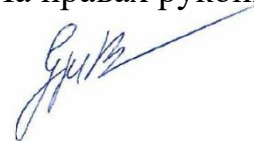


**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2026

Работа выполнена на кафедре химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научные руководитель:

Кандидат химических наук

Чапала Павел Петрович

доцент кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук

Анисимов Антон Александрович

заведующий лабораторией кремнийорганических соединений федерального государственного бюджетного учреждения наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук;

Кандидат технических наук, доцент

Бабкина Любовь Анатольевна

главный технолог ООО «ЭС ЭНД ЭЙЧ ТЕХНОЛОДЖИ»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова» (КБГУ)

Защита состоится «15» октября 2026 г в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.05 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125407, Москва, Миусская пл., д.9) в аудитории 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на сайте https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/ федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан:

«__» _____ 2026 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета РХТУ.2.6.05,

доктор химических наук, доцент

Биличенко Юлия Викторовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 позволят 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), АРПИ-масс-спектрометрию¹, 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).

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, изложена научная новизна и практическая значимость. **В первой главе** рассмотрены основные принципы работы и технологии фотополимеризации в ванне (VPP), определены ключевые параметры процесса. Определены основные компоненты светоотверждаемых материалов. Рассмотрены последние достижения в области получения олигоуретан(мет)акриловых олигомеров (ОУ(М)А) для светоотверждаемых материалов. **В второй главе** представлены основные экспериментальные методики синтеза ОУ(М)А и методики исследования полученных

¹ АРПИ анализ выполнен в ИНХС РАН к.х.н., в.н.с. Борисовым Р.С.

соединений и светоотверждаемых композиций на их основе **В третьей главе** изложены основные результаты исследования: влияние строения синтезированных ОУ(М)А на свойства композиций, процесс печати VPP и свойства полученных изделий, зависимость параметров VPP от характеристик источника излучения, определение конверсии C=C связей от дозы излучения, влияние фотоиницирующих систем на свойства получаемых композиций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез замещенных олигоуретанакрилатов (ОУА) для VPP. Методом обратного присоединения был синтезирован ряд ОУА на основе 2,4-толулилендиизоцианата (ТДИ), полипропиленгликольтриола (ППГ-ТО) 500, 2-гидроксиэтилакрилата (2-ГЭА) и низкомолекулярных спиртов (Рисунок 1). Синтез осуществляли в несколько стадий, контролируя содержание свободных -NCO групп.

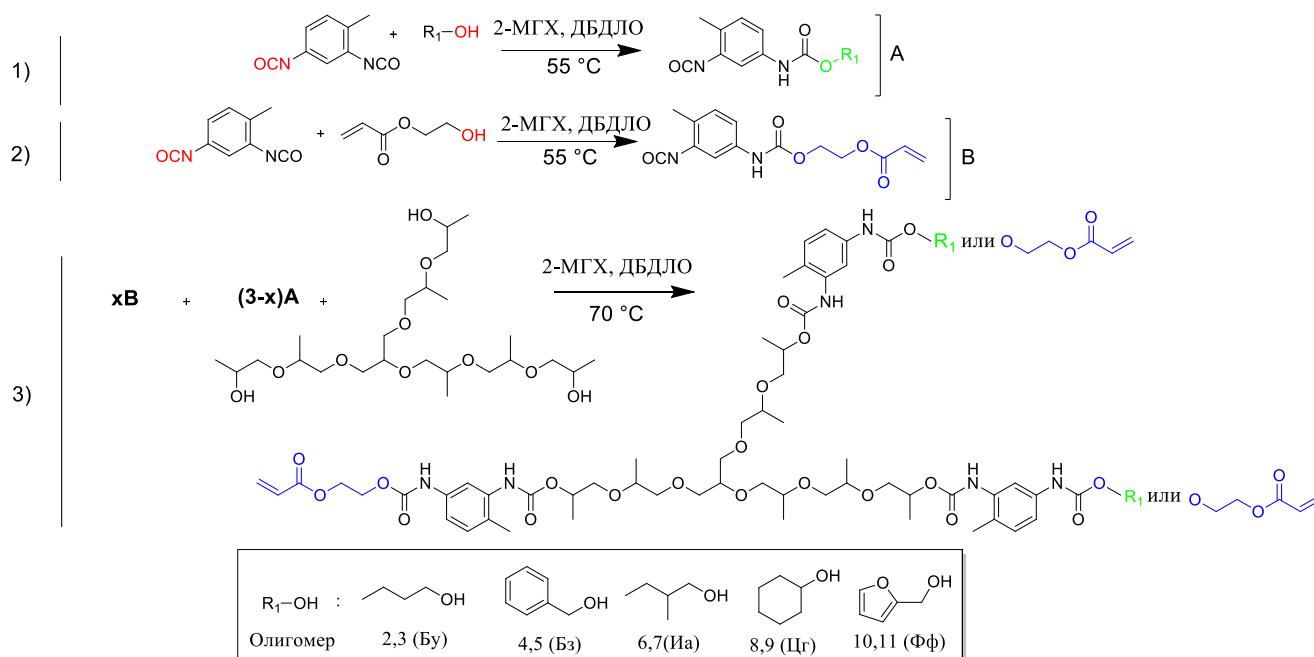


Рисунок 1 – Схема синтеза ОУА с различными заместителями

Олигомеры 1-9 обладали полидисперсностью (M_w/M_n) варьируемой от 1,1 до 1,4². Олигомеры 10, 11 на основе фурфурового спирта показывали более высокие значения M_w/M_n = 1,8 и 1,7 соответственно, что, вероятно, связано с межмолекулярной реакцией Дильса-Альдера между фурфуровыми фрагментами.

При исследовании жидких светоотверждаемых композиций K1-K11, полученных на основе синтезированных олигомеров, фотоинициатора (ФИ) фенилбис(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксид (ВАРО) и активного разбавителя триэтиленгликольдиметакрилата (ТЭГДМА), оказалось, что реакционная способность зависит от

² ЯМР и ГПХ анализы выполнены в ИНХС РАН к.х.н, н.с. Возняк А.И., к.х.н., в.н.с., Бермешевой Е.В.

природы заместителей и снижается в ряду: бутил~изоамил>циклогескил>бензил>фурфурил, что подтвердилось измерением критической энергии фотополимеризации E_c . Например, в серии с циклогексильным заместителем она возрасла с 4,8 через 5,1 до 6,7 мДж/см² (Таблица 1).

Таблица 1 Свойства светоотверждаемых композиций K1-K11

	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8	K9	K10	K11
	3A	2A 1Бу	1A 2Бу	2A 1Бз	1A 2Бз	2A 1Иа	1A 2Иа	2A 1Цг	1A 2Цг	2A 1Фф	1A 2Фф
μ	1460	1200	860	1400	1050	980	1140	1170	1820	1480	2490
T_g	63	55	41	62	53	53	55	52	54	60	53
C_{max}	67	70	79	66	78	75	81	74	75	69	70
E_c	4,8	6,1	6,5	5	5,4	6	7,9	5,1	6,7	5,5	5,8

Примечание: μ – динамическая вязкость, определена при скорости сдвига 10 с⁻¹, мПа·с; T_g – температура стеклования отвержденной композиции, °С; C_{max} – максимальная конверсия, %, E_c – критическая энергия фотополимеризации, мДж/см².

При помощи фото-ДСК³ показано, что введение нереакционноспособных (инертных) заместителей повышало конечную конверсию, вследствие увеличения диффузионной подвижности компонентов. Пластифицирующее действие модификаторов также подтверждается более низкими значениями температур стеклования :63°С для K1(3A), 55°С для K2(2A1Бу), 40°С для K3 (1A2Бу) (Таблица 1).

Все изученные композиции проявляли псевдопластическое поведение. Олигомеры, содержащие алифатические группы, образовывали системы с пониженной вязкостью. Так, введение бутильного фрагмента способствовало снижению вязкости композиции K3 (1A2Бу) с 1460 до 860 мПа·с. Циклические, ароматические и особенно гетероароматические группы формировали наиболее структурированные и устойчивые к сдвигу системы. Введение объёмных циклогексильных групп в K9 (1A2Цг) повысило вязкость до 1820 мПа·с из-за жёсткости циклогексильного фрагмента. Для K11(1A2Фф) повышенное содержание фурфурильных групп привело к более высокой вязкости композиций что, вероятно, связано с межмолекулярной реакцией Дильса-Альдера между фурановыми кольцами и подтверждается данными ГПХ исходных олигомеров, которые выявили более широкое молекулярно-массовое распределение.

При измерении прочностных характеристик сразу после печати оказалось, что введение одного инертного заместителя повышало как прочность при растяжении, так и прочность при изгибе, вероятно, за счёт самопластификации и более высокой конверсии двойных связей. Этот эффект был более выражен для объёмных групп, таких как циклогексильная и бензильная:

³ Фото-ДСК, ДСК, 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.

прочность при изгибе составляла 117 МПа для К8 (2А1Цг) и 105 МПа (2А1Бз) для К4 соответственно (Таблица 1).

Увеличение числа инертных групп до двух снижало прочность сразу после печати. Так, прочность при изгибе для К5, содержащей олигомер с двумя бензильными группами, составляла всего 15 МПа (Рисунок 2).

При исследовании прочностных свойств после постобработки в камере Otofash G171 оказалось, что введение инертных заместителей снижало как прочность при растяжении, так и прочность при изгибе, что обусловлено уменьшением плотности сшивки, однако введение одной бутильной или фурфурильной группы в структуру ОУА повышало ударную вязкость, например с 11,6 для К1 (3А) до 21,9 кДж/см² для К2 (2А1Бу) (Рисунок 2).

Таким образом, направленная модификация строения ОУА позволяет регулировать вязкость, повышать прочность изделий сразу после печати и постобработки, что расширяет технологическое окно процесса VPP и позволяет увеличивать скорость изготовления изделий без образования дефектов и вынужденных остановок печати.

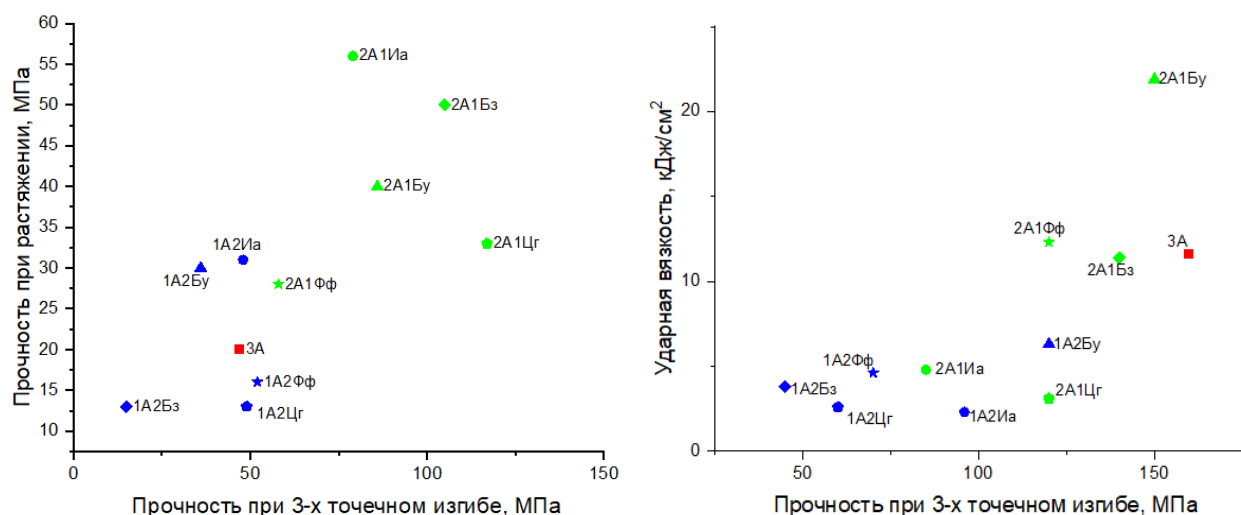


Рисунок 2 – Физико-механические свойства образцов в состоянии сразу после печати (слева) и после постотверждения (справа)

Создание эластичных материалов на основе олигоуретанмочевинметакрилатов (ОУММА). Альтернативным перспективным направлением VPP является создание мягких эластичных материалов. Рассмотрен подход создания данных материалов с использованием взаимопроникающих полимерных сетей.

Методом обратного присоединения синтезирована серия олигомеров с использованием ППГ-ТО 3600, 2-гидроксипропилметакрилата (2-ГПМА), *m*-БАЭМА и различных изоцианатов (Рисунок 3).

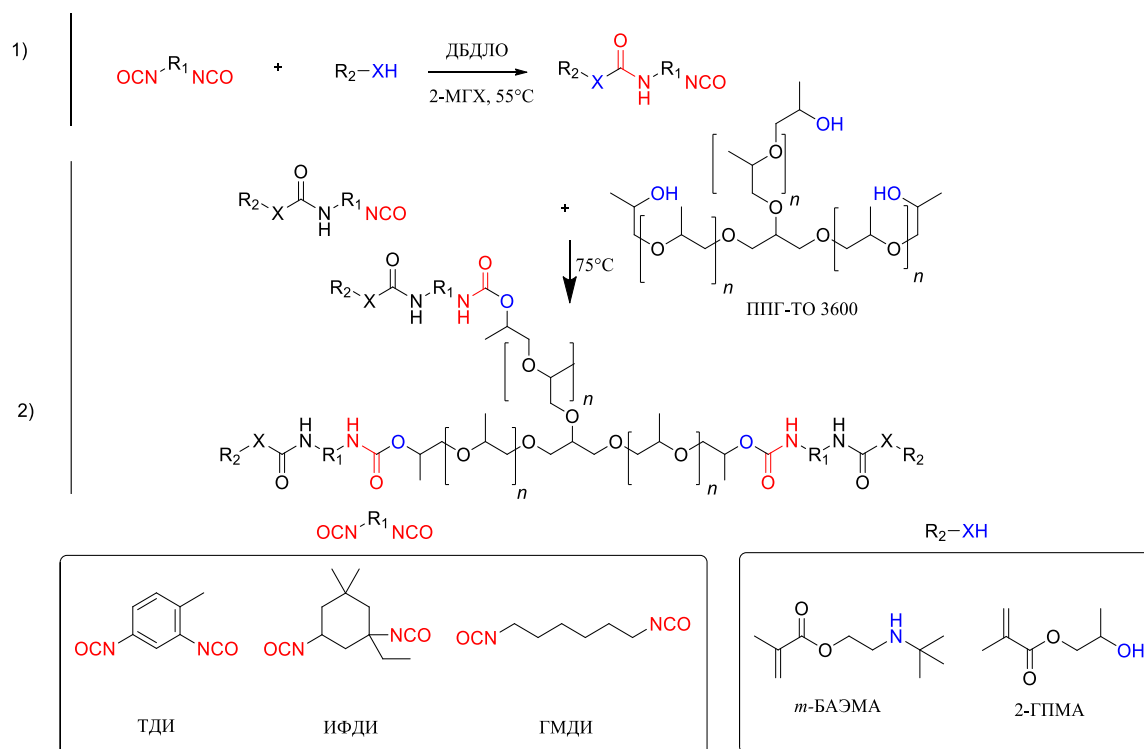


Рисунок 3 – Схема синтеза ОУМА и ОУММА методом обратного присоединения

Введение мочевиновых групп в структуру ОУММА ТДИ привело к росту вязкости, что, вероятно, связано с образованием большего числа водородных связей. ОУММА на основе ИФДИ и ГМДИ обладали более низкой вязкостью, чем ОУММА ТДИ, что, вероятно, связано с наличием гибкой алифатической цепи в строении данных изоцианатов. Вязкость ОУММА ГМДИ была несколько выше, чем ОУММА ИФДИ, что, по-видимому, связано с более высокой молекулярной массой ОУММА ГМДИ, по сравнению с ОУММА ИФДИ, что ведет к увеличению гидродинамического объема макромолекул и росту вязкости (Таблица 2).

Таблица 2 – Свойства синтезированных ОУ(М)МА

№	Олигомер	Изоцианат	M_w , г/моль	M_w/M_n	Вязкость при 60°C, Па·с
12	ОУМА	ТДИ	8 950	1,2	2,1
13	ОУММА	ТДИ	22 500	2	7,5
14		ИФДИ	9 500	1,4	1,4
15		ГМДИ	12 500	1,2	2,6

В результате взаимодействия тримера ГМДИ (Т-ГМДИ) и *m*-БАЭМА был получен ОУММА Т-ГМДИ для исследования реакции деблокирования. При 135 °С в течении 20 мин на ИК-спектре в области 2250 см⁻¹ наблюдали образование пика, соответствующего полосе валентных колебаний -NCO группы (Рисунок 4).

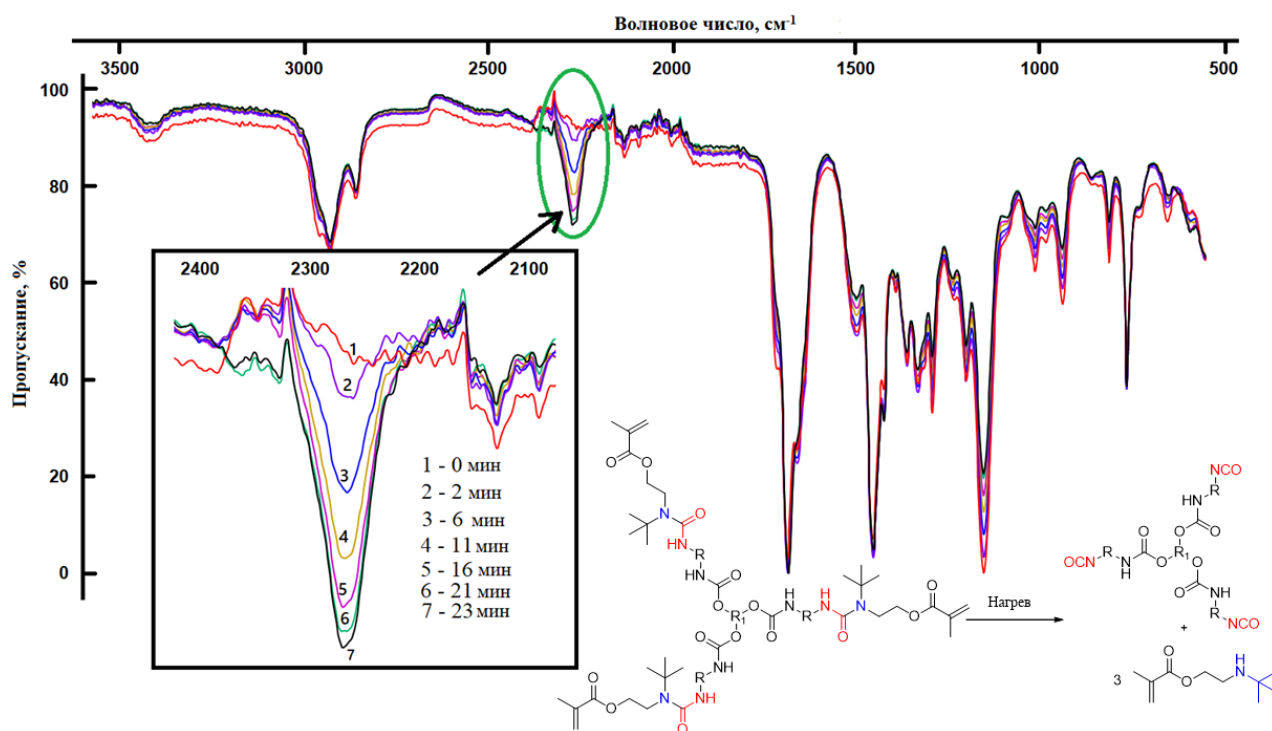


Рисунок 4 – Исследование процесса деблокирования при 135 °С методом ИК-Фурье спектроскопии

Это было подтверждено при помощи ДСК, где наблюдали эндотермичный пик с энергией 0,2 кДж/моль при температуре 130–140°С (Рисунок 5).

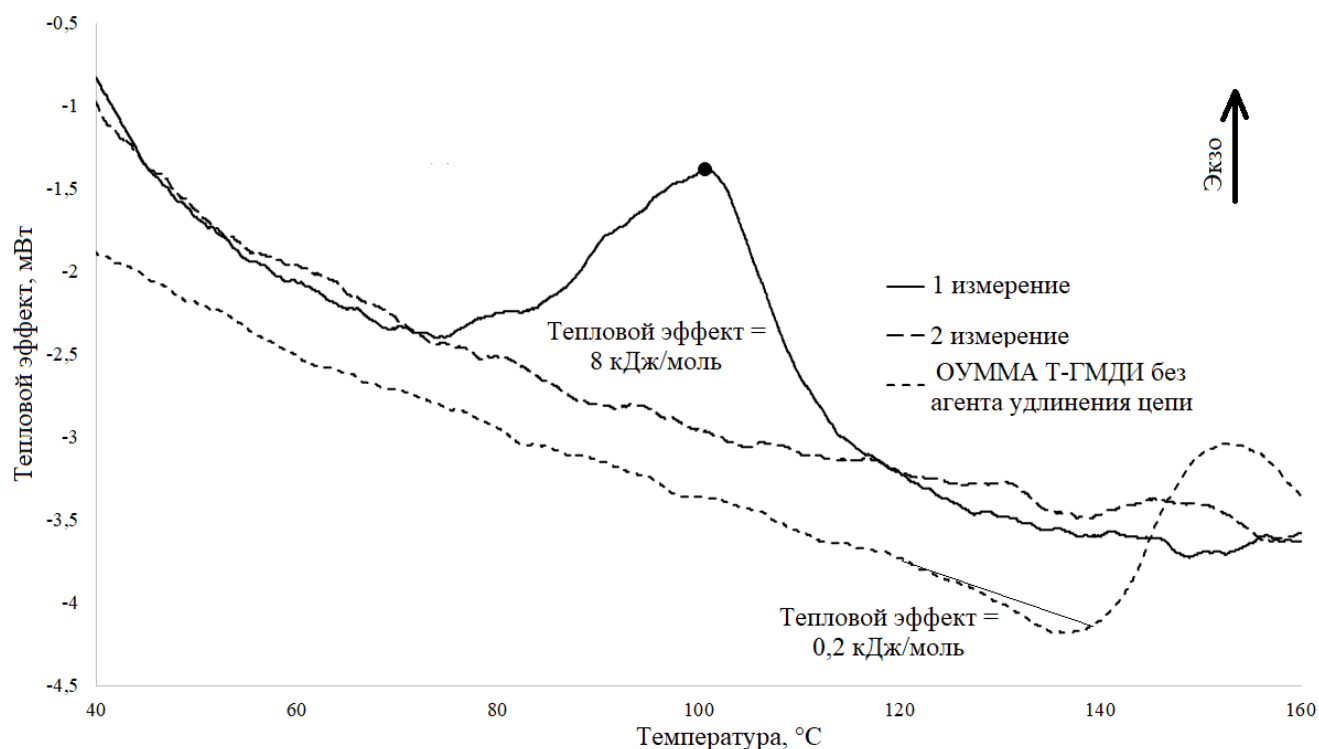


Рисунок 5 – Термограмма смеси ОУММА Т-ГМДИ и ДАДЦГМ

Вновь образующиеся NCO- группы способны вступать в реакцию с соединениями, входящими в состав светоотверждаемого материала и содержащих подвижный водород

(агентами удлинения цепи, АУЦ), что, предположительно, ведет к образованию взаимно проникающих полимерных сетей, о чем свидетельствует экзотермичный пик на термограмме смеси ОУММА Т-ГМДИ – диаминодициклоглюксилметан (ДАДЦГМ) в диапазоне 90-110°C с энергией 8 кДж/моль (Рисунок 5). При вторичном прогревании не наблюдали тепловых эффектов, что свидетельствовало о полноте протекания реакции.

На основе олигомеров были получены светоотверждаемые композиции K12–K28 с использованием ФИ ВАРО, активного разбавителя изорборнилакрилата и различных АУЦ. Аналогично исходным олигомерам, композиции на основе ОУММА ТДИ демонстрировали более высокую вязкость по сравнению с ОУМА ТДИ. Среди ОУММА, синтезированных с использованием различных изоцианатов, наибольшая вязкость сохранялась в ряду ОУММА ТДИ >> ОУММА ГМДИ > ОУММА ИФДИ.

Замена ОУМА на ОУММА практически не повлияла на реакционную способность, а при сравнении ОУММА, отличающихся только использованными исходными изоцианатами, оказалось, что в зависимости от диизоцианата E_c практически не изменяется, а снижение вязкости для ОУММА ИФДИ ведет к увеличению D_p практически в 2 раза по сравнению с композицией на основе ОУММА ТДИ.

Использование АУЦ аминного типа, например ДАДЦГМ, привело как к росту вязкости композиций, в состав которых входили как ОУМА (в 2 раза), так и ОУММА (в 9 раз), что связано с возникновением более прочных водородных связей, так и повышению реакционной способности. Такой эффект, предположительно, объясняется элиминированием эффекта кислородного ингибирования аминами. Особенно сильно это заметно при переходе от 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 нежелательным снижению точности изготовления изделий и изменению геометрии получаемых объектов.

Введение олигомерных гидроксилсодержащих АУЦ также привело к росту вязкости композиций, однако введение низкомолекулярных АУЦ позволило существенно понизить вязкость композиций K18 и K20 по сравнению с K19. В отличие от аминных, при введении олигомерных гидроксилсодержащих АУЦ наблюдался рост E_c ввиду уменьшения мобильности полимерных цепей, что связано с повышением вязкости. Так, для всех композиций с гидроксилсодержащими АУЦ E_c возросло минимум в 2 раза по сравнению с аминными АУЦ (Таблица 3).

Введение мочевиновых групп в структуру ОУММА ТДИ привело к росту предела прочности при растяжении (σ_p) сразу после печати образцов в 1,5 раза, с 1,2 для K12 до 1,8 МПа для K15, что, вероятно, связано с наличием большего количества водородных связей и их большей прочностью. Меньшая жесткость изоцианатов в структуре ОУММА ИФДИ и ГМДИ

привела к существенному снижению σ_p сразу после печати до 0,4 МПа для K21 и K22 (Таблица 3).

Таблица 3 – Свойства светоотверждаемых материалов на основе различных ОУ(М)МА и АУЦ

№	Олигомер	АУЦ	μ	D_p	E_c	Без обработки		После постобработки		После дополнительной термической обработки		
						σ_p , МПа	ϵ , %	σ_p , МПа	ϵ , %	σ_p , МПа	ϵ , %	Шор А
K 12	ОУМА ТДИ	-	0,95	105	6	1,2	57	2,6	120	2,6	110	70
K 13		ДАДЦГМ	2,2	890	5	0,4	32	1,6	81	2,3	120	70
K 14		ППГ-ТО 1000 + ДЭГ	1,4	135	4,5	0,6	36	1	60	0,8	58	65
K 15	ОУММА ТДИ	-	4	135	5,5	1,8	105	6	195	7	270	75
K 16		ДАДЦГМ	10	85	4	2,3	95	5,7	210	9	300	75
K 18		ППГ-ТО 1000 + ДЭГ	9	175	13	2,1	90	3	125	5	615	75
K 19		ППГ-ТО 1000	13,6	240	13,5	1,8	85	2,8	110	2,8	590	45
K 20		ППГ-ТО 500	9,5	180	12	2,1	105	4,1	155	4,4	315	75
K 21	ОУММА ИФДИ	ДАДЦГМ	2,8	155	4,5	0,4	40	5,1	265	6,6	260	80
K 22	ОУММА ГМДИ		3,9	125	4	0,4	34	1,8	270	3,7	270	65

Примечание: μ – динамическая вязкость, Па·с, E_c – критическая энергия фотополимеризации, мДж/см², D_p – глубина проникновения, мкм, σ_p – предел прочности при растяжении.

Введение аминного АУЦ в композицию K16 в сочетании с дополнительной термической выдержкой напечатанных образцов на основе ОУММА ТДИ позволило существенно повысить σ_p до 9 МПа и достичь высокого значения относительного удлинения (ϵ) равного 300%. Это связано с химическим строением ДАДЦГМ, который благодаря относительно низкой молекулярной массе и подвижной циклоалифатической структуре, позволял формировать прочные, гибкие полимерные цепи.

Образцы K22 на основе 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.

При использовании гидроксилсодержащих АУЦ после термической выдержки не наблюдали значительного роста σ_r , но увеличивалось ϵ . Так, при использовании смеси ППГ-ТО 1000 и диэтиленгликоля (ДЭГ), удалось добиться наивысших значений ϵ у образцов K18 при разрыве 615%, увеличить σ_r до 5 МПа и сохранить высокую мягкость (твердость по Шору А 75). Следовательно, использование АУЦ различной природы может служить альтернативным подходом при регулировании физико-механических свойств изделий при создании мягких материалов. Наличие термолабильной мочевиной группы в структуре ОУММА открывает возможность создания самовосстанавливающихся материалов, что позволяет восстанавливать прочностные свойства изделий в случае их полного или частичного разрушения. В отличие от композиций, содержащих в составе ОУМА, для которых после нанесения надрезов и приложения нагрузки эффекта самовосстановления не наблюдали, композиции, содержащие только ОУММА демонстрировали восстановление прочности при разрыве на 54%, а содержащие АУЦ – 90%.

Влияние параметров источника излучения на основные характеристики VPP. Регулирование параметров процесса VPP достигается как за счёт регулирования строения олигомеров, так и посредством оптимизации настроек оборудования. В связи с этим было проведено изучение влияния параметров излучения с использованием композиций K29, K31, на основе олигомера 1, 2,4,6-триметилбензоил дифенилфосфиноксид (ТРО, 2,5% – K29, 0,05% – K31), ТЭГДМА, УФ абсорбера Tinuvin 326 (0 % – K29, 0,95% – K31).

Для K29 увеличение интенсивности излучения с 1 до 15 мВт/см² при длине волны как 385, так и 405 нм привело к линейному увеличению E_c с 1,9 до 4,6; с 6,8 до 11,4 мДж/см², соответственно, что, вероятно, связано с перераспределением энергии между поглощающими компонентами. Это также наблюдалось для K31 при изучении конверсии двойных связей методом ИК-Фурье спектроскопии.

Увеличение интенсивности излучения с 5 до 20 мВт/см² при 30, 40, 50 °С привело к росту E_c и снижению конверсии двойных связей при одинаковой энергетической дозе. Например, при 30 °С и энергетической дозе 250 мДж/см² максимальная конверсия двойных связей снизилась с 40,4 до 31,6% при 5 и 20 мВт/см² соответственно (Рисунок 6). Следовательно, для инициирования фотополимеризации при более высоких интенсивностях излучения требуется больше энергии и при одинаковой дозе энергии наблюдается более низкая конверсия.

Данная гипотеза была подтверждена сравнением прочностных свойств образцов на основе K29, где было показано, что постобработка при более низкой интенсивности излучения приводила к более высоким механическим характеристикам при одинаковой дозе энергии (Рисунок 7).

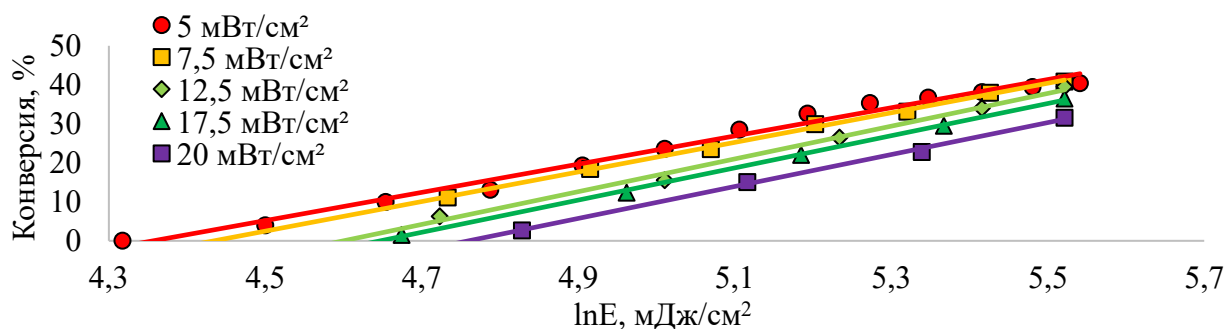


Рисунок 6 – Влияние интенсивности излучения на конверсию двойных связей при 30 °С

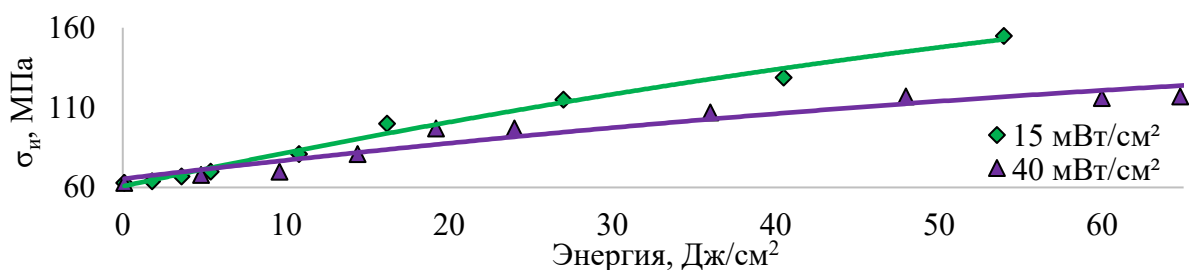


Рисунок 7 – Влияние интенсивности излучения на прочность при 3-х точечном изгибе

Повышение температуры с 30 до 50 °С приводило 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%, что, вероятно, связано с увеличением подвижности полимерных цепей при повышенных температурах.

Это также наблюдали при измерении прочностных свойств при различных температурах: при росте температуры от комнатной до 70°С прочность при 3-х точечном изгибе увеличилась почти в 1,4 раза, с 140 до 190 МПа, что свидетельствует о более высокой конверсии двойных связей (Рисунок 8).

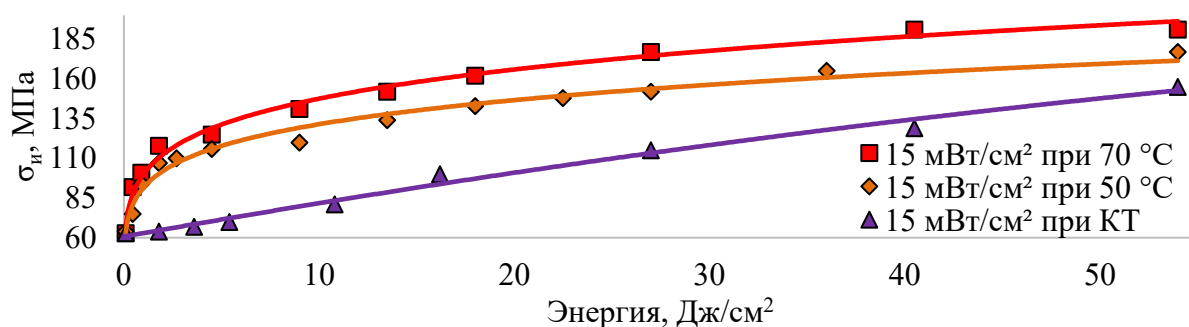


Рисунок 8 – Влияние температуры на прочность при 3-х точечном изгибе

Исследование пигментированной композиции К30, в состав которого входили ФИ ТРО, этоксилированный (3 моль) триметилпропантриакрилат, УФ-абсорбер Tinuvin 326, диоксид титана и сажа, при 385 нм также показало повышение E_c с ростом интенсивности излучения – 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 незначительное линейное снижение E_c с 3,6 до 3,2 мДж/см², что, вероятно, связано с неэквивалентным поглощением излучения компонентами композиции.

Влияние интенсивности излучения на D_p и точность печати. Увеличение интенсивности излучения с 1 до 15 мВт/см² при длине волны как 385, так и 405 нм привело к линейному увеличению D_p с 88 до 131 мкм, с 201 до 298 мкм, соответственно. Для пигментированной композиции K30 повышение интенсивности излучения при 385 нм аналогично привело к линейному увеличению D_p почти на 61% – с 44 до 70 мкм.

В случае K30 при длине волны 405 нм с ростом интенсивности излучения с 7 до 15 мВт/см² наблюдалось небольшое линейное снижение D_p с 146 до 139 мкм, что связано с наличием в K30 пигментов, которые при росте интенсивности излучения поглощают его более активно чем ФИ.

Величина D_p и доза энергии определяют точность печати. Для моделей, изготовленных на основе K30 при длине волны 385 нм и интенсивности излучения 15 мВт/см², исследование сканированием (Рисунок 9, слева) показало, что с увеличением дозы энергии на слой с 8 до 76 мДж/см² происходит падение точности печати при оценке сразу после печати с 52 до 19% (Рисунок 10), что, вероятно, связано с нежелательной полимеризацией светоотверждаемого материала рядом с областью экспонирования из-за избытка энергии и наличия эффектов преломления и рассеивания излучения о твёрдые частицы пигментов, что подтверждалось ростом среднего положительного отклонения с 32 до 91 мкм для моделей 1 и 6 соответственно.

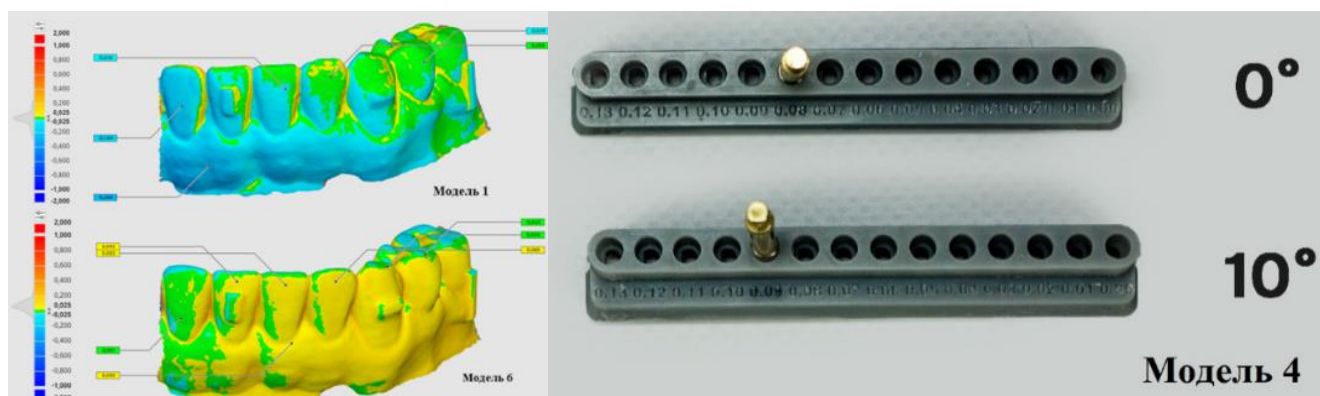


Рисунок 9 – Оценка точности сканированием (слева), по металлическим втулкам (справка)

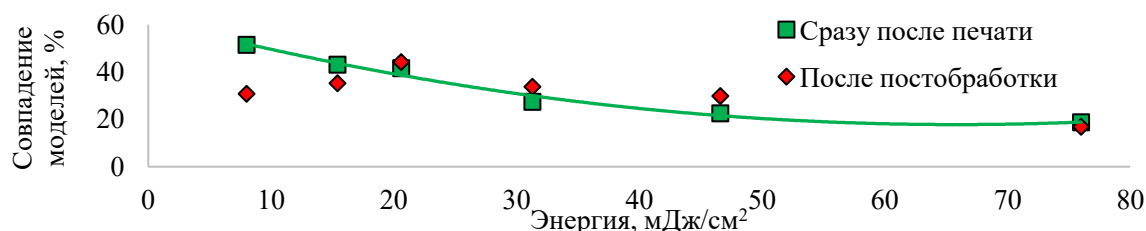


Рисунок 10 – Точность печати по сканированию

При исследовании моделей, сформированных с различной дозой энергии на слой, установлено, что после их постобработки точность печати проходила через оптимум. Рост точности после постобработки при увеличении дозы энергии с 8 до 21 мДж/см², вероятно, связан с увеличением конверсии С=С связи и снижением линейной усадки. И действительно оказалось,

что увеличение дозы энергии на слой ведет к снижению линейной усадки в процессе постобработки с 0,8 до 0,3%.

Определение точности печати сканированием требует наличия дорогостоящего оборудования, в связи с чем представляется интересным разработка методов по оценке точности. Для оценки точности печати разработан метод (Рисунок 9, справа), основанный на определении минимального зазора, необходимого для свободной установки металлической втулки в модель. САД-модель содержит несколько отверстий с размерами, отличающимися от диаметра втулки на заданную величину, что позволяет подобрать отверстие, в которое втулка входит без приложения избыточного усилия. Характеристикой точности воспроизведения геометрии отверстия служит значение минимального зазора, при котором обеспечивается такая установка.

Увеличение мощности излучения от 1 до 15 мВт/см² при фиксированной дозе излучения 18 мДж/см² в результате роста D_p привело к росту минимального необходимого зазора для помещения втулки с 40 до 60 мкм, что свидетельствует о более активном рассеивании и преломлении излучения при контакте с твердыми частицами.

Полученные данные позволяют подобрать корректные условия печати для используемых фотоотверждаемых материалов.

Подбор ФИ для фотоотверждаемых материалов. С целью оценки влияния строения ФИ на свойства фотоотверждаемых материалов были исследованы 7 коммерчески доступных соединений (Рисунок 11), на основе которых были изготовлены композиции К32-К35 с использованием диметакрилата полиэтиленгликоля $M_w = 200$ г/моль, уретандиметакрилата, диметакрилата этоксилированного бисфенола А (4 моль этиленоксида).

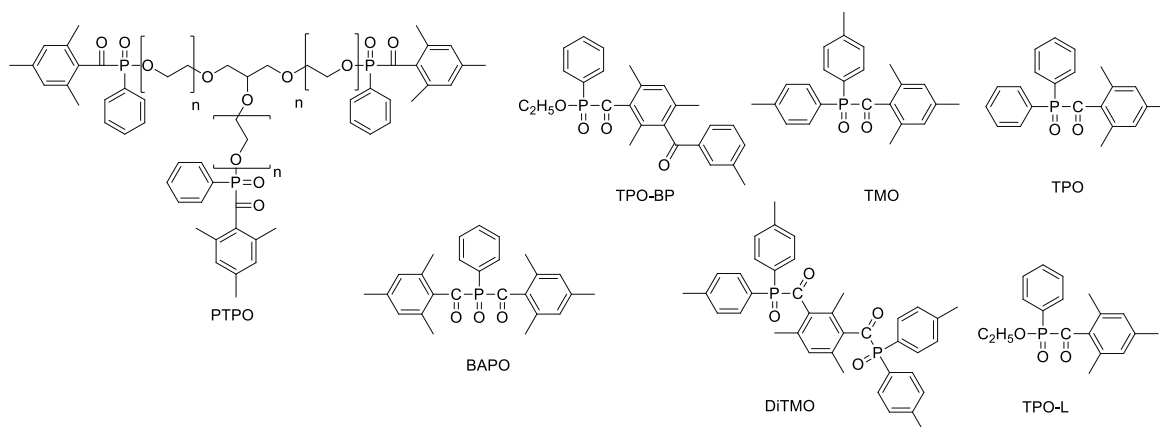


Рисунок 11 – Строение изученных ФИ

Наименьшими значениями E_c обладали композиции, содержащие BAPO. Наибольшие значения E_c были отмечены для композиций на основе PTPO и TPO-BP, что согласуется со спектром поглощения данных ФИ при 405 нм. При концентрации ФИ 0,01%_{масс} значение поглощения BAPO составляло 1,08, что почти в 2 раза выше, чем у TPO и TMO. Это коррелирует со значениями E_c для исследованных систем (Таблица 4).

Таблица 4 – Влияние строения ФИ на E_c и D_p для К34, К35

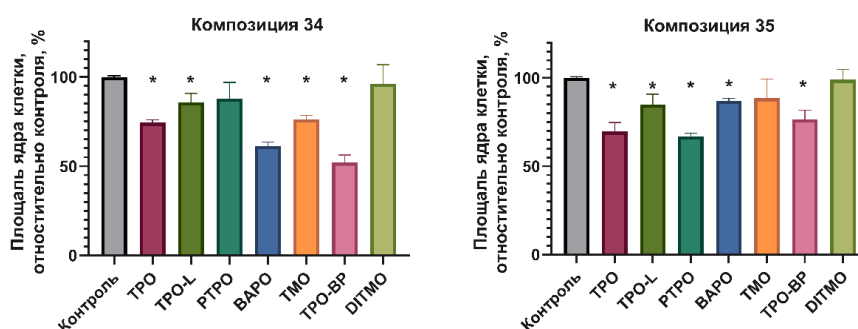
	E_c , мДж/см ²						
	ТРО	ТРО-L	РТРО	ВАРО	ТМО	ТРО-ВР	DiТМО
К34	11,5	21,0	32,6	5,3	10,7	33,9	10,3
К35	4,4	11,5	20,4	2,8	4,6	16,6	4,3
	D_p , мкм						
	ТРО	ТРО-L	РТРО	ВАРО	ТМО	ТРО-ВР	DiТМО
К34	324	671	1053	178	295	860	166
К35	177	496	930	116	168	647	143

Увеличение концентрации ФИ от 1 до 2,5 % приводило к снижению E_c и D_p , что связано с большей концентрацией образующихся активных частиц и большим поглощением продуктов фотолиза ФИ. Так, для ТРО-L при увеличении концентрации с 1% до 2,5% значение E_c снижалось с 54,9 до 21 мДж/см². Такая же тенденция наблюдалась и для D_p : она снижалась с 1653 до 670 мкм (Таблица 5). Во всех материалах увеличение содержания ФИ приводило к повышению точности, что подтверждает предположение о влиянии D_p на точность печати.

Таблица 5 – Влияние концентрации ФИ на точность печати для К32-К34

	ТРО	ТРО-L	РТРО	ВАРО	ТМО	DiТМО	ТРО-ВР
Ориентация: вертикально/под углом 10°							
К32 (1%)	80/100	>110/>110	>110/>110	20/20	70/80	10/20	>110/>110
К33 (2%)	10/20	30/>110	>110/>110	10/10	10/20	0/10	100/>110
К34 (2,5%)	10/20	60/70	70/90	10/20	10/20	0/0	>110/>110

ФИ является одним из наиболее токсичных компонентов композиции, в связи с чем представляется важным оценивать цитотоксичность⁴. Данный параметр был оценён для HSF клеток по нескольким критериям: жизнеспособность клеток в культурах, изменение размера ядра, изменение размера клеток. ТРО, ВАРО и ТРО-ВР вызывали уменьшение размера клеточных ядер для К34, а для К35 уменьшение размера ядер наблюдалось при использовании ТРО и РТРО. ТМО и ТРО-L демонстрировали наименьшую токсичность, что позволяет использовать их как перспективные ФИ (Рисунок 12).



⁴ 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

1. Направленный синтез ОУ(М)А и ОУММА позволяет эффективно регулировать прочностные свойства как олигомеров, так и композиций на их основе для фотополимерной 3D-печати. Показано, что введение нереакционноспособных 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 °С) за счёт уменьшения доли высокомолекулярных фракций.
3. Установлено, что использование *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 ФИ 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 ОУ(М)МА 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.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

1. **Rudenko Yu. G.**, Lozovaya A. S., Asanova L. R., Fedyakova N. V., Chapala P. P. Light intensity influence on critical energy and penetration depth for vat photopolymerization technology // Progress in Additive Manufacturing. – 2024. – Vol. 9, No. 2. – P. 553–561. – DOI: 10.1007/s40964-023-00474-z (Scopus).
2. **Rudenko Yu. G.**, Prosyankin E. E., Mustafina A. R., Fuki M., Borisov R. S., Fedyakova N. V., Bermeshev M. V., Chapala P. 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, No. 9. – 2400398. – DOI: 10.1002/macp.202400398 (Scopus).
3. **Rudenko Yu. G.**, Kozlov V. A., Burmistrov D. E., Fedyakova N. V., Bermeshev M. V., Chapala P. P. Comprehensive investigation of phosphine oxide photoinitiators for vat photopolymerization // Progress in Additive Manufacturing. – 2025. – Vol. 10. – P. 8405–8418. – DOI: 10.1007/s40964-025-01128-y (Scopus).
4. **Rudenko Yu. G.**, Fedyakova N. V., Bermeshev M. V., Chapala P. P. Oligourethane Urea Methacrylates Based on tert-Butylaminoethylmethacrylate for Photopolymer 3D Printing // Polymer Science, Series B. – 2026. – Vol. 68, No. 2. – 8. – DOI: 10.1134/S1560090426600385 (Scopus).
5. **Rudenko Yu. 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. – DOI: 10.1007/s40964-026-01741-5 (Scopus).
6. **Руденко Ю. Г.**, Федякова Н. В., Чапала П. П. Изучение влияния мощности УФ-излучения на параметры фотополимерной 3D-печати // ЛОМОНОСОВ–2023: материалы Международного молодежного научного форума [Электронный ресурс]. – М. : МАКС Пресс, 2023. – Секция «Химия». – С. 119. – ISBN 978-5-317-06952-0.

7. **Руденко Ю. Г.**, Просянкин Е. Е., Мустафина А. Р., Федякова Н. В., Чапала П. П. Влияние мощности УФ–излучения и температуры на конверсию фотополимерной композиции // ЛОМОНОСОВ–2024 : материалы Международного молодежного научного форума [Электронный ресурс]. – 2024. – Секция «Химия». – С. 88. – ISBN 978-5-901-64042-5.
8. **Руденко Ю. Г.**, Просянкин Е. Е., Мустафина А. Р., Федякова Н. В., Чапала П. П. Влияние мощности УФ–излучения и температуры на физико–механические свойства изделий на основе фотополимерного материала // Девятая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2024» : сборник тезисов. – М., 2024. – С. 419.
9. **Руденко Ю. Г.**, Кланица В. А., Нарвидас К. Р., Федякова Н. В., Чапала П. П. Синтез олигоуретанметакрилатов с динамическими ковалентными связями и их применение в фотополимерной 3D–печати // XI Молодежная конференция ИОХ РАН : сборник тезисов докладов, 8–10 октября 2025 г. – М., 2025. – С. 190.
10. **Руденко Ю. Г.**, Кукушкина Е. А., Федякова Н. В., Чапала П. П. Синтез и исследование функциональных олигоуретанакрилатов для фотополимеризации в ванне // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: материалы XXI Международной научно–практической конференции. – Нальчик: Принт–центр, 2025. – С. 244. – ISBN 978-5-907951-46-4.
11. **Руденко Ю. Г.**, Нарвидас К. Р., Федякова Н. В., Чапала П. П. Влияние химической структуры уретанакрилового олигомера на свойства светоотверждаемой композиции и материала на его основе // ЛОМОНОСОВ–2026: материалы Международного молодежного научного форума, секция «Химия» [Электронное издание]. – М. : Издательство «Перо», 2026. – С. 916. – ISBN 978-5-00270-960-1.