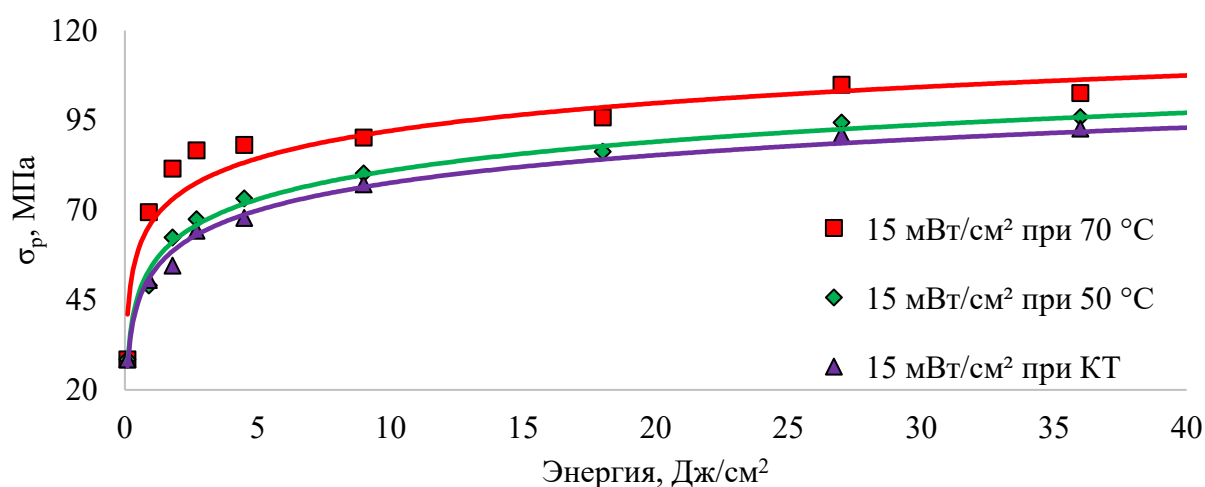


Рисунок 81 – Влияние постобработки на прочность при растяжении при различных температурах

Ранее было показано, что повышение температуры выше 60°C для К31 может приводить к снижению конверсии за счёт термического разрушения ФИ, однако композиция К29 содержит значительно более высокую концентрацию фотоинициатора - 2,5 %. Поэтому возможная частичная потеря его эффективности при повышенной температуре не оказывает определяющего влияния на формирование полимерной сети: даже при частичном разложении ФИ в системе сохраняется достаточное количество активных радикалов для эффективного протекания фотополимеризации. В данном случае положительное влияние температуры, связанное с повышением подвижности сегментов и более полным протеканием реакций отверждения, преобладает над возможными негативными эффектами, обусловленными снижением эффективности части фотоинициатора.

Более значительные изменения наблюдались для прочности при изгибе. Она увеличилась со 140 до 190 МПа, то есть почти в 1,4 раза. Это наблюдение согласуется с тем, что повышение температуры при одинаковой дозе энергии приводило к более высокой конверсии. Увеличение конверсии, вероятно, обусловлено большей подвижностью цепей при повышенных температурах. Все эти результаты показывают значимость корректной процедуры постобработки, которую можно регулировать как за счёт интенсивности света, так и за счёт температуры при сохранении одинаковой дозы излучения.

3.3.6 Влияние интенсивности излучения на D_p и точность печати

Как следует из вывода уравнения Бугера-Лабмерта-Бера D_p является характеристикой светоотверждаемого материала и не должна зависеть от параметров источника излучения. Однако с ростом интенсивности излучения при двух длинах волн (385 и 405 нм) для K29, K30 наблюдали иное поведение.

Для K29 при длине волны 385 нм увеличение интенсивности излучения с 1 до 15 мВт/см² привело к линейному увеличению D_p примерно на 50% – с 88 до 131 мкм (Рисунок 67), а при длине волны 405 нм почти на 49% – с 201 до 298 мкм (Рисунок 68).

Для пигментированной светоотверждаемой композиции K30 повышение интенсивности излучения при 385 нм аналогично привело к линейному увеличению D_p почти на 61% – с 44 до 70 мкм (Рисунок 69).

Увеличение интенсивности излучения с 7 до 15 мВт/см² для композиции K30 при 405 нм демонстрировало иное поведение. В этом случае наблюдалось небольшое линейное снижение D_p с 146 до 139 мкм (Рисунок 70). Как и в случае снижения E_c с увеличением мощности излучения для K30, вероятно, это связано с тем, что в пигментированном материале красители и пигменты при увеличении интенсивности света поглощают свет сильнее, чем ФИ.

При изучении влияния длины волны на D_p для K29, K30 оказалось, что при интенсивности излучения 15 мВт/см² увеличение длины волны излучения с 385 до 405 нм привело к увеличению D_p для K29 с 131 до 298 мкм, для K30 с 70 до 139 мкм, что связано с тем, что используемый ФИ имеет большее поглощение на длине волны 385 нм, чем 405 нм, что позволяет излучению при длине волны 405 нм глубже проникать в светоотверждаемый материал.

Увеличение D_p , с одной стороны, может способствовать более стабильному формированию слоя и повышению надёжности межслойного соединения. С другой стороны, чрезмерный рост D_p излучения может приводить к полимеризации областей, не предусмотренных CAD-моделью, что снижает точность воспроизведения геометрии изделия, что является одним из ключевых требований к изделиям, изготовленным методом VPP.

Под точностью печати обычно понимают степень соответствия геометрии полученного изделия исходной CAD-модели. Увеличение абсолютного или среднеквадратичного отклонения свидетельствует о снижении точности печати. Одним из распространённых методов оценки точности является 3D-сканирование напечатанного объекта с последующим совмещением полученной полигональной модели или облака точек с исходной CAD-моделью.

Однако такой подход имеет ряд ограничений. Результат сравнения зависит не только от точности печати, но и от погрешности сканера, калибровки, условий освещения, оптических свойств поверхности, а также параметров обработки облака точек и построения полигональной сетки.

Время экспонирования одного слоя непосредственно определяет энергетическую дозу и, следовательно, влияет как на полноту отверждения, так и на степень засветки прилегающих областей, его подбор является критически важным для VPP-печати. Недостаточная доза может приводить к неполному формированию слоя и появлению дефектов, тогда как избыточная доза повышает риск переотверждения и ухудшения точности печати.

В связи с этим представляет интерес оценка влияния энергетической дозы на точность воспроизведения геометрии изделий при VPP-печати, а также разработка простых, воспроизводимых и информативных методов оценки точности напечатанных объектов. Для этого на основе композиции K30 при длине волны 385 нм и интенсивности излучения 15 мВт/см² были изготовлены изделия с различной дозой энергии на слой 50 мкм (Таблица 13).

Для изготовленных моделей при помощи сканера была оценена точность сразу после печати и после постобработки в виде выдержки 10 мин при 70°C с последующим воздействием излучения в камере Otofash G171 в режиме 3000 вспышек (Рисунок 82, таблица 13).

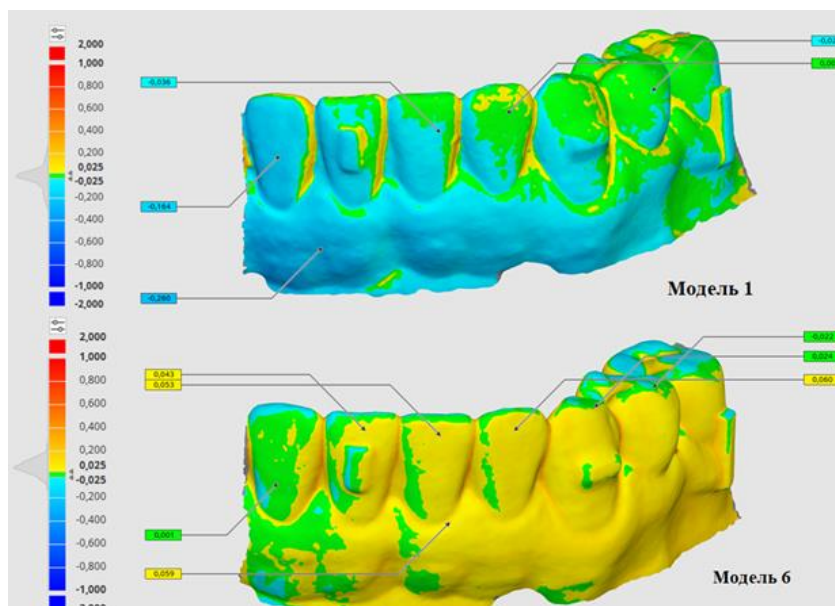


Рисунок 82 – Результаты сканирования моделей 1 и 6 после постобработки

Таблица 13 – Точность печати K30, измеренная по помощи сканирования и металлических втулок

Сразу после печати						
№ модели	1	2	3	4	5	6
Энергия на слой, мДж/см ²	8	15	21	31	47	76
Среднее положительное отклонение, мкм	32	39	41	53	68	91
Точность при вертикальной ориентации	20	50	50	70	90	>130
Точность при ориентации под углом 10°	20	50	60	80	100	>130
Процент поверхности, имеющей отклонение менее 25мкм от исходной модели, %	52	43	42	27	22	19
После постобработки						
Среднее положительное отклонение, мкм	66	46	39	49	58	90
Точность при вертикальной ориентации	40	50	70	80	100	>130
Точность при ориентации под углом 10°	40	60	80	90	110	>130
Процент поверхности, имеющей отклонение менее 25мкм от исходной модели, %	31	35	44	34	30	17
Линейная усадка, %	0,81	0,73	0,67	0,61	0,52	0,39

При изучении моделей сразу после печати видно, что с увеличением дозы энергии происходит падение точности печати с 52% для модели 1 до 19% для модели 6, что вероятно связано с нежелательной полимеризацией светоотверждаемого материала рядом с областью экспонирования из-за избытка энергии и наличия эффектов преломления и рассеивания твёрдых частиц пигментов, входящих в состав K30. Это подтверждается ростом среднего положительного отклонения с 32 до 91 мкм для моделей 1 и 6 соответственно.

При изучении моделей после постобработки точность печати проходит через максимум, при дозе излучения соответствующей модели 3. Существенная разница для точности моделей 1 и 2 сразу после печати и после постобработки объясняется объёмной усадкой, происходящей в течение постобработки из-за полимеризации остаточных $C=C$ связей светоотверждаемого материала (Рисунок 83).

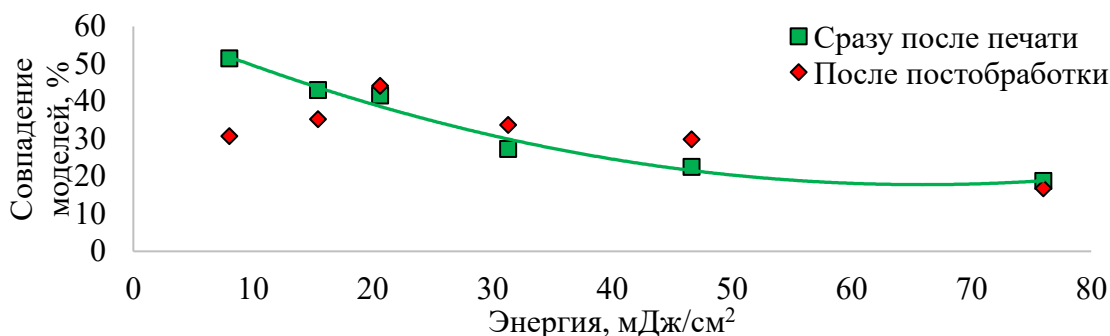


Рисунок 83 – Точность печати по сканированию

Рост точности после постобработки при увеличении дозы энергии с 8 до 21 мДж/см² вероятно связан с увеличением конверсии $C=C$ связи, что даёт меньшую объёмную усадку, и, следовательно, большими прочностными свойствами.

Для подтверждения этого нами были дополнительно изготовлены изделия с размерами 50 x 50 мм для определения линейной усадки в процессе постобработки (Рисунок 84 (слева)).

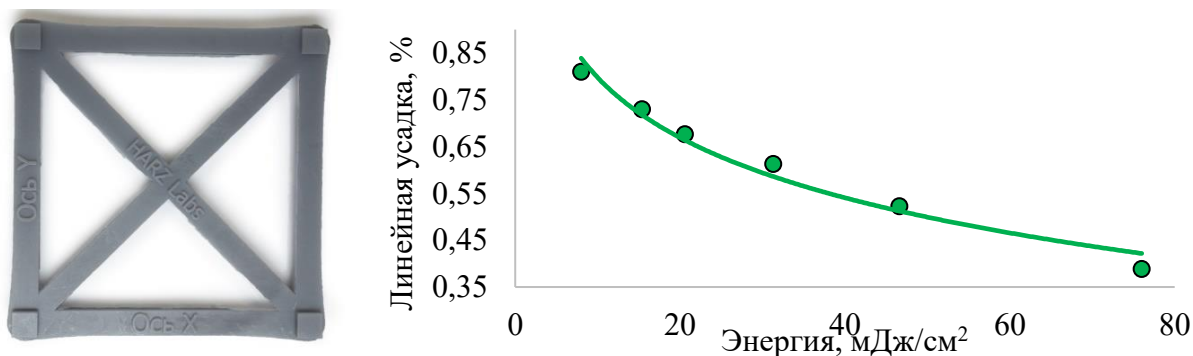


Рисунок 84 – Слева: модель, используемая для оценки линейной усадки; справа: влияние дозы излучения, полученной в процессе печати, на линейную усадку после постобработки

И действительно оказалось, что увеличение дозы энергии на слой ведет к снижению линейной усадки в процессе постобработки. Следовательно, для подбора оптимальной дозы излучения при изготовлении изделий необходимо учитывать, не

только возможную нежелательную полимеризацию материала, но и его линейную усадку в процессе постобработки (Рисунок 84 (справа)).

При этом определение точности печати при помощи сканирования изделий требует наличия дополнительного дорогостоящего оборудования и умения работы с сложным программным обеспечением. В связи с этим представляется актуальным разработка экспресс метода оценки точности, который позволял бы оценить ее, не прибегая к сканированию.

Для оценки точности печати был разработан метод, основанный на определении минимального зазора, необходимого для установки металлической втулки в модель. CAD-модель содержала несколько отверстий, размеры которых отличались от реального диаметра втулки на заданную величину. После печати подбирали отверстие, в которое втулка входила без приложения избыточного усилия. Значение минимального зазора, при котором обеспечивалась такая установка, принимали за характеристику точности воспроизведения геометрии отверстия.

Важным преимуществом предложенного подхода является возможность оценивать точность печати без использования 3D-сканирования. Это особенно актуально для прозрачных материалов, так как оптическое сканирование основано на регистрации отражённого света и корректно работает преимущественно с непрозрачными поверхностями. В случае прозрачных материалов свет проникает в объём изделия, что затрудняет его сканирование, поэтому используют непрозрачные спреи, которые вносят ошибку в результаты на величину нанесенного слоя. Таким образом, разработанный метод представляет собой более универсальный и экономичный способ контроля точности печати, применимый как для непрозрачных, так и для прозрачных светоотверждаемых материалов. Для комплексной оценки точности модели были ориентированы в нескольких направлениях: вертикальной, что позволяет оценивать точность в горизонтальной плоскости, где определяющими являются возможные эффекты преломления и рассеивания, и под углом 10° , что позволяет оценивать точность во всех направлениях, включая вертикальное, где вклад на точность вносит глубина проникновения D_p .

Для сравнения предложенной методики с сканированием на основе K30 были изготовлены модели (Рисунок 85) и проведена оценки точности по металлическим втулкам (Таблица 13).



Рисунок 85 – Модель для оценки точности печати по втулкам при вертикальной ориентации и под углом 10°

Пересечение нормализованных значений усадки и нормализованной точности при ориентации модели под углом 10° , определенной разработанным методом, позволяет определить оптимальную дозу энергии, при которой достигается наилучшая точность (Рисунок 86).

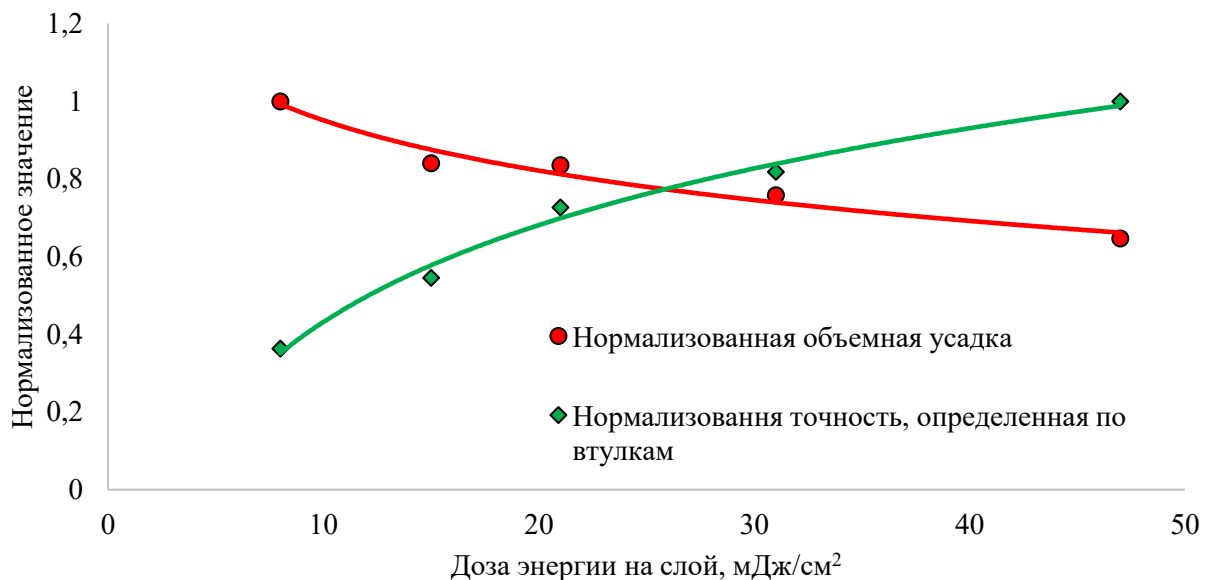


Рисунок 86 – Расчет оптимальной дозы энергии на слой при определении точности печати по втулкам

Полученная таким методом доза энергии близка к значению, определенному методом сканирования, что позволит использовать метод оценки точности по втулкам, как более быстрый и простой метод альтернативный сканированию.

Поскольку композиция K30 является пигментированным материалом, повышение мощности источника излучения должно вести к более активному рассеиванию и преломлению излучения при контакте с твердыми частицами, что может вести к частичной полимеризации нежелательных областей и, следовательно, к уменьшению точности печати.

Для подтверждения этой гипотезы были изготовлена модель для оценки точности по втулкам при вертикальной ориентации при интенсивности излучения 1 и 15 мВт/см². При этом доза излучения для слоя 50 мкм была одинаковой для обеих печатей и составляла 18 мДж/см² (Рисунок 87).

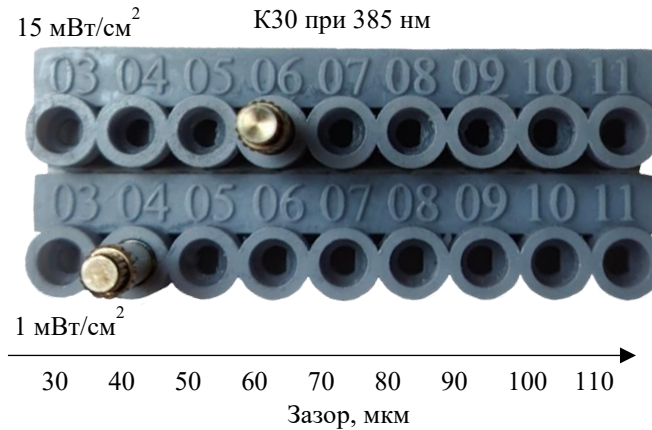


Рисунок 87 – Сравнение точности K30, напечатанной при интенсивности света 1 и 15 мВт/см². Вертикальная ориентация модели

Металлические втулки подходили к моделям с минимальным зазором 60 мкм при 15 интенсивности излучения 15 мВт/см² (1,2 секунды на слой 50 мкм) и 40 мкм при интенсивности света 1 мВт/см² (18 секунд на слой 50 мкм). Этот тест подтвердил гипотезу о том, что увеличение интенсивности света приводит к снижению точности в горизонтальной плоскости для пигментированных материалов вследствие увеличения D_p рассеяния и преломления излучения от твердых частиц.

Полученные данные позволяют подобрать корректные условия печати для используемых фотоотверждаемых материалов, включая интенсивность света, что приводит к повышению размерной точности напечатанных изделий.

3.4 Влияние строения ФИ и его концентрации на точность печати и цитотоксичность

ФИ является одним из основных компонентов, определяющим, способность фотоотверждаемого материала вступать в реакцию полимеризации. В зависимости от строения и концентрации ФИ меняются светопоглощающие свойства материалов для VPP-технологии и, соответственно, E_c и D_p .

Спектр поглощения ФИ является его индивидуальной характеристикой, и для эффективного инициирования реакции полимеризации он должен максимально

перекрываться с спектром эмиссии современных 3D-принтеров (Рисунок 88). В связи с этим поиск эффективных ФИ для VPP является актуальной задачей.

Для этого, в качестве объектов исследования нами были выбраны 7 доступных ФИ: ВАРО, ТМО, ТРО, РТРО, ТРО-L, ТРО-ВР и DiТМО (Рисунок 89).

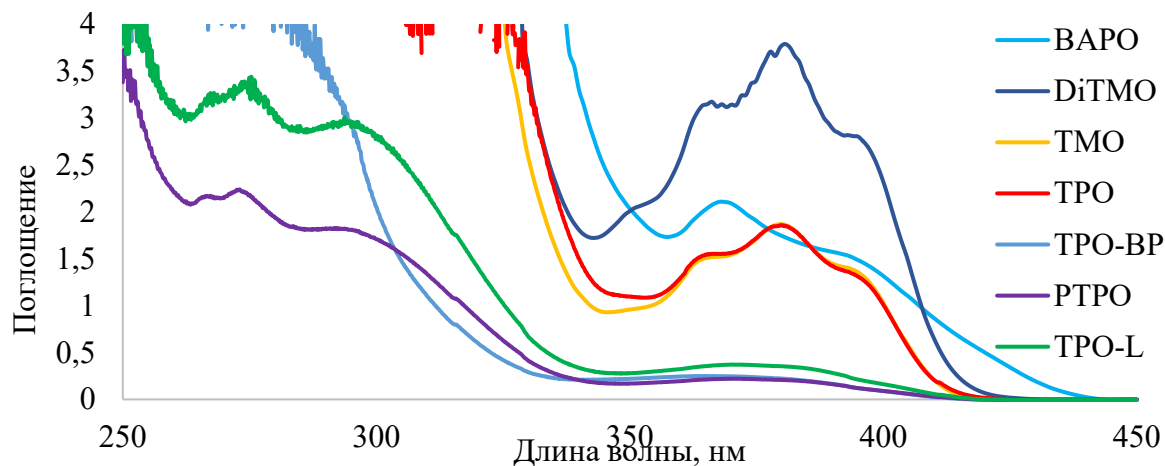


Рисунок 88 –УФ-видимые спектры исследованных ФИ (0,01 масс.% в хлороформе)

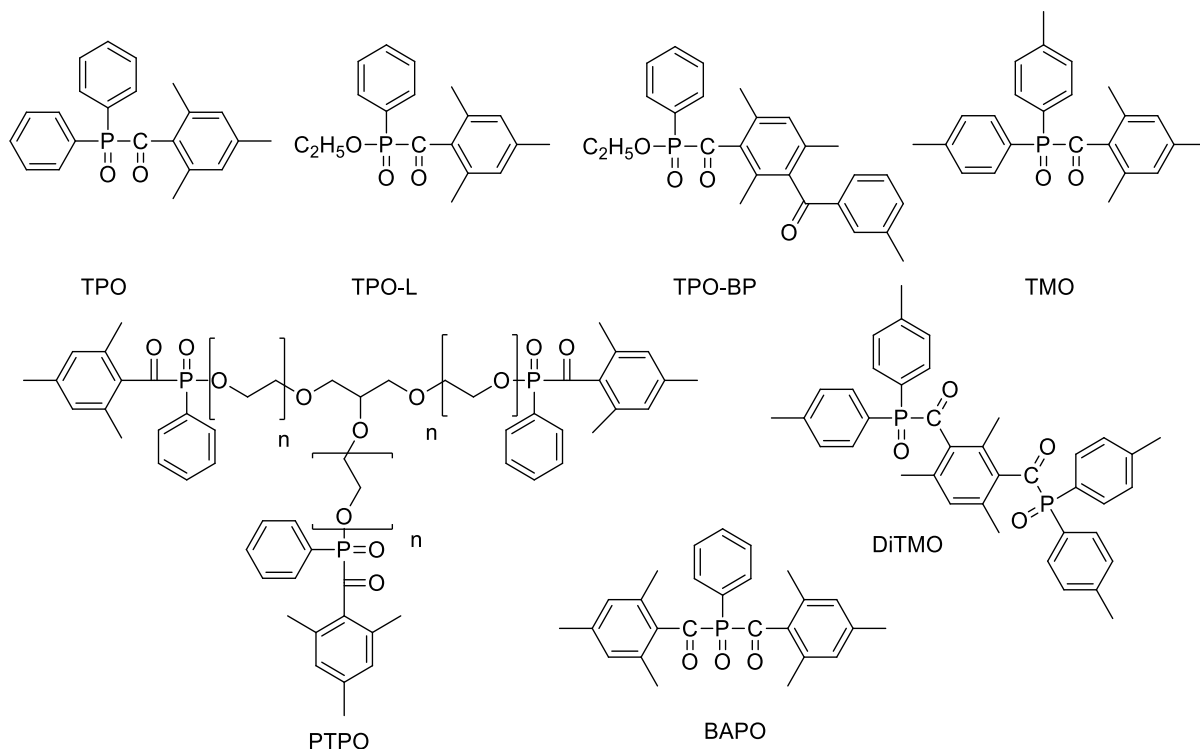


Рисунок 89 – Структура исследованных ацилфосфиноксидных ФИ

На основе выбранных ФИ для оценки их эффективности были изготовлены светоотверждаемые композиции с использованием УДМА (К32-34) и 4[EO]BisEMA (К35), ПЭГ200ДМА (Таблица 7, Рисунок 90). ПЭГ200ДМА был выбран как наиболее биосовместимый мономер среди производных полиэтиленгликоля [185, 186]. УДМА и 4[EO]BisEMA имеют наиболее высокие значения концентрации, вызывающей 50%

ингибирование биологических процессов (IC_{50}), среди распространенных олигомеров, используемых для VPP [186].

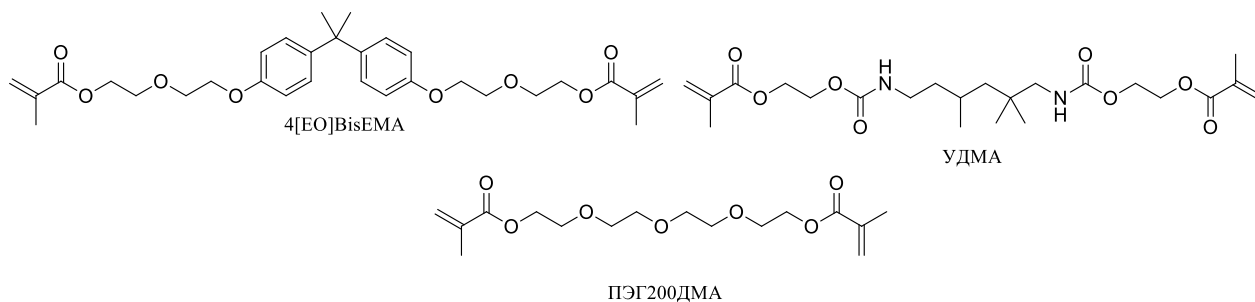


Рисунок 90 – Соединения, входящие в состав светоотверждаемых композиций для оценки биосовместимости

Для оценки влияния ФИ на основные параметры фотополимеризации были изучены рабочие кривые композиций (Рисунки 91, 92).

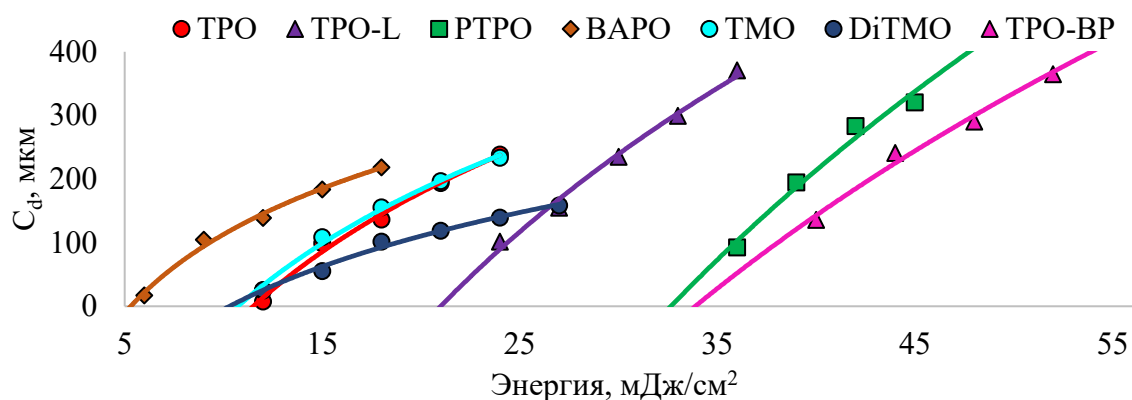


Рисунок 91 – Рабочие кривые для К34 на основе различных ФИ

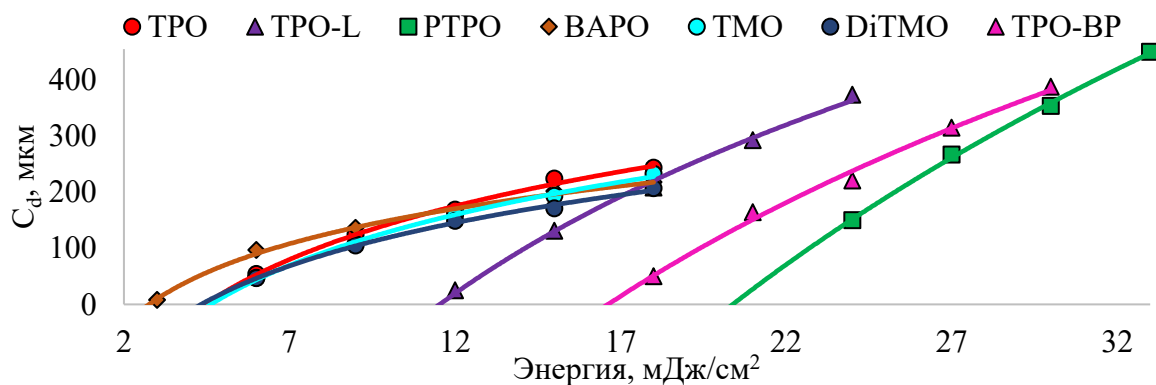


Рисунок 92 – Рабочие кривые для К35 на основе различных ФИ

Из представленных данных для К34, К35 (Рисунки 91, 92, Таблица 14), что наименьшими значениями E_c обладали композиции, содержащие BAPO. Наибольшие значения E_c были отмечены для композиций на основе PTPO и TPO-BP.

Таблица 14 – E_c и D_p для K34, K35 с различными ФИ

Композиция	E_c , мДж/см ²						
	ТРО	ТРО-L	РТРО	ВАРО	ТМО	ТРО-ВР	DiТМО
K34	11,5	21,0	32,6	5,3	10,7	33,9	10,3
K35	4,4	11,5	20,4	2,8	4,6	16,6	4,3
	D_p , мкм						
	ТРО	ТРО-L	РТРО	ВАРО	ТМО	ТРО-ВР	DiТМО
K34	324	671	1053	178	295	860	166
K35	177	496	930	116	168	647	143

Это согласуется со спектром поглощения ФИ при 405 нм. Это связано с тем, что наибольшее значение поглощения при 405 нм наблюдалось для ВАРО, а наименьшее – для РТРО и ТРО-ВР. ТРО-L поглощает несколько сильнее, чем РТРО и ТРО-ВР, но слабее, чем ТРО, ТМО, DiТМО и ВАРО. Ожидаемо, из-за структурного сходства ТРО и ТМО (Рисунок 90) имеют практически одинаковые УФ-видимые спектры (Рисунок 88).

При постоянной массовой концентрации фотоинициаторов 0,001% значение поглощения ВАРО составляло 1,08 (Рисунок 88), что почти в 2 раза выше, чем у ТРО и ТМО – 0,54. Это коррелирует со значениями E_c для обеих исследованных систем. Значения E_c снижались в следующем ряду фотоинициаторов: ВАРО > ТРО $\approx$ ТМО $\approx$ DiТМО > ТРО-L > РТРО $\approx$ ТРО-ВР.

Композиции на основе ТРО, ТМО и DiТМО обладали близкими значениями E_c для обеих систем, что подтверждается отсутствием существенного отличия в хромофорных группах, участвующих в фотодиссоциации и формировании активных частиц.

Увеличение концентрации ФИ приводило к снижению E_c и D_p (Рисунок 93), что связано с большей концентрацией образующихся активных частиц и большим поглощением продуктов фотолиза ФИ.

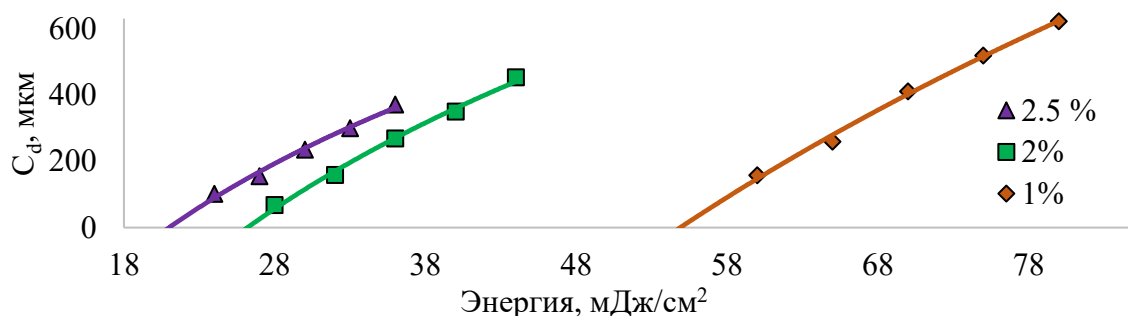


Рисунок 93 – Рабочие кривые K32-34 с ФИ ТРО-L

Таким образом, для ТРО-L при увеличении концентрации с 1% через 2% до 2,5% значение E_c снижалось с 54,9 через 26,1 до 21 мДж/см². Такая же тенденция наблюдалась и для D_p : она снижалась с 1653 через 850 до 670 мкм.

Строение и концентрация ФИ оказывают сильное влияние на основные параметры VPP, поэтому представляется важным изучить точность печати с целью поиска наиболее оптимального состава. Значение D_p увеличивается в следующем ряду: ВАРО < DiТМО < ТМО $\approx$ ТРО < ТРО-L < ТРО-ВР < РТРО для К34, К35, что указывает на то, что точность должна изменяться в том же ряду (Таблица 14).

По ранее разработанному методу для К32-К35 была оценена точности печати (Рисунок 94, Таблица 15). Для подбора режима печати использовали кривые Якобса, при этом применяли 3 кратный множитель для печати слоем заданной толщины. Для изготовленных моделей точность была оценена после постобработки в виде выдержки 10 мин при 70°C с последующим воздействием излучения в камере Otofash G171 в режиме 3000 вспышек.

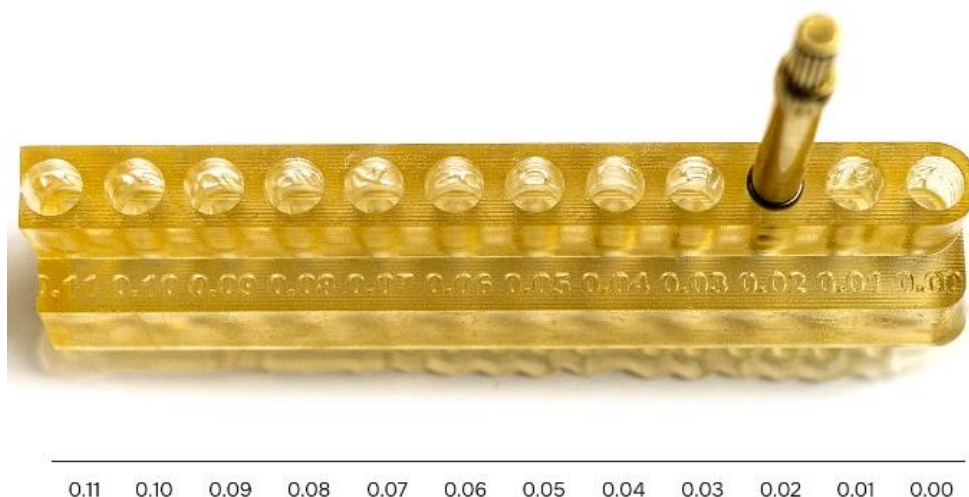


Рисунок 94 – Оценка точности К34 с ФИ ТРО

Для вертикальной ориентации изменение точности имеет несколько иную тенденцию, чем D_p и для К6 она изменяется в следующем ряду: DiТМО < ВАРО = ТМО = ТРО < ТРО-L < РТРО < ТРО-ВР. К7 показала более высокую точность: ВАРО = ТМО = ТРО = DiТМО < ТРО-L < ТРО-ВР < РТРО (Таблица 15).

Таблица 15 – Оценка точности печати при помощи втулок для К34, К35

Композиция	Минимальный зазор, мкм						
	ТРО	ТРО-L	РТРО	ВАРО	ТМО	DiТМО	ТРО-ВР
	Ориентация: вертикально						
К34	10	60	70	10	10	0	>110
К35	0	10	60	0	0	0	50
	Ориентация: под углом 10°						
К34	20	70	90	20	20	0	>110
К35	0	20	90	0	10	0	70

Оказалось, что значение E_c в меньшей степени влияет на точность печати VPP при сравнении с D_p . Например, при использовании ТРО К34 имеет более высокое значение E_c , чем К35 (Таблица 15), что указывает на меньший энергетический порог начала реакции фотополимеризации К35. Однако К35 имеет меньшую D_p по сравнению с К34, что привело к более высокой оценке точности с использованием втулок (Таблица 15).

При ориентации модели под углом 10° К34 показала более низкую точность по сравнению с К35. Используемые ФИ изменяли точность в следующем ряду: DiТМО < ВАРО < ТМО $\approx$ ТРО < ТРО-L < РТРО < ТРО-ВР.

Во всех изученных случаях наибольшую точность показал DiТМО, а наименьшую – ТРО-ВР. В К34 при использовании ТРО-ВР втулку не удавалось установить даже при зазоре 110 мкм. ТРО и ТМО продемонстрировали одинаковую точность при ориентации отверстий 0 и 10 градусов.

Было изучено влияние концентрации ФИ на точность печати (Таблица 16). Во всех материалах увеличение содержания ФИ приводило к повышению точности. Наивысшая точность была получена при использовании DiТМО, а наименьшая – при использовании ТРО-ВР. Это указывает на то, что DiТМО является одним из наиболее перспективных ФИ для применения в 3D-печати с точки зрения точности.

Таблица 16 – Оценка точности композиций с различной концентрацией ФИ

Композиция	Минимальный зазор, мкм						
	ТРО	ТРО-L	РТРО	ВАРО	ТМО	DiТМО	ТРО-ВР
	Ориентация: вертикально						
К32	80	>110	>110	20	70	10	>110
К33	10	30	>110	10	10	0	100
К34	10	60	70	10	10	0	>110
	Ориентация: под углом 10°						
К32	100	>110	>110	20	80	20	>110
К33	20	>110	>110	10	20	10	>110
К34	20	70	90	20	20	0	>110

Однако DiТМО обладает жёлтым цветом и со временем и в процессе постобработки изменяет окраску [187]. В связи с этим для визуальной оценки цвета были напечатаны цилиндрические модели и подвергнуты постобработке различными способами. Было показано, что все напечатанные модели после постобработки изменяют оттенок, причём эти изменения становятся более выраженными при более высокой концентрации ФИ (Рисунок 95).

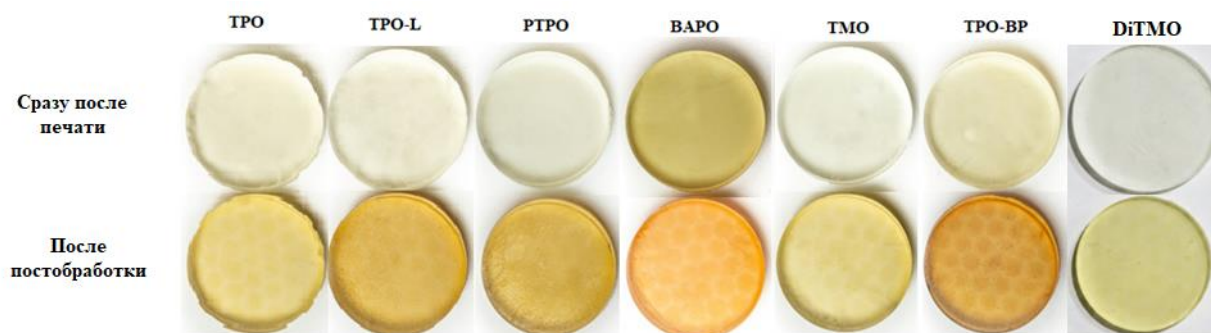


Рисунок 95 – Визуальная оценка цвета для 3D-напечатанных образцов с использованием различных ФИ на основе K34

В связи с тем, что одним из лидирующих применений VPP является медицина, а ФИ являются одним из самых токсичных компонентов светоотверждаемого материала, представляется интересным изучить токсичность композиций. Для этого были напечатаны стандартные образцы и проведены испытания на цитотоксичность⁵ [188].

Цитотоксичность оценивали для обеих систем со всеми исследованными ФИ при их максимальной концентрации, чтобы минимизировать влияние полимерной основы. Оценку проводили двумя способами. В первом случае образцы погружали в культуральную среду на 24 часа, после чего эту среду использовали для культивирования клеток. Во втором случае образцы погружали в культуральную среду вместе с клетками.

Все исследованные образцы не оказывали значительного влияния на жизнеспособность клеток *in vitro*, что указывает на то, что 3D-печатные изделия не выделяют опасные вещества в окружающую среду для обеих исследованных систем (Рисунок 96).

⁵ Цитотоксичность была исследована в ИОФ РАН совместно с к.б.н., с.н.с. Бурмистровым Д. Е., к.ф-м.н., доцентом, зав. лаб. Козловым В. А.

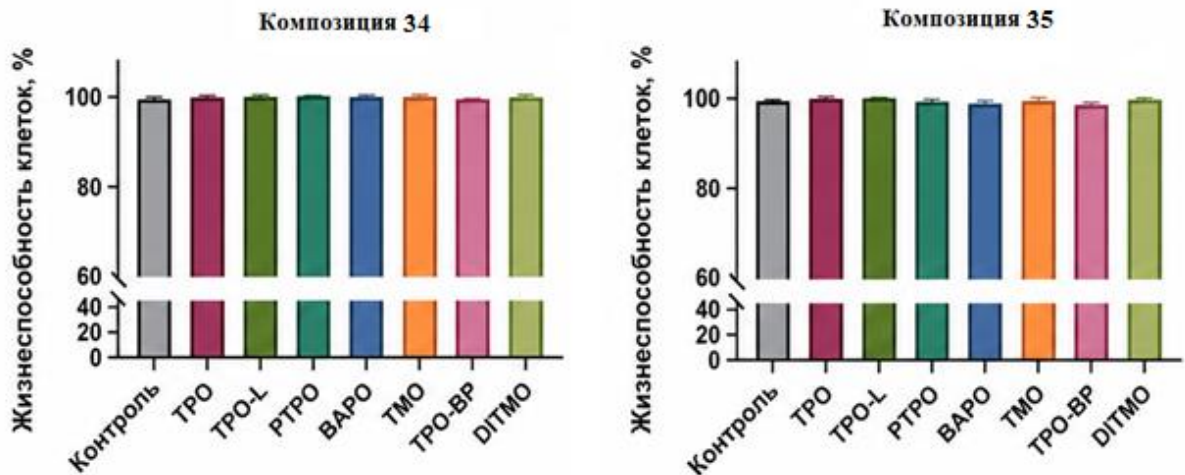


Рисунок 96 – Оценка цитотоксичности полимерных систем с концентрацией ФИ 2,5% на клетках HSF. * – $p < 0,05$ по сравнению с контролем, критерий Манна – Уитни

Жизнеспособность клеток в культурах для обеих исследованных систем существенно не изменялась, была сопоставимой и составляла более 90%.

Оценка размера клеточного ядра также является полезным параметром для оценки пролиферативной активности клетки. Уменьшение размера ядер, также известное как пикноз, происходит на ранних стадиях гибели клеток при апоптозе или некрозе [189-191]. Поэтому мы также оценивали изменение размера ядер клеток HSF после контакта со средой, инкубированной с исследуемыми материалами.

Исследования размера ядер (Рисунок 97) показали, что BAPO, TMO, DiTMO и, неожиданно, TPO-BP обладали практически таким же размером ядер, как и необработанные клетки, что указывает на хорошую биосовместимость. TPO, TPO-L и PTPO показали уменьшенную площадь ядер по сравнению с исходными клетками.

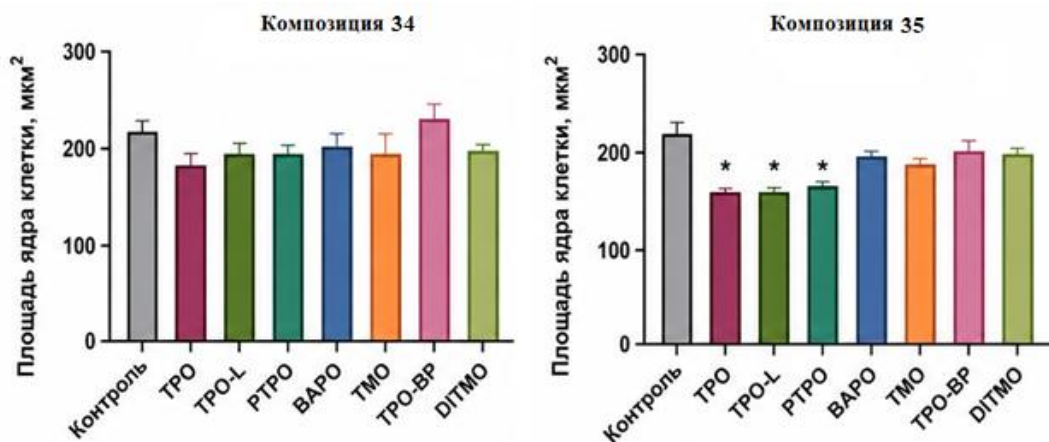


Рисунок 97 – Средняя площадь ядер клеток HSF, культивируемых в среде после инкубации с отверждёнными материалами, содержащими 2,5% ФИ. * – $p < 0,05$ по сравнению с контролем, критерий Манна–Уитни

Кроме того, было проведено детальное исследование морфологии клеток. Измеряли площадь HSF-клеток в культурах (Рисунок 98). Также морфологию клеток в культурах визуально оценивали по адгезии, округлению и наличию визуально различимых повреждений [192, 193].

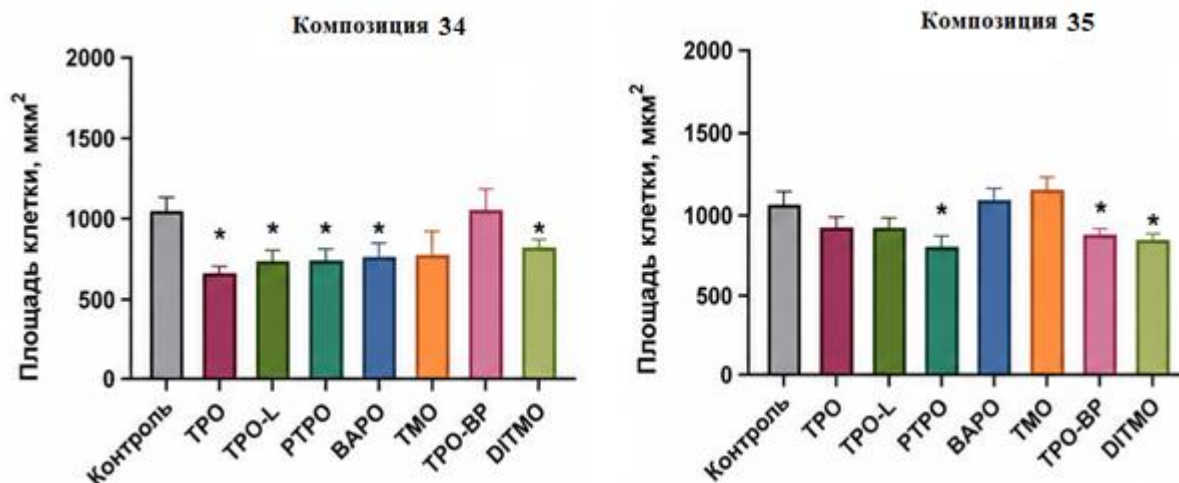
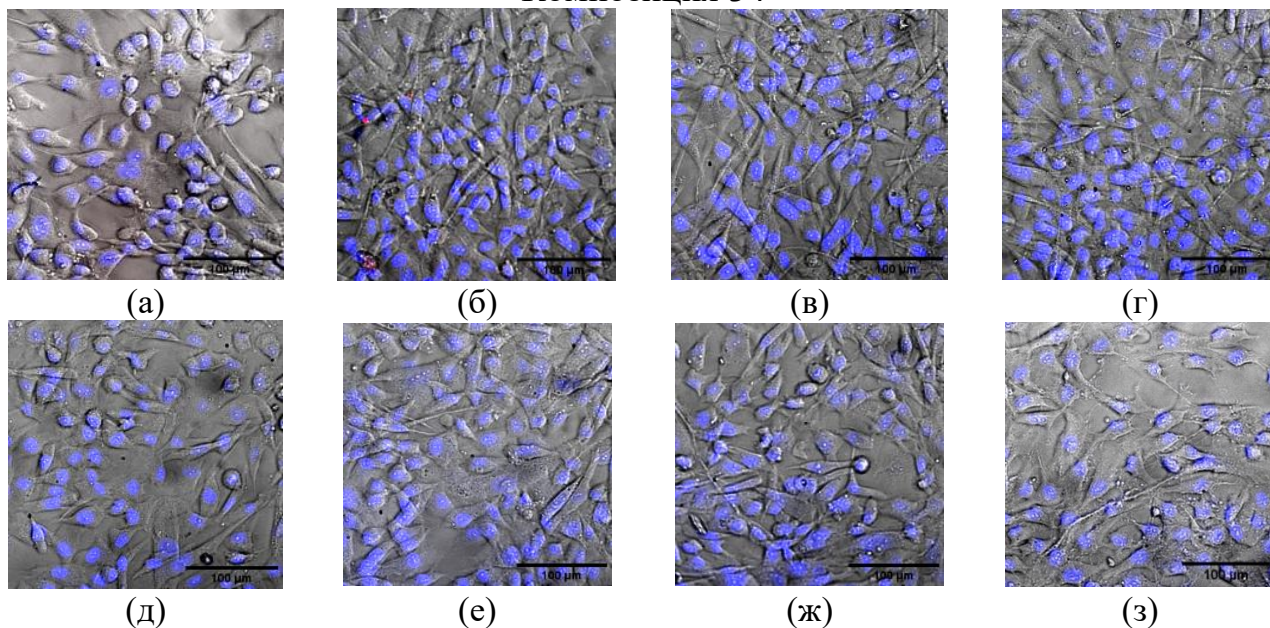


Рисунок 98 – Средний размер клеток HSF, культивированных в среде после инкубации с отверждёнными материалами, содержащими 2,5% фотоинициатора. * – $p < 0,05$ по сравнению с контролем, критерий Манна–Уитни

Было показано, что все исследованные образцы не вызывали отслоения клеток. В случае ТРО-ВР наблюдалось нарушение клеточной морфологии, а для композиции К35 также отмечалось округление клеток. Сочетание выраженной тенденции к увеличению размера ядер с разрушением клеток для ТРО-ВР может указывать на пролонгированную цитотоксичность ФИ (Рисунок 99).

Композиция 34



Композиция 35

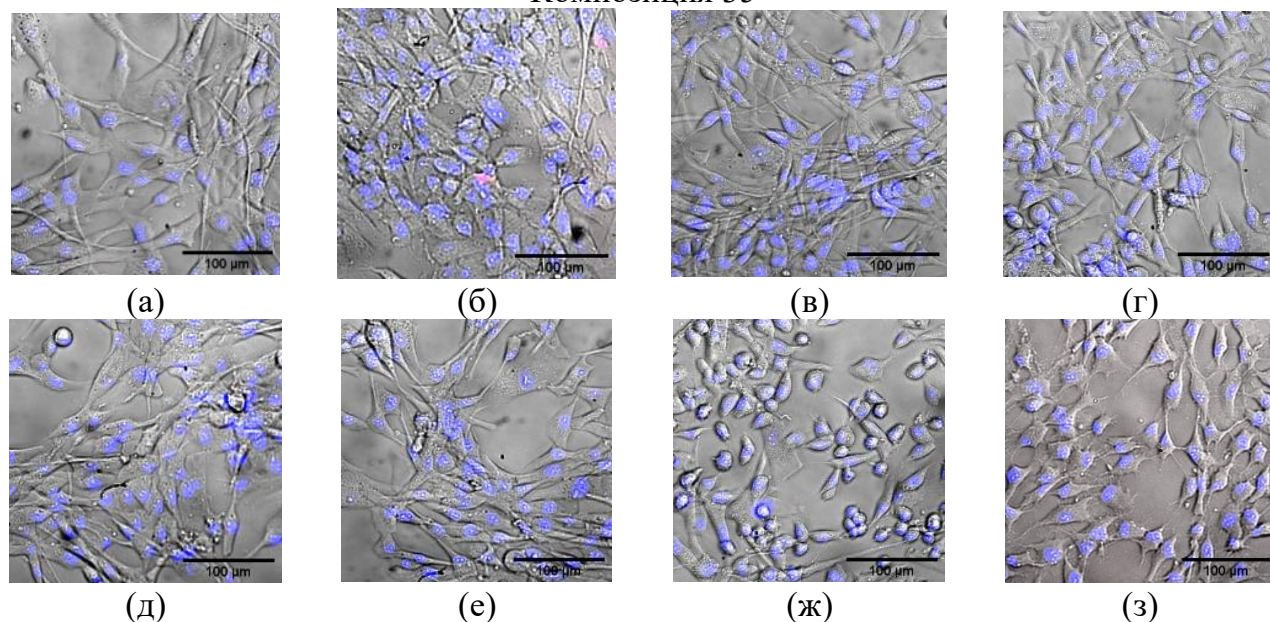


Рисунок 99 – Микрофотографии клеточных культур линии HSF на 3-й день культивирования в культуральной среде, находившейся в контакте с образцами полимерных материалов в течение 24 часов, для К34,35. Контроль (а), ТРО (б), ТРО-L (в), РТРО (г), ВАРО (д), ТМО (е), ТРО-ВР (ж), DiTMO (з). Микрофотографии представляют собой наложение 3 каналов: проходящий свет (серый цвет), Hoechst 33342 (синий цвет, ядра всех клеток), PI (розовый цвет, ядра нежизнеспособных клеток)

Более строгим испытанием является вариант, при котором 3D-печатные образцы находятся в прямом контакте с клетками. Жизнеспособность клеток также составляла более 90% для всех исследованных образцов (Рисунок 100).

Для более детального понимания цитотоксичности было проведено исследование размера ядер (Рисунок 101). Было показано, что ТРО, ВАРО и ТРО-ВР вызывали уменьшение размера клеточных ядер для К34, а для К35 уменьшение размера ядер наблюдалось при использовании ТРО и РТРО.

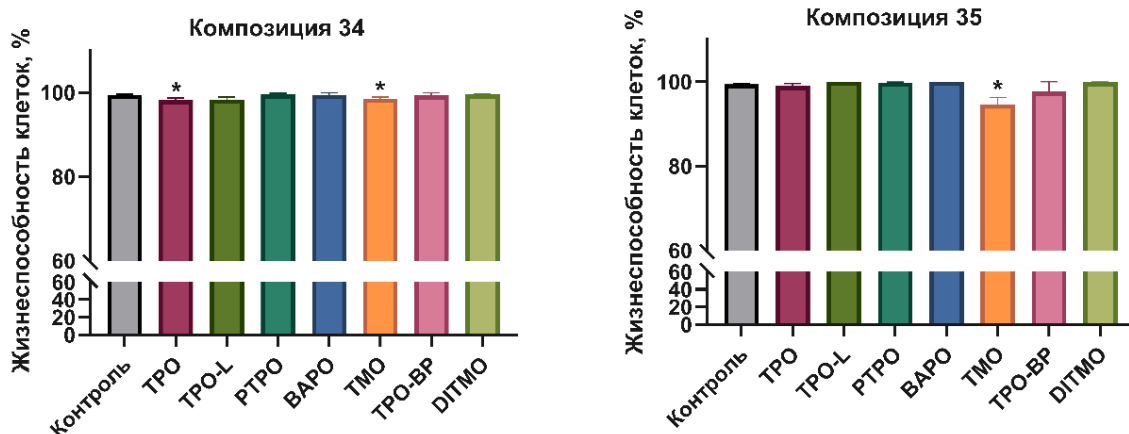


Рисунок 100 – Доля живых HSF-клеток, культивируемых на поверхности отверждённых материалов. * – $p < 0,05$ по сравнению с контролем, критерий Манна–Уитни

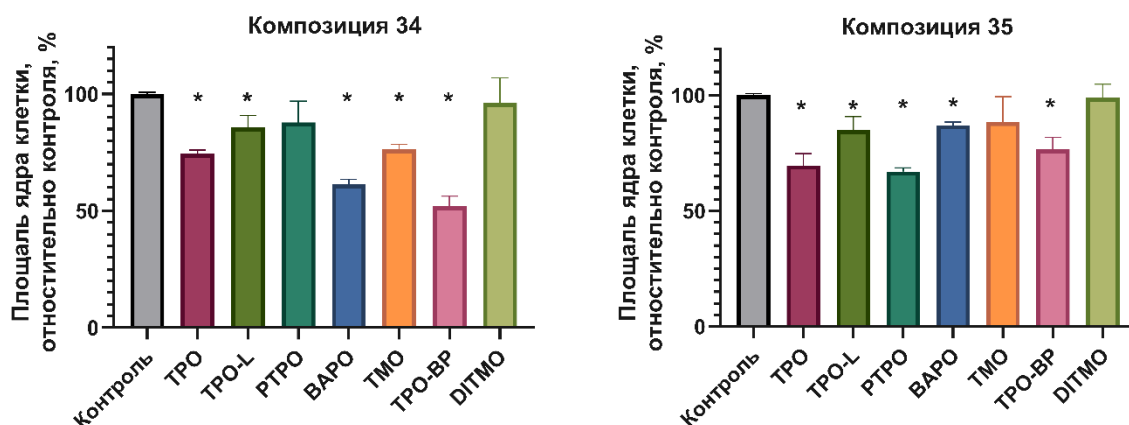


Рисунок 101 – Средний размер ядер HSF-клеток, культивируемых на поверхности отверждённых материалов. * – $p < 0,05$ по сравнению с контролем, критерий Манна – Уитни

С учётом всех полученных результатов анализа цитотоксичности *in vitro* можно предположить, что использование ТМО и ТРО-L в качестве ФИ может быть более сбалансированным по сравнению с ТРО и ТРО-ВР. С точки зрения токсичности они являются одними из наиболее перспективных кандидатов для применения в качестве ФИ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы можно сделать следующие **выводы**:

1. Направленный синтез олигоуретан(мет)акрилатов и олигоуретанмочевин(мет)акрилатов позволяет эффективно регулировать прочностные свойства как олигомеров, так и композиций на их основе для фотополимерной 3D печати. Показано, что введение нерекционноспособных бутильных заместителей в структуру ОУМА приводит к повышению прочности при трёхточечном изгибе в состоянии сразу после печати практически в два раза – с 47 до 86 МПа, что связано с повышением конверсии. Стоит отметить при дополнительной постобработке облучением наблюдается рост ударной вязкости при введении бутильной группы с 11,6 до 21,9 кДж/м², который связан с самопластификацией, что понижает хрупкость напечатанных изделий.
2. Показано, что изменение строения изоцианата позволяет эффективно регулировать вязкость в олигомерах. Замена симметричного ГМДИ на ИФДИ в ОУММА, содержащих асимметричные по реакционной способности NCO-группы, позволяет снизить динамическую вязкость олигомеров с 2600 до 1400 мПа·с (60 °C) за счёт уменьшения доли высокомолекулярных фракций.
3. Установлено, что использование *трет*-бутиламиноэтилметакрилата (*m*-БАЭМА) при синтезе ОУММА позволяет получать материалы с низкой твёрдостью по Шору А (75 ед.), но при этом с повышенными прочностью (7 МПа) и относительным удлинением (270 %) по сравнению с аналогами на основе ОУМА. Формирование взаимопроникающих сетей происходит только в системах на основе ОУММА при температуре деблокирования, причём гидроксилсодержащие агенты удлинения цепи преимущественно повышают относительное удлинение, а аминоксодержащие – прочность, что обеспечивает возможность тонкой настройки механических свойств.
4. Показано, что доступность активного водорода в отвержденных композициях на основе ОУММА существенно влияет на самовосстановление свойств напечатанных изделий. Композиции, содержащие в своем составе мономер *m*-БАЭМА, восстанавливали прочность при разрыве на 93%.
5. Установлено, что в прозрачных материалах увеличение интенсивности излучения сопровождается ростом E_c и снижением максимальной конверсии двойных связей при постоянной энергетической дозе. Так, при повышении интенсивности с 1 до 15 мВт/см²

E_c возрастала с 1,9 до 4,6 мДж/см² при 385 нм и с 6,8 до 11,4 мДж/см² при 405 нм, что согласуется с данными ИК-спектроскопии, где с увеличением мощности с 1 до 20 мВт/см² наблюдался рост E_c с 78 до 117 мДж/см².

6. Показано влияние строения и концентрации фотоинициаторов на процесс печати, точность и цитотоксичность получаемых изделий. Точность материалов растет с увеличением интенсивности поглощения излучения фотоинициатором и его концентрации. Так, увеличение концентрации ФИ ТМО с 1 до 2,5% при длине волны 405 нм привело к уменьшению минимального зазора с 70 до 10 мкм, что свидетельствует о более высокой точности.

Дальнейшее развитие тематики исследования может включать: 1) Изучение влияния строения исходных соединений с подвижным водородом (олигомеризованных и низкомолекулярных спиртов) на свойства синтезируемых ОУ(М)А и ОУМ(М)А для VPP светоотверждаемых материалов; 2) Расширение ряда аминных и гидроксилсодержащих, а также исследование тиол-содержащих АУЦ с целью получения более высоких физико-механических свойств эластичных материалов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность руководству компании ООО «ХАРЦ Лабс» – к.х.н. А.В. Адамову, А.Д. Юрасову, К.С. Чуркину, П.В. Сергееву – за предоставление материальной, технической и сырьевой базы, необходимой для выполнения диссертационной работы; благодарность коллективу Центра исследований и разработок компании ООО «ХАРЦ Лабс» за помощь в планировании, постановке и проведении экспериментов, а также за профессиональную поддержку на всех этапах исследования; глубокую признательность научному руководителю, к.х.н. П.П. Чапале за организацию научной работы, ценные рекомендации, внимание к результатам исследования и поддержку в процессе подготовки диссертации; благодарность родным и близким за понимание, терпение и поддержку в период выполнения диссертационной работы и подготовки текста диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

2PP	Двухфотонная полимеризация
2-ГБА	2-гидроксibuтилакрилат
2-ГМПА	2-гидроксипропилметакрилат
2-ГПА	2-гидроксипропилакрилат
2-ГПМА	2-гидроксипропилметакрилат
2-ГЭА	2-гидроксиэтилакрилат
2-ГЭМА	2-гидроксиэтилметакрилат
2-МГХ	2-метоксигидрохинон
3SP	Технология Scan, Spin, Selectively Photocure
4[EO]Bis-ЕМА	Диметакрилат этоксилированного бисфенола А (4 моль этиленоксида)
АУЦ	Агент удлинения цепи
ГМДИ	Гексаметилендиизоцианат
ГПХ	Гель-проникающая хроматография
ДАДЦГМ	Диаминодициклогексилметан
ДБДЛО	Дибutilдилаурат олова
ДСК	Дифференциальная сканирующая калориметрия
ДЭГ	Диэтиленгликоль
ИБА	Изоборнилакрилат
ИДФА	Изофорондиамин
ИФДИ	Изофорондиизоцианат
ОУ(М)А	Олигоуретан(мет)акрилат
ОУММА	Олигоуретанмочевинметакрилат
ППГ-ТО	Полипропиленгликольтриол
ПЭГ200ДМА	Полиэтиленгликоль (Mw = 200 г/моль)
<i>m</i> -БАЭМА	<i>трет</i> -бутиламиноэтилметакрилат
Т-ГМДИ	Изоцианурат гексаметилендиизоцианата
ТДИ	2,6-толуиленидиизоцианат
ТЭГДМА	Триэтиленгликольдиметакрилат
УДМА	Уретандиметакрилат
ФИ	Фотоинициатор
ЯМР	Ядерный магнитный резонанс

APPI	Фотоионизация при атмосферном давлении
BAPO	фенилбис(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксид
CLIP	Непрерывное формирование изделия через жидкую границу раздела
DiTMO	2,4,6-триметил-1,3-фенилен)бис((ди-р-толилфосфорил)метанон)
DLP	Цифровая световая проекция
DMD	Цифровое микрозеркальное устройство
LCD	Жидкокристаллический дисплей
LED	Светодиодный источник света
PTPO	Полимерный 2,4,6-триметилбензоил дифенилфосфиноксид
SLA	Стереолитография
TMO	2,4,6-триметилбензоилбис(4-метилфенил)фосфиноксид
TPO	2,4,6-триметилбензоил дифенилфосфиноксид
TPO-BP	Этокси(3-бензоил-2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфиноксид
TPO-L	2,4,6-триметилбензоилэтоксифенилфосфин оксид
VPP	Фотополимеризация в ванне

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hull C. Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography. US Pat. 4,575,330 1–16 // Book Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography. US Pat. 4,575,330 1–16 / Editor, 1986.
2. Yan X., Gu P. A review of rapid prototyping technologies and systems // Computer-Aided Design. – 1996. – Vol. 28, № 4. – P. 307-318.
3. Liaw C.-Y., Guvendiren M. Current and emerging applications of 3D printing in medicine // Biofabrication. – 2017. – Vol. 9, № 2. – P. 024102.
4. Thompson A., Maskery I., Leach R. K. X-ray computed tomography for additive manufacturing: a review // Measurement Science and Technology. – 2016. – Vol. 27, № 7. – P. 072001.
5. Junk S., Kuen C. Review of Open Source and Freeware CAD Systems for Use with 3D-Printing // Procedia CIRP. – 2016. – Vol. 50. – P. 430-435.
6. Dawood A., Marti B. M., Sauret-Jackson V., Darwood A. 3D printing in dentistry // British dental journal. – 2015. – Vol. 219, № 11. – P. 521-529.
7. Mikolajczyk T., Malinowski T., Moldovan L., Fuwen H., Paczkowski T., Ciobanu I. CAD CAM system for manufacturing innovative hybrid design using 3D printing // Procedia Manufacturing. – 2019. – Vol. 32. – P. 22-28.
8. Xu J., Gu X., Ding D., Pan Z., Chen K. A review of slicing methods for directed energy deposition based additive manufacturing // Rapid Prototyping Journal. – 2018. – Vol. 24, № 6. – P. 1012-1025.
9. Dizon J. R. C., Gache C. C. L., Cascolan H. M. S., Cancino L. T., Advincula R. C. Post-processing of 3D-printed polymers // Technologies. – 2021. – Vol. 9, № 3. – P. 61.
10. Karakurt I., Lin L. 3D printing technologies: techniques, materials, and post-processing // Current Opinion in Chemical Engineering. – 2020. – Vol. 28. – P. 134-143.
11. Malagutti L., Ronconi G., Zanelli M., Mollica F., Mazzanti V. A Post-Processing Method for Improving the Mechanical Properties of Fused-Filament-Fabricated 3D-Printed Parts // Processes. – 2022. – Vol. 10, № 11. – P. 2399.
12. Ngo T. D., Kashani A., Imbalzano G., Nguyen K. T. Q., Hui D. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges // Composites Part B: Engineering. – 2018. – Vol. 143. – P. 172-196.

13. Zak G., Sela M. N., Yevko V., Park C. B., Benhabib B. Layered-Manufacturing of Fiber-Reinforced Composites // *Journal of Manufacturing Science and Engineering*. – 1999. – Vol. 121, № 3. – P. 448-456.
14. Kim D., Shim J.-S., Lee D., Shin S.-H., Nam N.-E., Park K.-H., Shim J.-S., Kim J.-E. Effects of post-curing time on the mechanical and color properties of three-dimensional printed crown and bridge materials // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12, № 11. – P. 2762.
15. Prince J. D. 3D Printing: An Industrial Revolution // *Journal of Electronic Resources in Medical Libraries*. – 2014. – Vol. 11, № 1. – P. 39-45.
16. Waheed S., Cabot J. M., Macdonald N. P., Lewis T., Guijt R. M., Paull B., Breadmore M. C. 3D printed microfluidic devices: enablers and barriers // *Lab on a Chip*. – 2016. – Vol. 16, № 11. – P. 1993-2013.
17. Partanen J. Solid State Lasers for Stereolithography // *7th Annual Solid Freeform Fabrication Symposium Proceedings*. – 1996.
18. Weng Z., Zhou Y., Lin W., Senthil T., Wu L. Structure-property relationship of nano enhanced stereolithography resin for desktop SLA 3D printer // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2016. – Vol. 88. – P. 234-242.
19. Shah M., Ullah A., Azher K., Rehman A. U., Juan W., Aktürk N., Tüfekci C. S., Salamci M. U. Vat photopolymerization-based 3D printing of polymer nanocomposites: current trends and applications // *RSC Advances*. – 2023. – Vol. 13, № 2. – P. 1456-1496.
20. Tamez M. B. A., Taha I. A review of additive manufacturing technologies and markets for thermosetting resins and their potential for carbon fiber integration // *Additive Manufacturing*. – 2021. – Vol. 37. – P. 101748.
21. Maruo S., Nakamura O., Kawata S. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization // *Optics Letters*. – 1997. – Vol. 22, № 2. – P. 132-134.
22. Marschner D. E., Pagliano S., Huang P.-H., Niklaus F. A methodology for two-photon polymerization micro 3D printing of objects with long overhanging structures // *Additive Manufacturing*. – 2023. – Vol. 66. – P. 103474.
23. Gutermuth A., Maassen J., Harnisch E., Kuhlen D., Sauer-Budge A., Skazik-Voogt C., Engelmann K. Descemet's Membrane Biomimetic Microtopography Differentiates Human Mesenchymal Stem Cells Into Corneal Endothelial-Like Cells // *Cornea*. – 2019. – Vol. 38, № 1.

24. Sun C., Fang N., Wu D. M., Zhang X. Projection micro-stereolithography using digital micro-mirror dynamic mask // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2005. – Vol. 121, № 1. – P. 113-120.
25. Katal G., Tyagi N., Joshi A. Digital light processing and its future applications // *International journal of scientific and research publications*. – 2013. – Vol. 3, № 4. – P. 2250-3153.
26. Mostafa K., Qureshi A. J., Montemagno C. Tolerance Control Using Subvoxel Gray-Scale DLP 3D Printing // *ASME 2017 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*. – Vol. Volume 2: Advanced Manufacturing –, 2017. –.
27. Revilla-León M., Özcan M. Additive manufacturing technologies used for processing polymers: current status and potential application in prosthetic dentistry // *Journal of Prosthodontics*. – 2019. – Vol. 28, № 2. – P. 146-158.
28. Groth C., Kravitz N., Jones P., Graham J., Redmond W. Three-dimensional printing technology // *Journal of clinical orthodontics : JCO*. – 2014. – Vol. 48. – P. 475-485.
29. Tumbleston J. R., Shirvanyants D., Ermoshkin N., Janusziewicz R., Johnson A. R., Kelly D., Chen K., Pinschmidt R., Rolland J. P., Ermoshkin A., Samulski E. T., DeSimone J. M. Additive manufacturing. Continuous liquid interface production of 3D objects // *Science*. – 2015. – Vol. 347, № 6228. – P. 1349-52.
30. Rungrojwittayakul O., Kan J. Y., Shiozaki K., Swamidass R. S., Goodacre B. J., Goodacre C. J., Lozada J. L. Accuracy of 3D printed models created by two technologies of printers with different designs of model base // *Journal of Prosthodontics*. – 2020. – Vol. 29, № 2. – P. 124-128.
31. Tumbleston J. R., Shirvanyants D., Ermoshkin N., Janusziewicz R., Johnson A. R., Kelly D., Chen K., Pinschmidt R., Rolland J. P., Ermoshkin A. Continuous liquid interface production of 3D objects // *Science*. – 2015. – Vol. 347, № 6228. – P. 1349-1352.
32. Subedi S., Liu S., Wang W., Naser Shovon S. M. A., Chen X., Ware H. O. T. Multi-material vat photopolymerization 3D printing: a review of mechanisms and applications // *npj Advanced Manufacturing*. – 2024. – Vol. 1, № 1. – P. 9.
33. Kuang X., Zhao Z., Chen K., Fang D., Kang G., Qi H. J. High-speed 3D printing of high-performance thermosetting polymers via two-stage curing // *Macromolecular rapid communications*. – 2018. – Vol. 39, № 7. – P. 1700809.

34. Stereolithography: materials, processes and applications. / Bártolo P. J.: Springer Science & Business Media, 2011.
35. Method for making an object : патентная заявка GB201508178D0, United Kingdom / Photocentric Ltd. — заявл. 13.05.2015 ; опубл. 24.06.2015. — URL: <https://patents.google.com/patent/GB201508178D0/en> (дата обращения: 10.05.2026). //
36. Caplins B. W., Higgins C. I., Kolibaba T. J., Arp U., Miller C. C., Poster D. L., Zarobila C. J., Zong Y., Killgore J. P. Characterizing light engine uniformity and its influence on liquid crystal display based vat photopolymerization printing // Additive Manufacturing. — 2023. — Vol. 62. — P. 103381.
37. Quan H., Zhang T., Xu H., Luo S., Nie J., Zhu X. Photo-curing 3D printing technique and its challenges // Bioactive Materials. — 2020. — Vol. 5, № 1. — P. 110-115.
38. Bourell D., Beaman J., Wohlers T. History of Additive Manufacturing, 2020. — P. 1-8.
39. Radiation curing. / Glöckner P.: Vincentz Network GmbH & Co KG, 2009.
40. Yamaguchi Y., Kutal C. Benzoyl-substituted ferrocenes: An attractive new class of anionic photoinitiators // Macromolecules. — 2000. — Vol. 33, № 4. — P. 1152-1156.
41. Vitale A., Vu T. N. Coupling of electrospinning and photo-induced processes for advanced nanofibrous polymeric materials: current state-of-the-art and future perspectives // Soft Matter. — 2026.
42. Zhang L., Li L., Chen Y., Pi J., Liu R., Zhu Y. Recent Advances and Challenges in Long Wavelength Sensitive Cationic Photoinitiating Systems // Polymers. — 2023. — Vol. 15, № 11. — P. 2524.
43. Crivello J. Cationic polymerization—Iodonium and sulfonium salt photoinitiators // Initiators—poly-reactions—optical activity. — 2005. — P. 1-48.
44. Sangermano M., Malucelli G., Morel F., Decker C., Priola A. Cationic photopolymerization of vinyl ether systems: influence of the presence of hydrogen donor additives // European Polymer Journal. — 1999. — Vol. 35, № 4. — P. 639-645.
45. Sangermano M., Malucelli G., Bongiovanni R., Priola A. Photopolymerization of oxetane based systems // European Polymer Journal. — 2004. — Vol. 40, № 2. — P. 353-358.
46. Klikovits N., Knaack P., Bomze D., Krossing I., Liska R. Novel photoacid generators for cationic photopolymerization // Polymer Chemistry. — 2017. — Vol. 8, № 30. — P. 4414-4421.

47. Bener S., Yilmaz G., Yagci Y. Directly and Indirectly Acting Photoinitiating Systems for Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone // *ChemPhotoChem.* – 2021. – Vol. 5, № 12. – P. 1089-1093.
48. Rozenberg B. Cationic polymerization of ϵ -caprolactone in the presence of diols via activated monomer mechanism // *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia.* – Vol. 60 –Wiley Online Library, 1992. – P. 177-188.
49. Crivello J. V. The discovery and development of onium salt cationic photoinitiators // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.* – 1999. – Vol. 37, № 23. – P. 4241-4254.
50. Kabatc J., Ortyl J., Kostrzevska K. New kinetic and mechanistic aspects of photosensitization of iodonium salts in photopolymerization of acrylates // *Rsc Advances.* – 2017. – Vol. 7, № 66. – P. 41619-41629.
51. Gershoni G., Dodiuk H., Tenne R., Kenig S. Cationic Polymerized Epoxy and Radiation Cured Acrylate Blend Nanocomposites Based on WS₂ Nanoparticles—Part A: Curing Processes and Kinetics // *Journal of Composites Science.* – 2023. – Vol. 7, № 1. – P. 41.
52. Pierau L., Elia C., Akimoto J., Ito Y., Caillol S., Versace D.-L. Bio-sourced monomers and cationic photopolymerization—The green combination towards eco-friendly and non-toxic materials // *Progress in Polymer Science.* – 2022. – Vol. 127. – P. 101517.
53. Bagheri A., Jin J. Photopolymerization in 3D printing // *ACS Applied Polymer Materials.* – 2019. – Vol. 1, № 4. – P. 593-611.
54. Zhang J., Xiao P. 3D printing of photopolymers // *Polymer Chemistry.* – 2018. – Vol. 9, № 13. – P. 1530-1540.
55. Yang X., Song Y., Jiang Y., Wang X., Yang Y., Wang J., Wang X., He N., Lai G., Yu Y. Fabrication and performance of UV-curable Schiff base-containing antibacterial silicone modified materials // *Progress in Organic Coatings.* – 2023. – Vol. 174. – P. 107313.
56. Yang X., Cheng F., Fan Y., Song Y., He N., Lai G., Gong Z., Shen J. Highly transparent acrylate epoxidized soybean oil based UV-curable silicone-modified coatings with good thermal stability and flame retardancy // *Progress in Organic Coatings.* – 2022. – Vol. 165. – P. 106769.
57. Zhang Y., Sheng Y., Wang M., Lu X. UV-curable self-healing, high hardness and transparent polyurethane acrylate coating based on dynamic bonds and modified nano-silica // *Progress in Organic Coatings.* – 2022. – Vol. 172. – P. 107051.

58. Ott E., Fässler P., Grob B., Rist K., Vidal L., Lalevée J., Catel Y. Evaluation of novel urethane dimethacrylates as crosslinkers for the development of fracture tough dental materials containing a poly (ϵ -caprolactone)-polydimethylsiloxane-poly (ϵ -caprolactone) triblock copolymer // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2024. – Vol. 141, № 31. – P. e55724.

59. Madrigal E. L., Tichy A., Hosaka K., Ikeda M., Nakajima M., Tagami J. The effect of curing mode of dual-cure resin cements on bonding performance of universal adhesives to enamel, dentin and various restorative materials // *Dental materials journal*. – 2021. – Vol. 40, № 2. – P. 446-454.

60. Wu Y., Li R., Huang C., Wu J., Sun X., Situ Y., Huang H. New acyl phosphine oxides as high-performance and low migration type I photoinitiators of radical polymerization // *Progress in Organic Coatings*. – 2022. – Vol. 168. – P. 106876.

61. De Oliveira D. C. R. S., Rocha M. G., Gatti A., Correr A. B., Ferracane J. L., Sinhoret M. A. C. Effect of different photoinitiators and reducing agents on cure efficiency and color stability of resin-based composites using different LED wavelengths // *Journal of dentistry*. – 2015. – Vol. 43, № 12. – P. 1565-1572.

62. Bertolo M. V. L., Moraes R. d. C. M., Pfeifer C., Salgado V. E., Correr A. R. C., Schneider L. F. J. Influence of photoinitiator system on physical-chemical properties of experimental self-adhesive composites // *Brazilian dental journal*. – 2017. – Vol. 28. – P. 35-39.

63. Allen N. S. Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: Mechanisms and properties // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 1996. – Vol. 100, № 1. – P. 101-107.

64. Ji X., Liang J., Liu J., Shen J., Li Y., Wang Y., Jing C., Mabury S. A., Liu R. Occurrence, Fate, Human Exposure, and Toxicity of Commercial Photoinitiators // *Environmental Science & Technology*. – 2023. – Vol. 57, № 32. – P. 11704-11717.

65. Huang B., Li Y., Zhang W., Wei X. The Study on the Photopolymerization Reaction of UV-LED Inkjet Ink // *Applied Sciences in Graphic Communication and Packaging: Proceedings of 2017 49th Conference of the International Circle of Educational Institutes for Graphic Arts Technology and Management & 8th China Academic Conference on Printing and Packaging* –Springer, 2018. – P. 665-676.

66. Rudenko Y. G., Bazhanov D. A., Khasbiullin R. R., Shapagin A. V., Fedyakova N. V., Bermeshev M. V., Chapala P. P. UV curable urethane acrylates for 3D printing: the role of

functionality and chemical structure in tuning viscosity, reactivity and mechanical properties // Progress in Additive Manufacturing. – 2026.10.1007/s40964-026-01741-5.

67. Wang R., Damanik F., Kuhnt T., Jaminon A., Hafeez S., Liu H., Ippel H., Dijkstra P., Bouvy N., Schurgers L., Cate A., Dias A., Moroni L., Baker M. Biodegradable Poly(ester) Urethane Acrylate Resins for Digital Light Processing: From Polymer Synthesis to 3D Printed Tissue Engineering Constructs // Advanced Healthcare Materials. – 2023.10.1002/adhm.202202648.

68. Laksin M., Babij H., Sirotto P. Energy curable, water washable printing inks suitable for waterless lithographic printing // Book Energy curable, water washable printing inks suitable for waterless lithographic printing / EditorGoogle Patents, 2004.

69. Wang L., Zhang F., Liu Y., Du S., Leng J. Photosensitive composite inks for digital light processing four-dimensional printing of shape memory capture devices // ACS applied materials & interfaces. – 2021. – Vol. 13, № 15. – P. 18110-18119.

70. Scott P. J., Meenakshisundaram V., Chartrain N. A., Sirrine J. M., Williams C. B., Long T. E. Additive manufacturing of hydrocarbon elastomers via simultaneous chain extension and cross-linking of hydrogenated polybutadiene // ACS Applied Polymer Materials. – 2019. – Vol. 1, № 4. – P. 684-690.

71. Tasic S., Bozic B., Dunjic B. Synthesis of new hyperbranched urethane-acrylates and their evaluation in UV-curable coatings // Progress in Organic Coatings. – 2004. – Vol. 51, № 4. – P. 320-327.

72. Dzunuzovic E., Tasic S., Bozic B., Babic D., Dunjic B. UV-curable hyperbranched urethane acrylate oligomers containing soybean fatty acids // Progress in Organic Coatings. – 2005. – Vol. 52, № 2. – P. 136-143.

73. Çanak T. Ç., Serhatlı İ. E. Synthesis of fluorinated urethane acrylate based UV-curable coatings // Progress in Organic Coatings. – 2013. – Vol. 76, № 2. – P. 388-399.

74. Mudri N. H., Abdullah L. C., Aung M. M., Salleh M. Z., Awang Biak D. R., Rayung M. Comparative study of aromatic and cycloaliphatic isocyanate effects on physico-chemical properties of bio-based polyurethane acrylate coatings // Polymers. – 2020. – Vol. 12, № 7. – P. 1494.

75. Wu T., Ding X., Yuan K., Liu T., Lai G., Chen Q. Synthesis and characterization of silicon-modified polyurethane acrylate for UV-thermal dual curing in three dimensional printing // ACS Applied Polymer Materials. – 2024. – Vol. 6, № 14. – P. 8585-8597.

76. Rosu D., Rosu L., Cascaval C. N. IR-change and yellowing of polyurethane as a result of UV irradiation // *Polymer Degradation and Stability*. – 2009. – Vol. 94, № 4. – P. 591-596.
77. Mouren A., Avérous L. Sustainable cycloaliphatic polyurethanes: from synthesis to applications // *Chemical Society Reviews*. – 2023. – Vol. 52, № 1. – P. 277-317.
78. Пихуров Д. Полиуретановые пены, наполненные гидрофильными и гидрофобными наночастицами: взаимосвязь физических свойств и структуры ячеек; СПб., 2018, 2018.
79. Choe H., Kim J. H. Reactivity of isophorone diisocyanate in fabrications of polyurethane foams for improved acoustic and mechanical properties // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2019. – Vol. 69. – P. 153-160.
80. Chattopadhyay D. K., Raju K. V. S. N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications // *Progress in Polymer Science*. – 2007. – Vol. 32, № 3. – P. 352-418.
81. Zhang J., Tu W., Dai Z. Synthesis and characterization of transparent and high impact resistance polyurethane coatings based on polyester polyols and isocyanate trimers // *Progress in Organic Coatings*. – 2012. – Vol. 75, № 4. – P. 579-583.
82. Decker C., Moussa K., Bendaikha T. Photodegradation of UV-cured coatings II. Polyurethane-acrylate networks // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1991. – Vol. 29, № 5. – P. 739-747.
83. Barbeau P., Gerard J. F., Magny B., Pascault J. P. Effect of the diisocyanate on the structure and properties of polyurethane acrylate prepolymers // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2000. – Vol. 38, № 21. – P. 2750-2768.
84. Uryu T., Shimazu H., Matsuzaki K. Stereoregularity of poly (propylene oxide) by carbon-13 NMR spectroscopy and the mechanism of polymerization // *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*. – 1973. – Vol. 11, № 4. – P. 275-278.
85. 廖峰 F., 曾幸荣 X.-r., 李红强 H.-q., 赖学军 X.-j., 赵富春 F.-c. Synthesis and properties of UV curable polyurethane acrylates based on two different hydroxyethyl acrylates // *Journal of Central South University*. – 2012. – Vol. 19.
86. Chen H., Lee S.-Y., Lin Y.-M. Synthesis and formulation of PCL-based urethane acrylates for DLP 3D printers // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12, № 7. – P. 1500.

87. Pezzana L., Riccucci G., Spriano S., Battezzore D., Sangermano M., Chiappone A. 3d printing of pdms-like polymer nanocomposites with enhanced thermal conductivity: Boron nitride based photocuring system // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11, № 2. – P. 373.
88. Zhao T., Yu R., Li X., Zhang Y., Yang X., Zhao X., Huang W. A comparative study on 3D printed silicone-epoxy/acrylate hybrid polymers via pure photopolymerization and dual-curing mechanisms // *Journal of Materials Science*. – 2019. – Vol. 54, № 6. – P. 5101-5111.
89. Zhao T., Li X., Yu R., Zhang Y., Yang X., Zhao X., Wang L., Huang W. Silicone-epoxy-based hybrid photopolymers for 3D printing // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2018. – Vol. 219, № 10. – P. 1700530.
90. Musgrave G., Reese C., Kirk T., Wang C. Solventless Dual-Cure Liquid Resins Via Circular Use of Phthalic Anhydride for Recyclable Composite Applications // *Macromolecular rapid communications*. – 2025. – Vol. 46. – P. e2400909.
91. Bednarczyk P., Mozelewska K., Klebko J., Rokicka J., Ossowicz-Rupniewska P. Impact of the Chemical Structure of Photoreactive Urethane (Meth)Acrylates with Various (Meth)Acrylate Groups and Built-In Diels–Alder Reaction Adducts on the UV-Curing Process and Self-Healing Properties // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15, № 4. – P. 924.
92. Danso R., Hoedebecke B., Whang K., Sarrami S., Johnston A., Flipse S., Wong N., Rawls H. Development of an oxirane/acrylate interpenetrating polymer network (IPN) resin system // *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. – 2018. – Vol. 34.
93. Moharamzadeh K., Brook I. M., Van Noort R. Biocompatibility of Resin-based Dental Materials // *Materials*. – 2009. – Vol. 2, № 2. – P. 514-548.
94. Blaschke U., Eismann K., Böhme A., Paschke A., Schüürmann G. Structural Alerts for the Excess Toxicity of Acrylates, Methacrylates, and Propiolates Derived from Their Short-Term and Long-Term Bacterial Toxicity // *Chemical Research in Toxicology*. – 2012. – Vol. 25, № 1. – P. 170-180.
95. Gabriel R., Paweł G. P., Magdalena M. Non-isocyanate polyurethanes: synthesis, properties, and applications // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2015. – Vol. 26. – P. 707-761.
96. Zhang X., Zan X., Yin J., Wang J. Non-Isocyanate Urethane Acrylate Derived from Isophorone Diamine: Synthesis, Characterization and Its Application in 3D Printing // *Molecules*. – 2024. – Vol. 29, № 11. – P. 2639.

97. Singh N., Bakhshi H., Meyer W. Developing non-isocyanate urethane-methacrylate photo-monomers for 3D printing application // RSC Advances. – 2020. – Vol. 10, № 72. – P. 44103-44110.
98. Wang X., Soucek M. D. Investigation of non-isocyanate urethane dimethacrylate reactive diluents for UV-curable polyurethane coatings // Progress in Organic Coatings. – 2013. – Vol. 76, № 7. – P. 1057-1067.
99. Zareanshahraki F., Asemani H., Skuza J., Mannari V. Synthesis of non-isocyanate polyurethanes and their application in radiation-curable aerospace coatings // Progress in Organic Coatings. – 2020. – Vol. 138. – P. 105394.
100. Centeno-Pedraza A., Freixa Z., Feola R., Lunzer F., Garcia-Suarez E. J., Ortiz P. Bringing non-isocyanate polyurethanes closer to industrial implementation using carbonated soybean oil-based amino hardeners // Progress in Organic Coatings. – 2023. – Vol. 185. – P. 107925.
101. Polymer foams handbook: engineering and biomechanics applications and design guide. / Mills N.: Elsevier, 2007.
102. Polyurethanes: science, technology, markets, and trends. / Sonnenschein M. F.: John Wiley & Sons, 2021.
103. Bloodworth A. J., Davies A. G. 975. Organometallic reactions. Part I. The addition of tin alkoxides to isocyanates // Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1965.10.1039/JR9650005238 № 0. – P. 5238-5244.
104. Draye A.-C., Tondeur J.-J. Kinetic study of organotin-catalyzed alcohol–isocyanate reactions: Part 1: Inhibition by carboxylic acids in toluene // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 1999. – Vol. 138, № 2-3. – P. 135-144.
105. Pandey R. K., Dagade S. P., Dongare M. K., Kumar P. Synthesis of carbamates using yttria-zirconia based Lewis acid catalyst // Synthetic communications. – 2003. – Vol. 33, № 23. – P. 4019-4027.
106. Tillet G., Boutevin B., Ameduri B. Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature // Progress in polymer science. – 2011. – Vol. 36, № 2. – P. 191-217.
107. Van Maris R., Tamano Y., Yoshimura H., Gay K. M. Polyurethane catalysis by tertiary amines // Journal of cellular plastics. – 2005. – Vol. 41, № 4. – P. 305-322.

108. Pastore G., Gabrielli S., Giacomantonio R., Lupidi G., Capodaglio S., Stella F., Leone E., Compagnucci T., Marcantoni E. An efficient synthesis of bio-based Poly (urethane-acrylate) by SiO₂-Supported CeCl₃· 7H₂O–NaI as recyclable Catalyst // Results in Materials. – 2022. – Vol. 15. – P. 100294.
109. Velankar S., Pazos J., Cooper S. L. High-performance UV-curable urethane acrylates via deblocking chemistry // Journal of applied polymer science. – 1996. – Vol. 62, № 9. – P. 1361-1376.
110. Atai M., Ahmadi M., Babanzadeh S., Watts D. C. Synthesis, characterization, shrinkage and curing kinetics of a new low-shrinkage urethane dimethacrylate monomer for dental applications // Dent Mater. – 2007. – Vol. 23, № 8. – P. 1030-41.
111. Li X., Yu R., He Y., Zhang Y., Yang X., Zhao X., Huang W. Self-healing polyurethane elastomers based on a disulfide bond by digital light processing 3D printing // ACS Macro Letters. – 2019. – Vol. 8, № 11. – P. 1511-1516.
112. Lim W.-B., Bae J.-H., Seo M.-J., Min J.-G., Lee J.-H., Kim S. H., Jung Y.-S., Huh P. A novel UV-curable acryl-polyurethane for flexural 3D printing architectures // Additive Manufacturing. – 2022. – Vol. 51. – P. 102625.
113. Swiderski K., Khudyakov I. Synthesis and Properties of Urethane Acrylate Oligomers: Direct versus Reverse Addition // Industrial & Engineering Chemistry Research - IND ENG CHEM RES. – 2004. – Vol. 43. – P. 6281-6284.
114. Paraskar P. M., Hatkar V. M., Kulkarni R. D. Facile synthesis and characterization of renewable dimer acid-based urethane acrylate oligomer and its utilization in UV-curable coatings // Progress in Organic Coatings. – 2020. – Vol. 149. – P. 105946.
115. Xu Y., Zhang J., Wang H., Xie D. Preparation of a low viscosity urethane-based composite for improved dental restoratives // Dental Materials Journal. – 2018. – Vol. 37, № 3. – P. 400-407.
116. Buruiana T., Melinte V., Stroea L., Buruiana E. Urethane Dimethacrylates with Carboxylic Groups as Potential Dental Monomers. Synthesis and Properties // Polymer Journal. – 2009. – Vol. 41. – P. 978-987.
117. Jan Y.-D., Lee B.-S., Lin C.-P., Tseng W.-Y. Biocompatibility and cytotoxicity of two novel low-shrinkage dental resin matrices // Journal of the Formosan Medical Association. – 2014. – Vol. 113, № 6. – P. 349-355.

118. Hu Y., Zhu G., Zhang J., Huang J., Yu X., Shang Q., An R., Liu C., Hu L., Zhou Y. Rubber Seed Oil-Based UV-Curable Polyurethane Acrylate Resins for Digital Light Processing (DLP) 3D Printing // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26, № 18. – P. 5455.
119. Heintz A., Duffy D., Hsu S. Effects of Reaction Temperature on the Formation of Polyurethane Prepolymer Structures // *Macromolecules*. – 2003. – Vol. 36.
120. Duffy D. J., Heintz A. M., Stidham H. D., Hsu S. L., Suen W., Paul C. W. The competitive influence of specific interactions and extent of reaction on the miscibility of ternary reactive polymer blends: model for polyurethane adhesives // *International journal of adhesion and adhesives*. – 2005. – Vol. 25, № 1. – P. 39-46.
121. Sheikh N., Katbab A. A., Mirzadeh H. Isocyanate-terminated urethane prepolymer as bioadhesive base material: synthesis and characterization // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. – 2000. – Vol. 20. – P. 299-304.
122. Šebenik U., Krajnc M. Influence of the soft segment length and content on the synthesis and properties of isocyanate-terminated urethane prepolymers // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. – 2007. – Vol. 27, № 7. – P. 527-535.
123. Lapprand A., Boisson F., Delolme F., Méchin F., Pascault J.-P. Reactivity of isocyanates with urethanes: Conditions for allophanate formation // *Polymer degradation and stability*. – 2005. – Vol. 90, № 2. – P. 363-373.
124. Wagner K. Niedermolekulare Polyisocyanate mit Biuret-Struktur // *Angewandte Chemie*. – 1962. – Vol. 74, № 21. – P. 799-801.
125. Kogon I. Chemistry of Aryl Isocyanates: Rate and Equilibrium Constants for the Formation of Ethyl α , γ -Diarylallophanate // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1959. – Vol. 24, № 1. – P. 83-86.
126. Dassin S., Dumon M., Mechin F., Pascault J. p. Thermoplastic polyurethanes (TPUs) with grafted organosilane moieties: A new way of improving thermomechanical behavior // *Polymer Engineering & Science*. – 2002. – Vol. 42, № 8. – P. 1724-1739.
127. Seo W., Park J., Sung Y., Hwang D., Kim W., Lee H. Properties of water-blown rigid polyurethane foams with reactivity of raw materials // *Journal of applied polymer science*. – 2004. – Vol. 93, № 5. – P. 2334-2342.
128. Dušek K., Špírková M., Ilavský M. Network formation in polyurethanes due to allophanate and biuret formation: Gel fraction and equilibrium modulus // *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*. – Vol. 45 –Wiley Online Library, 1991. – P. 87-95.

129. Arnold s. R., Nelson J., Verbanc J. Recent advances in isocyanate chemistry // Chemical reviews. – 1957. – Vol. 57, № 1. – P. 47-76.
130. Ulrich H. Chemistry and technology of isocyanates // (No Title). – 1996.
131. Becker H., Vogel H. Stabilization of Acrylic Esters // Chemical Engineering & Technology. – 2004. – Vol. 27, № 10. – P. 1122-1126.
132. Becker H., Vogel H. The Role of Hydroquinone Monomethyl Ether in the Stabilization of Acrylic Acid // Chemical Engineering & Technology. – 2006. – Vol. 29, № 10. – P. 1227-1231.
133. Fujisawa S., Kadoma Y. Effect of phenolic compounds on the polymerization of methyl methacrylate // Dent Mater. – 1992. – Vol. 8, № 5. – P. 324-6.
134. Ning H., Chen S., Liu Y. e., Qu B., Zheng Y., Liu X., Li W., Wang R., Chen N., Zhuo D. Polybutadiene polyurethane acrylate photosensitive resin and its application in 3D printing // Journal of Science: Advanced Materials and Devices. – 2025. – Vol. 10, № 1. – P. 100844.
135. Mjøsund H., Wikant A. The influence of the Bis-EMA content on the sorption and solubility of dental composite resins //. – 2012.
136. Ogliari F. A., Ely C., Zanchi C. H., Fortes C. B. B., Samuel S. M. W., Demarco F. F., Petzhold C. L., Piva E. Influence of chain extender length of aromatic dimethacrylates on polymer network development // Dental Materials. – 2008. – Vol. 24, № 2. – P. 165-171.
137. Zheng G., Lu M., Rui X. The effect of polyether functional polydimethylsiloxane on surface and thermal properties of waterborne polyurethane // Applied Surface Science. – 2017. – Vol. 399. – P. 272-281.
138. Zhang W., Zhang T., Liu H., Zheng Y., Zhong Y., Wang G., Zhu Q., Liu X., Zhang L., Li H. Synthesis and characterization of a novel hydroxy telechelic polyfluoroether to enhance the properties of HTPB solid propellant binders // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2022. – Vol. 648. – P. 129199.
139. Puszka A., Kultys A. New thermoplastic polyurethane elastomers based on aliphatic diisocyanate: Synthesis and characterization // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2017. – Vol. 128, № 1. – P. 407-416.
140. Chen Q., Wang C., Li Y., Feng L., Huang S. Performance development of polyurethane elastomer composites in different construction and curing environments // Construction and Building Materials. – 2023. – Vol. 365. – P. 130047.

141. Fernandes P. A., Ramos M. J. Theoretical insights into the mechanism for thiol/disulfide exchange // *Chemistry—A European Journal*. – 2004. – Vol. 10, № 1. – P. 257-266.
142. Xu J., Liu Y., Hsu S.-h. Hydrogels based on Schiff base linkages for biomedical applications // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24, № 16. – P. 3005.
143. Dirksen A., Yegneswaran S., Dawson P. E. Bisarylhydrazones as Exchangeable Biocompatible Linkers // *Angewandte Chemie (International ed. in English)*. – 2010. – Vol. 49, № 11. – P. 2023.
144. Kaneko T., Garcia R. V., Chau A. L., Pitenis A. A., Huang S., Moran B. D., Bailey S. J., Hawker C. J., Read de Alaniz J. Radical-Free Digital Light Processing 3D Printing of Hydrogels Using a Photo-Caged Cyclopentadiene Diels–Alder Strategy // *Advanced Functional Materials*. – 2026. – Vol. 36, № 7. – P. e14415.
145. Zou W., Dong J., Luo Y., Zhao Q., Xie T. Dynamic covalent polymer networks: from old chemistry to modern day innovations // *Advanced materials*. – 2017. – Vol. 29, № 14. – P. 1606100.
146. Li Y., Zhou M., Wang R., Han H., Huang Z., Wang J. Self-healing polyurethane elastomers: An essential review and prospects for future research // *European Polymer Journal*. – 2024. – Vol. 214. – P. 113159.
147. McConnell A. J., Wood C. S., Neelakandan P. P., Nitschke J. R. Stimuli-responsive metal–ligand assemblies // *Chemical Reviews*. – 2015. – Vol. 115, № 15. – P. 7729-7793.
148. Durand-Silva A., Cortés-Guzmán K. P., Johnson R. M., Perera S. D., Diwakara S. D., Smaldone R. A. Balancing self-healing and shape stability in dynamic covalent photoresins for stereolithography 3D printing // *ACS Macro Letters*. – 2021. – Vol. 10, № 4. – P. 486-491.
149. Zvonkina I. J., Hilt M. Tuning the mechanical performance and adhesion of polyurethane UV cured coatings by composition of acrylic reactive diluents // *Progress in Organic Coatings*. – 2015. – Vol. 89. – P. 288-296.
150. Khatri C. A., Stansbury J. W., Schultheisz C. R., Antonucci J. M. Synthesis, characterization and evaluation of urethane derivatives of Bis-GMA // *Dental Materials*. – 2003. – Vol. 19, № 7. – P. 584-588.
151. Yildiz E., Güçlü H., Yildirim H., Kuyulu A., Güngör A. Effects of reactive diluents on mechanical and physical properties of a UV curable acrylated urethane prepolymer // *Die*

Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics. – 1995. – Vol. 230, № 1. – P. 105-115.

152. Bao F., Shi W. Synthesis and properties of hyperbranched polyurethane acrylate used for UV curing coatings // Progress in Organic Coatings. – 2010. – Vol. 68, № 4. – P. 334-339.

153. Mishra R. S., Mishra A. K., Raju K. V. S. N. Synthesis and property study of UV-curable hyperbranched polyurethane acrylate/ZnO hybrid coatings // European Polymer Journal. – 2009. – Vol. 45, № 3. – P. 960-966.

154. Yin B., Zhang J. A novel photocurable modified epoxy resin for high heat resistance coatings // Colloid and Polymer Science. – 2020. – Vol. 298.

155. Piedra-Cascón W., Krishnamurthy V. R., Att W., Revilla-León M. 3D printing parameters, supporting structures, slicing, and post-processing procedures of vat-polymerization additive manufacturing technologies: A narrative review // Journal of Dentistry. – 2021. – Vol. 109. – P. 103630.

156. Jacobs P. F. Rapid Prototyping & Manufacturing: Fundamentals of Stereolithography –, 1992. –.

157. Stereolithography cure process modeling. / Tang Y.: Georgia Institute of Technology, 2005.

158. Rapid prototyping & manufacturing: fundamentals of stereolithography. / Jacobs P. F.: Society of Manufacturing Engineers, 1992.

159. Choong Y. Y. C., Maleksaeedi S., Eng H., Wei J., Su P.-C. 4D printing of high performance shape memory polymer using stereolithography // Materials & Design. – 2017. – Vol. 126. – P. 219-225.

160. Tomeckova V., Halloran J. W. Critical energy for photopolymerization of ceramic suspensions in acrylate monomers // Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – Vol. 30, № 16. – P. 3273-3282.

161. Liravi F., Das S., Zhou C. Separation force analysis based on cohesive delamination model for bottom-up stereolithography using finite element analysis // 2014 International Solid Freeform Fabrication Symposium –University of Texas at Austin, 2014. –.

162. Lee J. H., Prud'homme R. K., Aksay I. A. Cure depth in photopolymerization: Experiments and theory // Journal of Materials Research. – 2001. – Vol. 16, № 12. – P. 3536-3544.

163. Bonada J., Muguruza A., Fernández-Francos X., Ramis X. Influence of exposure time on mechanical properties and photocuring conversion ratios for photosensitive materials used in Additive Manufacturing // *Procedia Manufacturing*. – 2017. – Vol. 13. – P. 762-769.

164. Bennett J. Measuring UV curing parameters of commercial photopolymers used in additive manufacturing // *Additive Manufacturing*. – 2017. – Vol. 18. – P. 203-212.

165. Ligon S. C., Liska R., Stampfl J., Gurr M., Mülhaupt R. Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing // *Chemical Reviews*. – 2017. – Vol. 117, № 15. – P. 10212-10290.

166. Nazim A., Zidek K., Lazorik P., Pitel J. ASSESSMENT OF PHOTOGRAMMETRY TECHNIQUES FOR 3D MODEL ACQUISITION: A COMPARATIVE STUDY ON THE ACCURACY AND SUITABILITY OF SCANNED MODELS COMPARED TO CAD REFERENCES // *MM Science Journal*. – 2024.

167. Minetola P. The importance of a correct alignment in contactless inspection of additive manufactured parts // *International journal of precision engineering and manufacturing*. – 2012. – Vol. 13, № 2. – P. 211-218.

168. Nechausov S., Aleksanova A., Morozov O., Babkin A., Kepman A., Avdeev V., Bulgakov B. Heat-resistant phthalonitrile-based resins for 3D printing via vat photopolymerization // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2022. – Vol. 4, № 10. – P. 6958-6968.

169. Billerbeck K., Hägele C., Träger J. Relation of the working curve and exposure intensity in VPP 3D-printing // *Progress in Additive Manufacturing*. – 2024. – Vol. 9, № 4. – P. 1015-1023.

170. Bail R., Hong J. Y., Chin B. D. Effect of a red-shifted benzotriazole UV absorber on curing depth and kinetics in visible light initiated photopolymer resins for 3D printing // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2016. – Vol. 38. – P. 141-145.

171. Hofstetter C., Orman S., Baudis S., Stampfl J. Combining cure depth and cure degree, a new way to fully characterize novel photopolymers // *Additive Manufacturing*. – 2018. – Vol. 24. – P. 166-172.

172. Schönl F., Demleitner M., Angermann J., Fässler P., Lamparth I., Rist K., Schnur T., Catel Y., Rosenfeldt S., Ruckdäschel H. Synthesis and evaluation of novel urethane macromonomers for the formulation of fracture tough 3D printable dental materials // *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. – 2024. – Vol. 160. – P. 106737.

173. Rudenko Y. G., Fedyakova N., Bermeshev M., Chapala P. Oligourethane Urea Methacrylates Based on tert-Butylaminoethylmethacrylate for Photopolymer 3D Printing // Polymer Science, Series B. – 2026. – Vol. 68, № 2. – P. 8.

174. Синтепол 3603: описание продукта [Электронный ресурс] // Группа компаний «Синтез ОКА». URL: <https://sintez-oka.com/products/polyethers/sintepol-3603/> (дата обращения: 28.05.2026). –

175. Pilch-Pitera B., Byczyński Ł. Study on the thermal behavior of new blocked polyisocyanates for polyurethane powder coatings // Progress in Organic Coatings. – 2016. – Vol. 101. – P. 240-244.

176. Jana S., Samanta D., Fahad M. M., Jaisankar S. N., Kim H. Blocking and Deblocking of Diisocyanate to Synthesize Polyurethanes // Polymers. – 2021. – Vol. 13, № 17. – P. 2875.

177. Collins G. Reactions of UV curable resin formulations and neat multifunctional acrylates. II. Photoinitiated polymerization of neat 1, 6-hexanediol diacrylate //. – 1979.

178. Arsu N. Use of 2-(N-methyl-N-phenylamino)-1-phenylethanol as synergist in UV-curing applications // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2002. – Vol. 153, № 1-3. – P. 129-133.

179. Saravanan S., Dubey R. S. Optical and morphological studies of TiO₂ nanoparticles prepared by sol–gel method // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol. 47. – P. 1811-1814.

180. Han D., Meng Z., Wu D., Zhang C., Zhu H. Thermal properties of carbon black aqueous nanofluids for solar absorption // Nanoscale research letters. – 2011. – Vol. 6. – P. 457.

181. Rudenko Y., Lozovaya A., Asanova L., Fedyakova N., Chapala P. Light intensity influence on critical energy and penetration depth for vat photopolymerization technology // Progress in Additive Manufacturing. – 2024. – Vol. 9, № 2. – P. 553-561.

182. Zhao W., Wang Y., Wang A., Wu L., Wang Q. Facile synthesis and photocatalytic activity of a novel titanium dioxide nanocomposite coupled with zinc porphyrin // Nanomaterials and Nanotechnology. – 2016. – Vol. 6. – P. 1847980416669487.

183. Rudenko Y., Prosyankin E., Mustafina A., Fuki M., Borisov R., Fedyakova N., Bermeshev M., Chapala P. Investigation of the Light Intensity and Temperature Influences on Double Bond Conversion in Resins for Vat Photopolymerization via Fourier Transform Infrared Spectroscopy // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2025. – Vol. 226, № 9. – P. 2400398.

184. Lin J.-T., Liu H.-W., Chen K.-T., Cheng D.-C. Modeling the kinetics, curing depth, and efficacy of radical-mediated Photopolymerization: the role of oxygen inhibition, viscosity, and dynamic light intensity // *Frontiers in chemistry*. – 2019. – Vol. 7. – P. 760.
185. Liu G., Li Y., Yang L., Wei Y., Wang X., Wang Z., Tao L. Cytotoxicity study of polyethylene glycol derivatives // *RSC advances*. – 2017. – Vol. 7, № 30. – P. 18252-18259.
186. Yoshii E. Cytotoxic effects of acrylates and methacrylates: relationships of monomer structures and cytotoxicity // *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials and The Japanese Society for Biomaterials*. – 1997. – Vol. 37, № 4. – P. 517-524.
187. Filimonova E., Lozovaya A., Prosyankin E., Mustafina A., Chapala P. Thermal treatment influence on optical properties of 3D printed objects by vat photopolymerization // *Progress in Additive Manufacturing*. – 2025. – Vol. 10, № 4. – P. 2703-2713.
188. Rudenko Y., Kozlov V., Burmistrov D., Fedyakova N., Bermeshev M., Chapala P. Comprehensive investigation of phosphine oxide photoinitiators for vat photopolymerization // *Progress in Additive Manufacturing*. – 2025. – Vol. 10, № 10. – P. 8405-8418.
189. Eidet J. R., Pasovic L., Maria R., Jackson C. J., Utheim T. P. Objective assessment of changes in nuclear morphology and cell distribution following induction of apoptosis // *Diagnostic pathology*. – 2014. – Vol. 9, № 1. – P. 92.
190. Filippi-Chiela E. C., Oliveira M. M., Jurkovski B., Callegari-Jacques S. M., Silva V. D. d., Lenz G. Nuclear morphometric analysis (NMA): screening of senescence, apoptosis and nuclear irregularities // . – 2012.
191. Serov D. A., Burmistrov D. E., Simakin A. V., Astashev M. E., Uvarov O. V., Tolordava E. R., Semenova A. A., Lisitsyn A. B., Gudkov S. V. Composite coating for the food industry based on fluoroplast and ZnO-NPs: physical and chemical properties, antibacterial and antibiofilm activity, cytotoxicity // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12, № 23. – P. 4158.
192. Kholodenko I. V., Kholodenko R. V., Majouga A. G., Yarygin K. N. Apoptotic MSCs and MSC-derived apoptotic bodies as new therapeutic tools // *Current Issues in Molecular Biology*. – 2022. – Vol. 44, № 11. – P. 5153-5172.
193. Reinhardt C. A., Pelli D. A., Sandvold M. Cell detachment and growth of fibroblasts as parameters for cytotoxicity of inorganic metal salts in vitro // *Cell biology and toxicology*. – 1985. – Vol. 1, № 2. – P. 33-43.

ПРИЛОЖЕНИЕ



HARZ Labs
MATERIALS FOR 3D PRINTING

Общество с ограниченной ответственностью «ХАРЦ Лабс»
ИНН 7751087784 • КПП 502901001 • ОГРН 5177746037728

141013 Московская
область, г.о. Мытищи, г.
Мытищи, ул. Силикатная,
влд. 51А к.5

info@harzlabs.ru
8 800 550 9344
+74952910202

Проректору по науке

РХТУ им. Д. И. Менделеева

Р.А. Козловскому

125047 г. Москва, Миусская пл, д. 9

Акт о внедрении

Настоящим подтверждается, что результаты диссертационной работы Руденко Юрия Геннадьевича на тему «Светоотверждаемые уртеан(мет)акрилатные композиции для технологии фотополимеризации в ванне» были использованы в деятельности ООО «ХАРЦ Лабс» при разработке и совершенствовании светоотверждаемых материалов для фотополимеризационной 3D-печати.

Результаты исследования были применены при разработке материала HARZ Labs Dental Model Light Grey, предназначенного для изготовления высокоточных стоматологических моделей методом фотополимеризации в ванне.

Полученные в диссертационной работе данные о влиянии состава материала, строения олигомерной основы и параметров фотополимеризации были использованы для оптимизации рецептуры материала и подбора технологических параметров печати. Применение указанных результатов позволило определить оптимальные режимы 3D-печати и постобработки, обеспечивающие стабильное формирование изделий, высокую размерную точность и необходимые физико-механические характеристики.

Таким образом, результаты диссертационной работы имеют практическую значимость и были внедрены в деятельность ООО «ХАРЦ Лабс».

Генеральный директор, к.х.н.


подпись

Адамов А.В.

М.П.

«25» мая 2026 г.

