
ОПТИЧНІ ТА ПОЛІМЕРИЗАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ 3D-ДРУКУ ЗАЛЕЖНО ВІД ПРИРОДИ ЇХ КОМПОЗИЦІЙНОЇ СКЛАДОВОЇ

В.Г. Сисюк, В.М. Гранчак

<https://doi.org/10.15407/akademperiodyka.444.226>

3D-друк — порівняно новий технологічний процес: термін «3D-друк» поширився зовсім недавно, а поняття «3D-принтер» почали використовувати з 1986 р., коли Чак Халл представив перші зразки 3D-друку методом стереолітографії [1, 2]. В основі 3D-друку стереолітографічним методом лежить концепція побудови моделі шляхом послідовного нанесення шарів, які відображають контури цієї моделі, — створюються цілісні тривимірні об'єкти, які можуть мати будь-яку геометричну форму. Особливою перевагою цього способу друку є практично повна відсутність відходів. Незважаючи на те, що самий процес 3D-друку почали досліджувати понад 30 років тому, бурхливого розвитку цей напрям набув лише в останнє десятиліття, коли з'явилися можливості для підвищення точності та застосування нових технологічних принципів як щодо обладнання, так і стосовно підготовки матеріалів [3, 4].

Мета цієї роботи полягала у створенні та дослідженні чутливих до дії актинічних променів світла полімеризаційноздатних композицій на основі різних фотоініціаторів, олігоуретан- і олігоєфіракрилатів з використанням кремнійорганічних модифікаторів для одержання наноструктурованих реєструючих середовищ з можливістю їх застосування в технологічних процесах стереолітографічного запису 3D-інформації.

Проблема створення нових фотополімеризаційних матеріалів з необхідним комплексом фізико-хімічних та фізико-механічних властивостей завжди була актуальною і сьогодні вирішується включенням у полімерну матрицю певної кількості структурованих фрагментів з формуванням нанорозмірних систем для одержання композиційних матеріалів різного призначення. Для розроблення таких матеріалів перспективним є застосування кремнійорганічних модифікаторів, за допомогою яких можна змінювати і керувати фотохімічними та оптичними властивостями матеріалів, їх електропровідними, міцнісними, адгезійними, теплопровідними характеристиками.

Створення полімерних матеріалів для стереолітографічного запису 3D-інформації потребує забезпечення певного комплексу фотохімічних та фізико-механічних властивостей фотополімеризаційних матеріалів, що використовуються в цих технологіях.

Результати вибору матеріалів базуються на теоретичному та експериментальному обґрунтуванні основних принципів синтезу фотополімеризаційних систем. Властивості покриттів визначаються складом композиційних матеріалів (ФПК), і найбільш перспективними для створення зображень 3D-друку можна вважати олігоуретанакрилати та олігоєфіракрилати. Основу ФПК для проведення досліджень становив полімеризаційноздатний уретанакрилатний олігомер на основі ізофорондіізоціанату, поліпропіленгліколю та акрилатного мономеру — ОУА-27. Цей продукт випускається промислово під назвою «смола № 27» і має такі основні характеристики: молекулярна маса ~1700, функціональність за подвійними зв'язками — 2; його кількість в композиції становила близько 50 мас.%. Як акрилатний олігомер додавали триєтиленглікольдиметакрилат (ТГМ-3) в кількості 20–23 мас.%, який також може виконувати функцію активного розчинника композиції. Для збільшення реакційної здатності та світлочутливості ФПК до їх складу включено синтезований олігомерний модифікатор — олігометакрилат з третинною аміногрупою, який виконує функцію прискорювача полімеризації (ПП). Вибір олігомерної складової композиційних систем ґрунтується на необхідності забезпечення таких характеристик матеріалів та покриттів, як висока світлочутливість, прозорість матеріалу, його реологічні властивості, твердість полімерного шару, зносостійкість, адгезійна міцність. Таким вимогам відповідає олігоуретанакрилат смола № 27 завдяки його високій функціональності.

У табл. 1 наведено дані, які відображають вплив ФПК на основі різних олігоуретанакрилатів (ОУА) на експлуатаційні властивості матеріалів та покриттів.

Т а б л и ц я 1

Вплив складу ФПК на властивості матеріалів

| Основні властивості | Шифр ФПК (на основі різних ОУА) | | | | | | | |
|--------------------------------|---------------------------------|---|---------|---|---------|---|---------|---|
| | 1 | | 5 | | 6 | | 7 | |
| Зовнішній вигляд | Прозора | | Прозора | | Прозора | | Прозора | |
| Розтікання, мм | 66 | | 68 | | 71 | | 73 | |
| Час тверднення, с | 80 | | 45 | | 60 | | 20 | |
| Твердість, відн. од | 0,13 | | 0,28 | | 0,22 | | 0,35 | |
| Міцність на згин, мм | 3 | | 1 | | 1 | | 1 | |
| Адгезія, бали (кераміка/метал) | 3 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 |

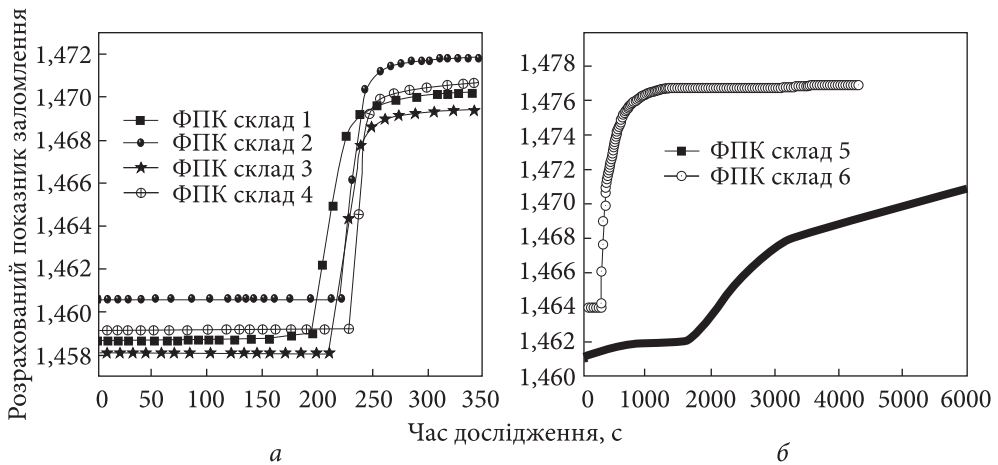


Рис. 1. Кінетика фотополімеризації композиції, виміряна спектрометричним методом: а — для ФПК 1—4; б — для ФПК 5, 6

Для порівняння використовували такі ОУА:

ФПК № 1 — ОУА-2000Т на основі ароматичного триізоціанату, М.м. ~2600;

ФПК № 5 — ОУА-ІЗФ на основі аліфатичного діізоціанату, М.м. ~3100;

ФПК № 6 — ОУА-1000ТL на основі аліфатичного діізоціанату, М.м. ~2500;

ФПК № 7 — ОУА-27 на основі аліфатичного діізоціанату, М.м. ~1700.

Аналіз параметрів, наведених в табл. 1 свідчить, що обраний ОУА на основі смоли № 27 забезпечує високі експлуатаційні показники і відповідає вимогам до формування зображень 3D-друку, і до того ж випускається промисловістю України.

У роботі було досліджено вплив природи та кількості фотоініціаторів (Irgacure 819, Irgacure 651, Darocur 173, камфорохінон) на процес фотополімеризації уретанметакрилатних композиційних матеріалів.

Показники швидкості та кінетики фотополімеризації досліджували на розробленому в Інституті напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України спектрометрі ПЛАЗМОН-71, принцип дії якого ґрунтується на фізичному явищі поверхневого плазмонного резонансу (ППР). Вимірювалася і записувалася зміна значень коефіцієнта відбиття в часі для вибраних зразків. Початкове значення коефіцієнта відбиття відповідало точці на лівому схилі кривої ППР для кожного шару до початку полімеризації. Цій точці відповідав певний кут падіння лазерного променя на поверхню поділу золото—шар. У процесі полімеризації ППР-крива зміщувалася вправо, в результаті чого обрана точка повзла вверх по схилу кривої ППР, а тому значення коефіцієнта відбиття зростало. Кожний шар полімеризувався з різною швидкістю, тому швидкість пересування точки і, відповідно, зміна

коефіцієнта відбиття, була різною, що можна побачити з нахилу кінетичних кривих, наведених на рис. 1. Усі результати вимірювань обробляли за допомогою спеціально розробленої програми і записували на ПК.

У табл. 2 і на рис. 1 показано компонентні склади композицій та кінетика їх фотополімеризації. З них видно, що як природа, так і кількість фотоініціатора впливають на оптичні характеристики композиції, що в свою чергу відображається на кінетичних параметрах світлодіодної полімеризації, таких як індукційний період та швидкість фотополімеризації.

Як можна бачити з кінетичних кривих (рис. 1), перші чотири композиції дуже сильно відрізняються від двох останніх за всіма параметрами фотополімеризації. Це підтверджується також даними табл. 3, в якій наведено кількісні характеристики кінетичних кривих.

Дані в табл. 3 свідчать про те, що композиції з включенням камфорохінону вирізняються малими швидкостями фотополімеризації порівняно з іншими

Т а б л и ц я 2

Компонентний склад досліджуваних ФПК

| № | Смола 27, % | Irgacure 651, % | Irgacure 819, % | Darocur 1173, % | Камфорохінон, % | Триетаноламін, % | Кетон Міхлера, % |
|---|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|
| 1 | 99 | — | 1 | — | — | — | — |
| 2 | 98 | — | 1 | 1 | — | — | — |
| 3 | 99 | 1 | — | — | — | — | — |
| 4 | 98 | 1 | — | 1 | — | — | — |
| 5 | 98,5 | — | — | — | 0,5 | 1 | — |
| 6 | 99 | — | — | — | 0,5 | — | 0,5 |

Т а б л и ц я 3

Виміряні та розраховані полімеризаційні характеристики досліджуваних композицій

| № | Відносна зміна показника заломлення, % | Тривалість полімеризації, с | Швидкість полімеризації, нм/с | Індукційний період, с | Спектр пропускання, нм |
|---|--|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------|------------------------|
| 1 | 0,81 | 61 | 6,9 (9,5) * | 17 | 410...750 |
| 2 | 0,77 | 65 | 6,4 (19,0) * | 43 | 420...750 |
| 3 | 0,78 | 71 | 5,9 (10,7) * | 32 | 430...750 |
| 4 | 0,79 | 68 | 6,2 (23,2) * | 50 | 427...750 |
| 5 | 0,91 | 11 700 | 0,036 | 1420 | 642...750 |
| 6 | 0,85 | 1 560 | 0,27 | 74 | 645...750 |

* Швидкість полімеризації без урахування індукційного періоду, тобто тільки за період зміни показника заломлення ФПК.

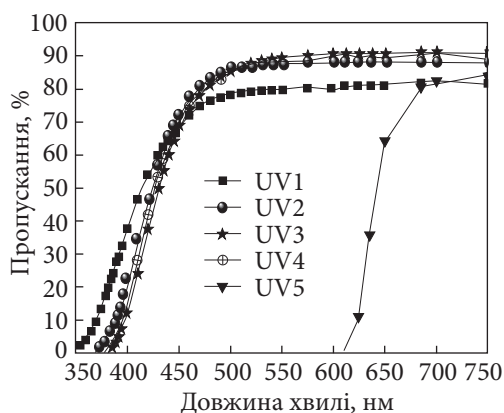


Рис. 2. Спектри пропускання ФПК 1–5

разі в області поглинання 365 нм полімеризація відбувається в дуже тонкому прошарку, що приводить до такої різниці у швидкостях фотополімеризації.

Це підтверджується даними спектрів пропускання цих матеріалів, наведеними на рис. 2, в яких використовували зразки ФПК об'ємом 1,5 мл у кюветі для спектрометричних вимірювань. Результати показали, що в області опромінення композиція на основі камфорохінону повністю поглинає кванти світла. Щоправда, майже всі матеріали при цій довжині хвилі опромінення мають дуже слабе пропускання, але камфорохінон відрізняється від них дуже сильно, адже він пропускає при довжинах хвиль понад 600 нм, тоді як відомо, що найбільші швидкості фотополімеризації спостерігаються при поглинанні не більше ніж 0,4–0,6 [6].

Отже, для процесу фотополімеризації оптичні характеристики матеріалів відіграють велику роль. Як показали наші подальші дослідження, при

композиціями, а також характеризуються великим індукційним періодом процесу, що нехарактерно для цієї сполуки, адже камфорохінон є досить активним ініціатором фотополімеризації і його дуже часто використовують для запису голограм [5]. Скоріше за все, це пов'язано з тим, що ці характеристики знімали при опроміненні з довжиною хвилі 365 нм, а, як відомо, камфорохінон має максимум поглинання в області видимого спектра, десь близько 450 нм. У цьому

Т а б л и ц я 4

Результати фотополімеризаційних досліджень при опроміненні композицій з $\lambda = 407$ нм

| № | Показник заломлення | | | Тривалість полімеризації, с | Швидкість полімеризації*, нм/с | Індукційний період, с |
|---|-----------------------|--------------------------|-------------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| | до полімеризації, RIU | після полімеризації, RIU | відносна зміна, % | | | |
| 1 | 1,4588 | 1,4710 | 0,84 | 48 | 8,75 (15,55) | 21 |
| 2 | 1,4595 | 1,4716 | 0,83 | 38 | 11,05 (23,33) | 20 |
| 3 | 1,4588 | 1,4703 | 0,79 | 55 | 7,64 (20) | 34 |
| 4 | 1,4598 | 1,4713 | 0,79 | 54 | 7,78 (20) | 33 |

* Значення в дужках відповідає швидкості полімеризації без урахування індукційного періоду, тобто тільки за період зміни показника заломлення ФПК.

використанні світлодіодної лампи з довжиною випромінювання 407 нм полімерні характеристики набувають значно більших величин, що вказує на суттєве значення оптичного поглинання матеріалу. В табл. 4 наведено кінетичні значення фотополімеризації зазначених матеріалів. Прилади серії «Плазмон» забезпечують визначення показника заломлення в діапазоні від 1,33 до 1,48 з точністю $\pm 25 \cdot 10^{-6}$ RIU (refractive index unit).

Як видно з даних табл. 4, для всіх композицій крім № 4 швидкість полімеризації зросла від 23 до 87 % порівняно з вимірюваннями, наведеними в табл. 3; причому найбільше зростання спостерігалось для ФПК № 2, а найменше — для ФПК № 3 і 4. Це закономірно, оскільки ці композиції мають найменше пропускання в області спектра світлодіодної лампи (рис. 2).

Надзвичайно важливим питанням є кількість фотоініціатора у складі фотополімерної композиції. Його вирішення має забезпечити мінімальний індукційний період та максимальну швидкість фотополімеризації, що є актуальним для технології виготовлення виробів методом стереолітографії. Досліджено залежності зміни маси та товщини полімерних зразків з різним вмістом та природою фотоініціаторів від часу опромінення світлодіодним джерелом світла. Зважаючи на отримані дані, можна констатувати, що для композицій, які містять незначну кількість фотоініціатора, градієнт поглинання світла невеликий, а тому перетворення олігомеру в полімер значно вище, ніж у композицій з високим поглинанням світла. Це пов'язане з тим, що в останньому випадку зі збільшенням товщини полімерного шару відбувається сповільнення швидкості полімеризації.

Отже, вирішення одного з основних завдань щодо 3D-друку — визначення оптимальної концентрації фотоініціатора у складі фотополімерної композиції — може забезпечити мінімальний індукційний період та максимальну швидкість фотополімеризації. З огляду на це нами було досліджено залежності зміни маси та товщини полімерних зразків, одержаних з різним вмістом та природою фотоініціаторів, від часу опромінення світлодіодом $\lambda = 407$ нм. У дослідженнях концентрацію фотоініціатора для зазначених матеріалів збільшено вдвічі. В табл. 5 наведено компонентні склади досліджу-

Т а б л и ц я 5

Компонентний склад композицій

| № | Назва | Смола 27, % | Irgacure 651, % | Irgacure 819, % | Davocur1173, % |
|---|-------|-------------|-----------------|-----------------|----------------|
| 1 | 1-1 | 98 | — | 2 | — |
| 2 | 2-1 | 97 | — | 2 | 1 |
| 3 | 2-2 | 96 | — | 2 | 2 |
| 4 | 3-1 | 98 | 2 | — | — |
| 5 | 4-1 | 97 | 2 | — | 1 |

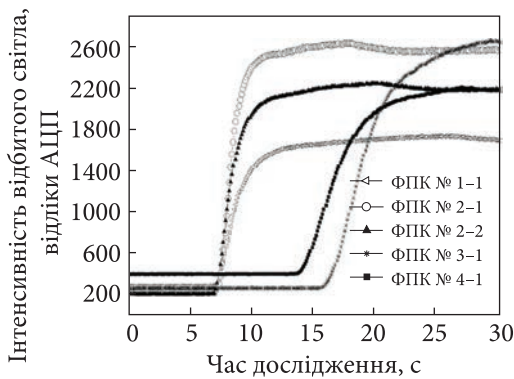


Рис. 3. Кінетичні криві полімеризації ФПК з різним вмістом фотоініціаторів

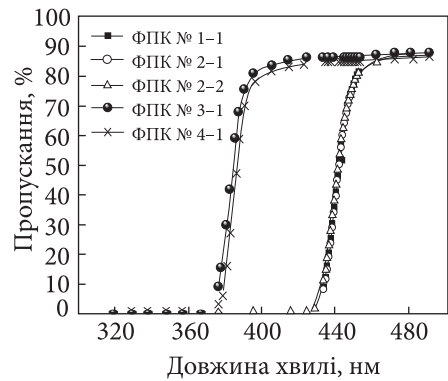


Рис. 4. Спектри пропускання ФПК з різним вмістом фотоініціаторів

ваних матеріалів, на рис. 3 — кінетичні криві фотополімеризації, на рис. 4 — спектри пропускання цих композицій. У табл. 6 наведено дані полімерних характеристик визначених з кінетичних кривих фотополімеризації.

Як видно з табл. 6, збільшення концентрації фотоініціаторів підвищило швидкість полімеризації композицій (майже у 7 разів) порівняно з попередніми результатами, наведеними вище. Ймовірно, в цьому випадку спостерігається вплив змінення процесу поглинання матеріалу, зумовленого збільшенням концентрації фотоініціаторів у складі ФПК, що приводить до істотного зростання швидкості фотополімеризації. Найбільші швидкості фотополімеризації спостерігаються при опроміненні зразків з фотоініціатором Irgacure 819 (ФПК 1-1,2-1,2-2), який має поглинання в більш широкій області спектра до 440 нм. Водночас зразки ФПК з Irgacure 651 (3-1,4-1) мають майже у 2,6 раза нижчу швидкість фотополімеризації порівняно з

Т а б л и ц я 6

Характеристики полімеризації композицій

| № | Показник заломлення після полімеризації $\lambda = 850$ нм | Відносна зміна показника заломлення, % | Тривалість полімеризації *, с | Швидкість полімеризації *, нм/с | Індукційний період, с | Спектр пропускання, нм |
|-----|--|--|-------------------------------|---------------------------------|-----------------------|------------------------|
| 1-1 | 1,4636 | 0,91 | 7 (5) | 60 (84) | 2,0 | 448...500 |
| 2-1 | 1,4635 | 0,75 | 6 (3,7) | 70 (113,5) | 2,3 | 449...500 |
| 2-2 | 1,4659 | 0,99 | 7 (5) | 60 (84) | 2,0 | 448...500 |
| 3-1 | 1,4611 | 0,68 | 18 (7,2) | 23,3 (58,3) | 10,8 | 388...500 |
| 4-1 | 1,4653 | 1,20 | 17 (8,2) | 24,7 (51,2) | 8,8 | 390...500 |

* У дужках наведено значення тривалості та швидкості полімеризації без індукційного періоду.

першим фотоініціатором, що зумовлено значно меншою областю поглинання на спектрі до 380 нм (рис. 4) при опроміненні лампою $\lambda = 407$ нм.

При записі інформації важливим параметром є в'язкість композиції, оскільки її високі значення характеризуються більшими швидкостями фотополімеризації. Можна вважати, що процес має пороговий характер з різним індукційним періодом, час якого визначається концентрацією інгібітора (кисню) та ініціюючих радикалів, які виникають при фотолізі молекул фотоініціатора під дією світла. Відповідно, початкова швидкість фотополімеризації залежить від співвідношення швидкостей реакції ініціювання та росту ланцюга полімеризації. Всі ці параметри відіграють важливу роль і залежать від густини матеріалу. Таку картину спостерігали при додаванні до матеріалу різної кількості модифікаторів, що містили у своїх молекулах блоки третинних амінів, які, як відомо, легко взаємодіють з киснем повітря [7, 8]. Дані цих вимірювань наведено в табл. 7. Першу та другу композиції було приготовлено з додаванням диметиламіноетилметакрилату (ДМАЕМ), третю — з додаванням синтезованого нами кремнійорганічного олігомеру з третинною аміногрупою в ланцюзі, для синтезу використовували гліцидилметакрилат та 3-триамінопропілтриетоксисилан (АД-2); у четверту композицію додавали олігоефіракрилат ТГМ-3.

Як видно з даних табл. 7, всі домішки практично впливають на кінетичні характеристики матеріалу, але найбільший вплив має синтезований нами кремнійорганічний метакрилат АД-2. Скоріше за все, в його присутності за рахунок третинного аміну зменшується індукційний період, а за рахунок акрилатолігомерної складової, що взаємодіє з олігоефіракрилатним олігомером з утворенням розгалуженої полімерної структури, процес перетворення значно прискорюється, оскільки зростає глибина перетворень. Композиція має більшу в'язкість, ніж матеріали з домішками ДМАЕМ.

Т а б л и ц я 7

Виміряні та розраховані полімерні характеристики при додаванні модифікаторів

| № | Домішка, % | Відносна зміна показника заломлення, % | Тривалість полімеризації *, с | Швидкість полімеризації *, нм/с | Індукційний період, с |
|---|-------------|--|-------------------------------|---------------------------------|-----------------------|
| 1 | 5,00 ДМАЕМ | 0,58 | 9 (7,9) | 46,7 (53,2) | 1,1 |
| 2 | 10,00 ДМАЕМ | 0,89 | 5,2 (6,0) | 42,2 (43,6) | 0,7 |
| 3 | 10,00 АД-2 | 0,99 | 2,1 (2,2) | 115,1(116,0) | 0,1 |
| 4 | 10,00 ТГМ-3 | 1,18 | 12,9 (11) | 32,6 (38,2) | 2,4 |

* У дужках наведено значення тривалості та швидкості полімеризації без індукційного періоду.

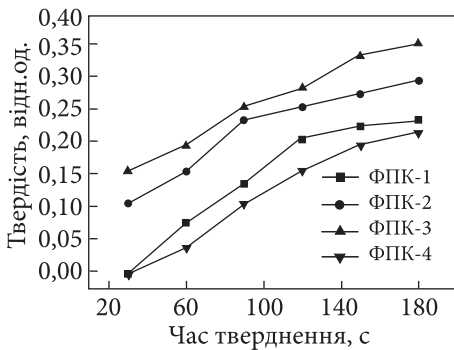


Рис. 5. Вплив вмісту аеросилу на кінетику фототверднення ФПК

Водночас додавання ТГМ-3 незначно впливає на швидкість перетворень, що може бути пов'язано з деяким зменшенням густини матеріалу при додаванні цього олігоєфіракрилату.

Для створення наноструктурованих матеріалів та прискорення фотополімеризації було проведено дослідження з включення до складу ФПК дрібнодисперсного наповнювача — аеросилу (колоїдний діоксид кремнію). Для приготування ФПК використовувався гідрофобний AEROSIL R972 з

поверхнею, модифікованою диметильними групами, питома площа поверхні становить $130 \text{ м}^2/\text{г}$. Обрано метод полімеризаційного наповнення, який ґрунтується на полімеризації мономерів на поверхні частинок наповнювачів, що змінює центр хімічних перетворень з підсиленням міжфазової взаємодії та дозволяє керувати процесом утворення структури. Здатність твердих поверхонь пігментів-наповнювачів адсорбувати плівкотвірні речовини визначається ступенем хімічної та геометричної неоднорідності поверхні, дефектами кристалічної ґратки, різною енергетичною спорідненістю до речовин, що адсорбуються, а також залежить від властивостей розчинів полімерів, їх термодинамічної спорідненості до розчинників та концентрації розчинів. Для досліджень готували ФПК на основі ОУА-27 № 1—4 з включенням різної кількості аеросилу: ФПК-1 — 0 %, ФПК-2 — 1 %, ФПК-3 — 2 %, ФПК-4 — 3 %. Для включення до складу ФПК аеросил попередньо розчиняли в ТГМ-3 (14 % розчин аеросилу). На рис. 5 наведено кінетику тверднення ФПК № 1—4 на основі ОУА-27 з різним вмістом аеросилу у складі. Процес тверднення полімерного матеріалу оцінювали за зростанням відносної твердості покриття в процесі його опромінення УФ-світлом. Показник твердості покриття визначали у відносних одиницях за допомогою маятникового приладу М-3.

Отримані результати свідчать, що кінетичні процеси формування полімерної структури для досліджуваних ФПК є різними. Особливо вирізняються кінетичні процеси для ФПК-2 і ФПК-3 (відповідають концентрації 1—2 % наповнювача), які відбуваються зі значною швидкістю і досягненням високого ступеня фотохімічних перетворень. Зі збільшенням вмісту аеросилу до 3 % процес полімеризації значно уповільнюється, значення твердості покриттів є невисокими.

У табл. 8 наведено результати досліджень фізико-механічних властивостей цих ФПК. В'язкість композиційного матеріалу, що характеризує

реологічні властивості, є одним з важливих показників для використання у виробничих процесах для 3D-друку. За виробничими нормативами для дисперсійних систем в'язкість визначається за показником розтікання і характеризується діаметром (мм) плями розтікання матеріалу певного об'єму. Показник міцності на згин оцінюється (в мм) як стійкість поверхні до згину навколо металевих циліндрів різного діаметра.

Адгезію покриттів до поверхні нанесення (полімерна плівка, крейдований папір) оцінювали в балах за ГОСТ 15140 методом решітчастих надрізів (1 бал відповідає високій адгезійній міцності, 2 і 3 бали свідчать про зниження адгезії, 4 бали — про погану адгезію з руйнуванням шару).

Аналіз даних свідчить про зміну характеристик матеріалу під впливом кількості аеросилу. Поступово зменшується показник розтікання, матеріал залишається прозорим при концентрації 1—2 %, при подальшому зростанні вмісту наповнювача композиція мутніє. Час тверднення також зменшується при цій концентрації, зростає і показник твердості покриття. Оптимальним виявився вміст аеросилу 1—2 % із забезпеченням найкращих показників адгезії, міцності, твердості. Механізм впливу колоїдного аеросилу пов'язаний з диспергуванням у композиції силанольних груп діоксиду кремнію, утворенням водневих зв'язків між собою і молекулами дисперсійного середовища композиції та створенням просторової решітчастої системи, що структурується з полімеризаційним продуктом і формує наноконпозиційний матеріал з новими властивостями.

При створенні ФПК з керованими властивостями перспективними є кремнійорганічні модифікатори, за допомогою яких можна змінювати оптичні властивості матеріалів, їх електропровідні, адгезійні, механічні характеристики [9, 10]. Основними факторами, що впливають на властивості матеріалів, можна визначити природу органічного замісника модифікатора, довжини сполуки (або його молекулярну масу). Крім того, включення

Т а б л и ц я 8

Вплив вмісту аеросилу на властивості ФПК № 1—4

| Основні властивості | Шифр ФПК, концентрація аеросилу | | | | | | | |
|------------------------------|---------------------------------|---|---------|---|---------|---|------------------|---|
| | 1(0%) | | 2(1%) | | 3(2%) | | 4(3%) | |
| Зовнішній вигляд | Прозора | | Прозора | | Прозора | | Легке помутніння | |
| Розтікання, мм | 68 | | 62 | | 55 | | 48 | |
| Час тверднення, с | 20 | | 15 | | 10 | | 90 | |
| Твердість, відн.од | 0,13 | | 0,22 | | 0,28 | | 0,15 | |
| Міцність на згин, мм | 3 | | 1 | | 1 | | 3 | |
| Адгезія, бали (плівка/папір) | 3 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 3 | 3 |

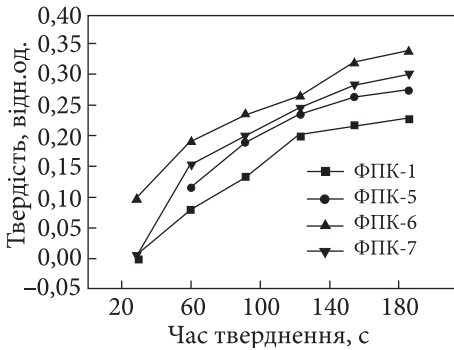


Рис. 6. Вплив вмісту модифікатора MEMO на кінетику фототверднення ФПК

кількості додавали модифікатор — метакрил-функціональний силан. Як адгезив-модифікатор було обрано 3-метакрилоксипропілтриметоксисилан (MEMO) з наявністю алкоксигруп, що можуть гідролізуватися з утворенням силанольних груп, які можуть хімічно приєднуватися до неорганічних субстратів. Також цей продукт характеризується наявністю метакрилових функціональних груп, які взаємодіють у процесі полімеризації ФПК. Формула продукту має такий вигляд: $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$.

До складу ФПК включено різну кількість метакрилсилану: ФПК-5 включає 5 мас.%, ФПК-6 — 10 мас.%, ФПК-7 — 15 мас.%. На рис. 6 наведено кінетику тверднення ФПК на основі ОУА-27 з різним вмістом продукту MEMO. ФПК-1 (без модифікатора) використано для порівняння з новими матеріалами. Процес тверднення полімерного матеріалу оцінювався також за зростанням відносної твердості покриття в процесі його опромінення. Аналіз показує зростання фотохімічної активності ФПК з включенням метакрилсилану, при 10 % вмісті досягаються високі значення твердості полімерної плівки, зростають швидкість та ступінь перетворення. Збільшення концентрації до 15 % приводить до певного зниження показників фотохімічних перетворень.

Отже, проведені дослідження показали можливість керування оптичними, фотохімічними, а відповідно, й експлуатаційними характеристиками створених нанокомпозиційних матеріалів згідно з їх призначенням у поліграфічних технологіях стереолітографії при друкуванні об'ємних зображень. Визначення оптимальної концентрації фотоініціатора у складі ФПК з мінімальним індукційним періодом та максимальною швидкістю фотополімеризації є дуже важливим для технології виготовлення виробів методом 3D-друку. За допомогою поверхневого плазмонного резонансу можна визначати та контролювати швидкість фотополімеризації композиційних матеріалів для формування зображень в технології 3D-друку. Встановлено,

нових замісників дозволяє при збереженні деяких властивостей, характерних для кремнійорганічних модифікаторів, включати в них реакційноздатні групи, наприклад амідні та акрилатні. Такі модифікатори можна використати для одержання ФПК з високою світлочутливістю та високими адгезійними характеристиками.

У процесі роботи було розроблено ФПК №№ 5, 6, 7, основний склад яких відповідає попереднім ФПК.

До складу цих композицій у різній

що ФПК 2 з включенням суміші фотоініціаторов Irgacure 819 (2 %) і Darocur 1173 (1 %) забезпечує високу швидкість фотополімеризації при опроміненні світлодіодною лампою з довжиною випромінювання 407 нм. Використання метакрилату третинного аміну (5 %), а також 10 % метакрилсилану (МЕМО) значно поліпшує фотохімічні та фізико-механічні властивості матеріалів.

Встановлено істотний вплив полімеризаційної складової, природи та концентрації фотоініціаторів, різних домішок та кремнійорганічних модифікаторів на технологічний процес формування об'ємних зображень у створенні 3D-моделей.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Patent U.S.A. No. 4575330. Apparatus for Production of Three Dimensional Objects by Stereolithography. 1986.
2. Patent U.S.A. No. 4999143. Methods and Apparatus for Production of Three Dimensional Objects by Stereolithography. 1991.
3. Bagheri A., Jianyong J. Photopolymerization in 3D Printing. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2019. Vol. 1, No. 4. P. 593—611.
4. Palaganas N.B., Mangadla J.D., De Leon A.C.C., Palaganas J.O., Pangilinan K.D., Lee Y.J., Advincula R.C. 3D Printing of Photocurable Cellulose Nanocrystal Composite for Fabrication of Complex Architectures via Stereolithography. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. Vol. 9, No. 39. P. 34314—34324.
5. Куценко А.С., Гранчак В.М., Смирнова Т.М. Влияния растворителя на получение наночастиц Ag в фотополимеризующейся матрице. *Теоретическая и экспериментальная химия.* 2016. Т. 52, № 5. С. 291—297.
6. Гранчак В.М. Фотохимия редокс-перетворень ароматичних кетонів та особливості їх взаємодії з електронодонорними сполуками в присутності акрилових мономерів: дис. ... д-ра хім. наук: 02.00.04. Київ, 2005.
7. Гранчак В.М., Коцюба Т.С., Чемерская З.Ф., Дилунг И.И. Роль кислорода в возникновении синергического действия бензофенона и кетона Михлера в иницировании радикальной фотополимеризации. *Теоретическая и экспериментальная химия.* 1995. Т. 31, № 2. С. 105—109.
8. Гранчак В.М. Тарасюк А.Ю., Дилунг И.И. Фотовосстановление бензофенона диметиламиноэтилметакрилатом в растворах. *Теоретическая и экспериментальная химия.* 1990. Т. 20, № 1. С. 56—62.
9. Маслюк А.Ф., Храновский В.А. *Фотохимия полимеризационноспособных олигомеров.* Киев: Наукова думка, 1989. 192 с.
10. Маслюк А.Ф., Шибанов В.В., Колендо О.Ю., Шахнін Д.Б. *Фотосенсибілізована полімеризація.* Львів: УАД, 2009. 396 с.