



<https://doi.org/10.15407/polymerj.43.02.113>
УДК 544.522: 544.525

В.Г. СИСЮК,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
ORCID: 0000-0003-4371-337X
e-mail: sisyk.valentina@gmail.com

В.М. ГРАНЧАК,

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, 31, пр-т Науки, Київ, 03028, Україна
ORCID: 0000-0003-3662-3093

Г.В. ДОРОЖИНСЬКА,

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, 31, пр-т Науки, Київ, 03028, Україна
Л.І. ЗЕЛЬ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України Київ, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
ORCID: 0000-0002-0663-8262

Н.Г. УГРО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
ORCID: 0000-0003-4729-4512

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ПРИ ФОРМУВАННІ ТРИВИМІРНИХ (3D) ОБ'ЄКТІВ ДРУКУ

Розроблені та досліджені властивості фотополімеризаційноздатних композиційних матеріалів (ФПК) із покращеними фотохімічними та фізико-механічними характеристиками, що дають змогу використовувати їх при формуванні зображень у технології 3D друку. Досліджено вплив природи та кількості складових полімеризаційної композиції на процеси фотоотверднення уретанметакрилатних та ефіракрилатних олігомерів з додаванням кремнійорганічних модифікаторів і метакрилатів третинних амінів при їх опроміненні світлодіодними лампами різної довжини хвилі за наявності фотоініціаторів. Вивчено вплив природи і кількості фотоініціаторів на оптичні та полімеризаційні властивості матеріалів і покриттів із застосуванням спектрометра ПЛАЗМОН-71. За розрахованими швидкостями та індукційними періодами фотополімеризації визначено, що композиція з вмістом фотоініціаторів Irgacure 819 (2 %), Darocur 1173 (1 %) і метакрилату третинного аміну (5 %) забезпечує найбільшу швидкість полімеризації та найменший індукційний період серед досліджуваних композицій. Показана можливість регулювання фотохімічними та експлуатаційними характеристиками створених наноконструкційних матеріалів з введенням до їх складу кремнійорганічних модифікаторів відповідно до їх призначення в технологічних процесах стереолітографічного запису 3D інформації при друкуванні об'ємних зображень.

Ключові слова: фотополімеризація, модифікатор, фотоініціатор, фотоактивність, поверхневий плазмонний резонанс, кінетика, кремнійорганічний олігомер, стереолітографія, 3D друк.

Вступ

Затребуваний попит на швидке макетування та виготовлення приладів з технологією

lab-on-a-chip (LOC) стимулював значний інтерес до альтернативних методів виготовлення (тривимірний друк), який спрямований на зниження вартості та спрощення процесу

Цитування: Сисюк В.Г., Гранчак В.М., Дорожинська Г.В., Зель Л.І., Угро Н.Г. Дослідження ефективності фотополімеризації композиційних матеріалів при формуванні тривимірних (3D) об'єктів друку. *Полімерний журнал*. 2021. 43, № 2. С. 113—122. <https://doi.org/10.15407/polymerj.43.02.113>

виготовлення виробів. У 1984 році започаткований 3D друк, при якому тривимірна модель виготовляється шляхом нарощування будівельного матеріалу. Серед способів 3D друку поширена стереолітографія як процес пошарового виготовлення виробу, де рідка фотополімерна композиція (ФПК) переходить у твердий стан під впливом випромінювання. В основі 3D друку стереолітографічним методом лежить концепція побудови моделі шляхом послідовного нанесення шарів, які відображають контури цієї моделі – створюються цілісні тривимірні об'єкти, що можуть мати будь-яку геометричну форму [1, 2]. Особлива перевага цього способу друку – практична відсутність відходів. Незважаючи на те, що такий процес почали досліджувати ~20 років тому, його бурхливий розвиток відбувається саме останнім часом внаслідок точності та технологічних принципів застосувань як щодо обладнання, так і підготовки матеріалів. Технології фотополімерного друку найбільш точні серед усіх адитивних технологій, вони дають змогу досягнути максимальної відповідності надрукованого об'єкта параметрам, заданим цифровою моделлю. Застосовуються для створення конструкторських і дизайнерських прототипів, макетів, мастер-макетів. Сфери застосування включають томографію, медицину, криміналістику, археологію, оптику та ювелірну справу. Також рідкі ФПК використовуються у процесі струменевої полімеризації, який можна реалізувати з використанням кількох ФПК, що полімеризуються під впливом світла. Ця методика має можливість розпилення рідких фотополімерів дуже тонкими шарами близько 16 мкм [3, 4].

На сьогодні, у зв'язку із жорсткішими вимогами до таких матеріалів, необхідністю покращення їхніх функціональних властивостей, розробляються композитні матеріали з використанням допантів різного типу, в тому числі наночастинок і напівпровідникових наноструктур, а також кремнійорганано-неорганічних модифікаторів, що дає можливість покращити світлочутливість, теплопровідність, адгезійну міцність, еластичність та інші фізико-механічні характеристики матеріалів. Таке завдання вирішується введенням у полімерну матрицю певної кількості структурованих фрагментів з формуванням нанорозмірних

систем для отримання композиційних матеріалів різного призначення. Для розробки таких матеріалів перспективне застосування кремнійорганічних модифікаторів, за допомогою яких можна змінювати фотохімічні та оптичні властивості матеріалів, їхні електропровідні, міцнісні, адгезійні та теплопровідні характеристики.

Вибір компонентів ФПК базується на таких основних принципах:

- досягнення необхідних реологічних властивостей (в'язкість, липкість і тиксотропність);
- забезпечення високої швидкості отвердження;
- досягнення певних експлуатаційних властивостей (адгезія, еластичність, твердість та інші);
- врахування токсичності компонентів композиції.

Проведені дослідження спрямовані на створення та дослідження чутливих до дії актинічних променів світла полімеризаційноздатних композицій на основі різних за природою фотоініціаторів, олігоуретан- і олігоєфіракрилатів з використанням кремнійорганічних модифікаторів для отримання наноструктурованих реєструючих середовищ із можливістю їх застосування в технологічних процесах стереолітографічного запису 3D інформації.

Вибір матеріалів базується на теоретичному та експериментальному обґрунтуванні основних принципів синтезу фотополімеризаційних систем. Властивості покриттів визначаються складом композиційних матеріалів. Найбільш перспективними для створення зображень 3D друку можна вважати олігоуретанакрилати та олігоєфіракрилати [5, 6].

Для швидкісного 3D друку необхідно досліджувати і підбирати оптимальний склад ФПК із мінімальним часом полімеризації, відповідними кінетичними та оптичними властивостями.

Метод для визначення в реальному часі показника заломлення ФПК і процесів полімеризації, використаний в цій роботі – метод на основі явища поверхневого плазмонного резонансу (ППР). Оптичні вимірювання, засновані на явищі ППР, широко застосовуються в хіміко-біологічному аналізі при реєстрації молекулярної адсорбції в різних середовищах від газів до рідин і твердих речовин [7, 8].

Отже дослідження спрямовані на створення фоточутливих композицій на основі олігоуретанакрилатів та олігоефіракрилатів з вивченням ефективності фотополімеризації джерелом світла з максимумом спектра випромінювання 407 нм за допомогою методу поверхневого плазмонного резонансу.

Експериментальна частина

Основою ФПК для проведення досліджень був полімеризаційноздатний уретанакрилатний олігомер на основі ізофорондізоціанату, поліпропіленгліколю й акрилатного мономеру (ОУА-27) з молекулярною масою ~ 1700, функціональність за подвійними зв'язками – 2. Як акрилатний олігомер додавали триетилгліколь диметакрилат (ТГМ-3), який також може виконувати функцію активного розчинника композиції. Для підвищення реакційної здатності та світлочутливості ФПК до їх складу додавали синтезований олігомерний

модифікатор – олігометакрилат з третинною аміногрупою, який виконує функцію прискорювача полімеризації. Вибір олігомерної складової ОУА-27 композиційних систем базується на необхідності забезпечення таких характеристик матеріалів і покриттів як висока світлочутливість, прозорість матеріалу, його реологічні властивості, твердість полімерного шару, адгезійна міцність. Порівняльні дослідження з іншими олігоефіракрилатами показали, що обраний ОУА-27 забезпечує високі експлуатаційні показники та відповідає вимогам для формування зображень 3D друку, а також випускається промисловістю України.

При створенні ФПК важливим стає вибір фотоініціаторів, що значно впливає на фотохімічні та оптичні властивості матеріалу [9]. У роботі досліджений вплив природи та кількості фотоініціаторів (Irgacure 819, Irgacure 651, Darocur 1173, камфорохінон, кетон Міхлера та деякі ін.) на процес фотополімеризації отриманих композиційних матеріалів. Результати

Таблиця 1. Вплив фотоініціаторів на час отверднення ФПК на основі ОУА- 27

Фотоніціатор	Час освітлення до утворення нелипкого шару, с	Повний час отверднення шару 4 мм, с	Твердість за Шором	Віддаль лампи, см
Irgacur 819	3	32	89	20
4-фенілбензофенон	4	40	87	20
Фенантренхінон	3	35	89	20
Irgacur 651	2	26	94	20

Таблиця 2. Вплив концентрації фотоніціатора та інтенсивності світла на властивості ФПК

Фотоініціатор	Концентрація ініціатора, %	Час отверднення (1мм), с	Віддаль до лампи, см	Твердість за Шором
Фенілбензофенон	0,25	40	20	88
	0,25	90	40	86
	0,50	15	20	87
	0,50	40	40	89
Irgacur 819	0,25	45	20	89
	0,25	60	40	90
	0,50	15	20	90
	0,50	40	40	88
Фенантренхінон	0,25	35	20	89
	0,25	75	40	90
	0,50	15	20	88
	0,50	30	40	90
Irgacur 651	0,25	30	20	90
	0,25	55	40	91
	0,50	10	20	88
	0,50	25	40	89

досліджень ФПК на основі ОУА- 27 і ТГМ-3 (30 %) із різними фотоініціаторами наведені в табл. 1. Аналіз даних таблиці показує, що найбільша світлочутливість досягнута в системі ФПК, що містить фотоініціатор Irgacur 651, а системи з іншими дослідженими фотоініціаторами характеризуються погіршенням показників.

Результати вивчення впливу концентрації ініціатора та інтенсивності світла (відстані від лампи) на процес фотоотверднення для різних систем подані в табл. 2. Як видно з даних таблиці, збільшення концентрації фотоініціатора або інтенсивності світла має майже однакову дію на швидкість отверднення для різних систем. У той же час, найкращими фотоініціаторами виявилися Irgacur 651 і фенатренхінон, в яких найменший час отверднення і найбільша твердість за Шором, що цілком підходить для композицій, які застосовуються в стереолітографії.

Результати показали, що ініціююча здатність фотоініціаторів визначається їх фотохімічною активністю і вона не так сильно залежить від природи ініціатора чи наявності кисню повітря. Відмінності, що спостерігали, можна пояснити особливостями перебігу вторинних темнових фотохімічних процесів і різною активністю продуктів фотолізу.

Фотохімічна активність ФПК у технологічному процесі визначається її відповідністю спектру ефективного випромінювання джерела УФ-світла. Для забезпечення ефективного отверднення шару фотополімеру на поверхні

необхідно, щоб пікові характеристики поглинання фотоініціатором відповідали піку спектральної потужності лампи, та навпаки. Для ефективного сушіння УФ-лампа повинна випромінювати достатню енергію в діапазоні як малих, так і великих довжин хвиль. Недостатність енергії в діапазоні малих довжин хвиль може призвести до липкої поверхні, недостатність енергії в діапазоні довгих хвиль призводить до поганої адгезії. До цього також необхідно забезпечити збалансований склад фотоініціаторів, що реагують на всі випромінювані довжини хвиль.

Проведено дослідження впливу відомих фотоініціаторів на швидкість отверднення шару фотополімеру. Концентрація в складі ФПК становила 3 % мас., результати наведено в табл. 3. Дослідження показали, що при використанні бінарної суміші ініціаторів спостерігається синергійний ефект зі значним підвищенням фотоактивності композиційного матеріалу.

Показники швидкості та кінетики фотополімеризації досліджували на спектрометрі ПЛАЗМОН-71, який базується на фізичному явищі поверхневого плазмонного резонансу (ППР) і розроблений в Інституті напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова. Вимірювали і записували зміну значення коефіцієнта відбиття в часі для вибраного ряду зразків. Показник заломлення (ПЗ) до і після полімеризації визначали методом ППР шляхом вимірювання значень кутового положення мінімуму кривих поверхневого плазмонного резонансу ФПК і кінетики зміни кутового положення

Таблиця 3. Вплив фотоініціаторів на час експонування ФПК

Фотоініціатор	Тригонал	Дарокур 1173	Іргакур 651	Дарокур 953	Дарокур 1664	Дарокур1173+ Іргакур 651
Час експонування, с	30	15	12	15	15	3

Таблиця 4. Компонентний склад досліджуваних ФПК

№ ФПК	Уретан-акрилат, %	Irgacure 651, %	Irgacure 819, %	Davocur1173, %	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

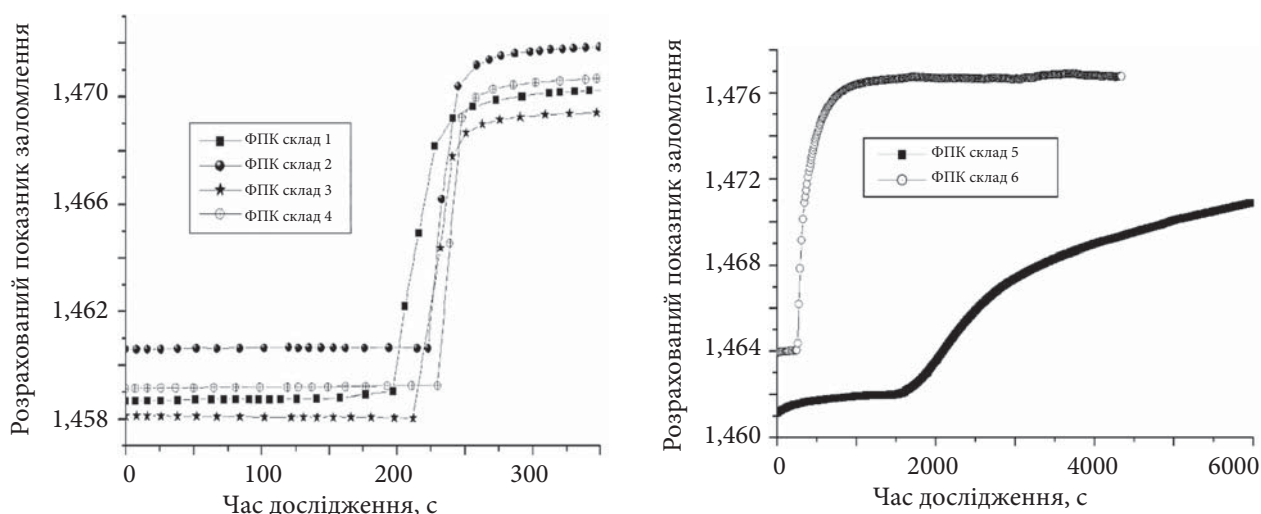


Рис. 1. Кінетика фотополімеризації ФПК 1–6 із різними фотоініціаторами

під час експонування. Процес полімеризації композицій здійснювали під дією УФ-лампи UV-9W365nm (максимум спектра випромінювання 365 нм), також використовували світлодіодну лампу з максимумом спектра випромінювання 407 нм. Індукційний період визначали як часовий проміжок від початку експозиції до початку зміни показника заломлення ФПК, про що свідчив початок зміни кутового положення мінімуму ППР чи інтенсивності відбиття. Тривалість полімеризації визначали як часовий проміжок від початку експозиції до завершення зміни показника заломлення ФПК, про що свідчила стабілізація кутового положення мінімуму ППР. Похибка визначення часу полімеризації становила $\pm 0,1$ с. Швидкість полімеризації ФПК визначали як відношення ефективної глибини проникнення поля поверхневого плазмону (δd) до тривалості полімеризації. Для довжини хвилі 850 нм ефективна глибина проникнення поля становила 0,42 мкм. Показник заломлення до полімеризації на довжині хвилі $\lambda=589$ нм визначали за допомогою рефрактометра RL-3 (діапазон випромінювання показника заломлення 1,3–1,7). Зразок ФПК об'ємом 0,5 мл розташовували між призми оптичного рефрактометра RL. Після компенсації дисперсії та визначення критичного кута зчитували значення шкали показника заломлення. Похибка визначення результату становить $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ для рефрактометра RL-3.

Всі результати вимірювань обробляли за допомогою спеціально розробленої програми і записували на ПК.

У табл. 4 наведено компонентний склад ФПК для дослідження кінетичних та оптичних характеристик процесу полімеризації.

Для створення наноструктурованих матеріалів проведені дослідження із введення до складу ФПК кремнійорганічних модифікаторів. Досліджено властивості ФПК із додаванням до складу метакрил-функціонального силану – 3-метакрилоксипропілтриметоксисилан (МЕМО) за наявності алкокси-груп, що можуть гідролізуватись із утворенням силанольних груп, а також хімічно приєднуватись до неорганічних субстратів. Ця сполука характеризується наявністю метакрилових функціональних груп, які взаємодіють у процесі полімеризації ФПК. Також вивчали вплив на властивості ФПК синтезованого епоксiamiносилоксанового олігомеру ЕПАМ. Для отримання цієї сполуки застосовували 3-гліцидилоксипропілтриметоксисилан (ГЛІМО – орґано-функціональний силан), що діє як підсилювач адгезії між неорганічними матеріалами та органічними полімерами) і 3-амінопропілтриетоксисилан (АГМ-9 – біфункціональний силан із реакційноздатною первинною аміногрупою та етоксисилільними групами). Ця сполука характеризується значним вмістом функціональних груп (силанольні Si–OH, гліцидильні, гідроксильні, третинні аміногрупи), які взаємодіють як із компонентами композиції, так і з поверхнею субстрату.

Таблиця 5. Виміряні та розраховані полімеризаційні характеристики досліджуваних ФПК

№ ФПК	ПЗ до полімер.		Дисперсія $\lambda_{589} - \lambda_{850}$, нм	ПЗ після полімер. $\lambda=850$ нм	Відносна зміна ПЗ, %	Тривалість полімер., с	Швидкість полімер., нм/с	Індукц. період, с	Спектр пропус., нм
	$\lambda=589$ нм	$\lambda=850$ нм							
1	1,4635	1,45873	0,0048	1,47048	0,81	61	6,9 (9,5)	17	410–750
2	1,4640	1,46070	0,0033	1,47201	0,77	65	6,4 (19,0)	43	420–750
3	1,4630	1,45812	0,0049	1,46954	0,78	71	5,9 (10,7)	32	430–750
4	1,4640	1,45922	0,0048	1,47067	0,79	68	6,2 (23,2)	50	427–750
5	1,4620	1,46169	0,0003	1,47500	0,91	11700	0,036	1420	642–750
6	1,4620	1,46410	0,0021	1,47657	0,85	1560	0,27	74	645–750

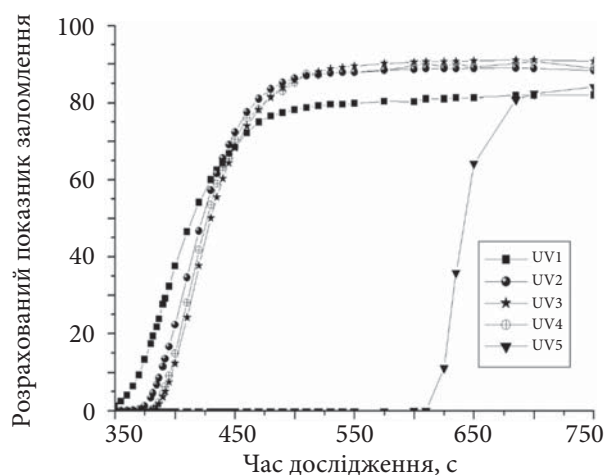


Рис. 2. Спектри пропускання ФПК 1–6 з різними фотоініціаторами

Результати досліджень та їх обговорення

У табл. 4 і на рис. 1 наведені компонентний склад досліджених композицій та кінетика їх фотополімеризації. Видно, що природа та кількість фотоініціатора впливають на оптичні характеристики композиції, що, у свою чергу, позначається на кінетичних параметрах світлодіодної полімеризації, таких як індукційний період і швидкість фотополімеризації. Кінетика

фотополімеризації досліджених композицій визначена спектрофотометричним методом. Як видно з кінетичних кривих, перші чотири композиції сильно відрізняються від останніх двох за всіма параметрами фотополімеризації.

Це видно з даних табл. 5, в якій наведено кількісні характеристики кінетичних кривих, значення в дужках відповідають швидкості полімеризації без врахування індукційного періоду, тобто тільки за період зміни показника заломлення ФПК. Аналіз показує, що ФПК із вмістом камфорохінону мають малі швидкості фотополімеризації порівняно з іншими композиціями і значно великі індукційні періоди процесу, що не характерно для цієї сполуки, адже камфорохінон досить активний ініціатор фотополімеризації. Ймовірно, це пов'язано з тим, що ці характеристики знімали при опроміненні за довжиною хвилі 365 нм, тоді як камфорохінон має максимум поглинання в області видимого спектра близько 450 нм. Тому в області поглинання 365 нм полімеризація відбувається в дуже тонкому прошарку, що призводить до різних швидкостей фотополімеризації.

Отримані результати підтверджуються даними спектрів пропускання цих композицій, що наведені на рис. 2, з яких видно, що в області

Таблиця 6. Результати фотополімеризаційних досліджень при опроміненні ФПК за $\lambda = 407$ нм

№ ФПК	ПЗ до полімер., RIU	ПЗ після полімер., RIU	Відносна зміна ПЗ, %	Тривалість полімер., с	Швидк. полім., нм/с	Індукц. період, с
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

Таблиця 7. Вплив концентрації фотоініціатора на полімеризаційні характеристики

№ ФПК	Смола 27, %	Irgacure 651, %	Irgacure 819, %	Davocur 1173, %	Відносна зміна ПЗ, %	Тривалість полімер., с	Швидкість полімер., нм/с	Індукц. період, с	Спектр пропус., нм
1-1	98	-	2	-	0,91	7 (5)	60 (84)	2,0	448–500
2-1	97	-	2	1	0,75	6 (3,7)	70 (113,5)	2,3	449–500
2-2	96	-	2	2	0,99	7 (5)	60 (84)	2,0	448–500
3-1	98	2	-	-	0,68	18 (7,2)	23,3 (58,3)	10,8	388–500
4-1	97	2	-	1	1,20	17 (8,2)	24,7 (51,2)	8,8	390–500

опромінення композиція на основі камфорохінону повністю поглинає кванти світла. В той же час, для ФПК 1-4 найбільші швидкості фотополімеризації мають місце при поглинанні не більше ніж 400–500 нм.

Найменша тривалість полімеризації, що вказує на високу світлочутливість, отримана при використанні лише Irgacure 819, для цієї композиції встановлено також малий індукційний період. Це вказує на можливості фотополімеризації з використанням самого фотоініціатора без додаткового співініціатора, яким у нашому випадку був Irgacure 1173.

Отже можна констатувати, що для процесу фотополімеризації оптичні характеристики матеріалів мають дуже велике значення. Це добре видно з подальших досліджень, коли проводили полімеризацію з використанням для опромінення світлодіодної лампи за довжини хвилі 407 нм. За таких умов полімерні характеристики покращуються, що свідчить про

значне поглинання матеріалу для вказаних фотоініціаторів за цієї довжини хвилі опромінення. У табл. 6 наведені значення кінетичних кривих для вказаних матеріалів за винятком двох останніх, які показали малі швидкості фотополімеризації за довжини хвилі світлодіодної лампи 365 нм. Значення в дужках, так само, як і в табл. 5, відповідають швидкості полімеризації ФПК без урахування індукційного періоду. Видно, що для всіх вибраних композицій швидкість полімеризації зростає від 23 до 87 % у порівнянні з вимірюваннями, які наведені в табл. 5, причому найбільше зростання спостерігається для ФПК 1 і 2, а найменше для ФПК 3 і 4. Такі результати цілком закономірні і відповідають даним щодо пропускання композиційних матеріалів, які наведені на рис. 2.

Аналіз проведених досліджень показав значний вплив обраної фотоініціуючої системи на фотохімічні та кінетичні параметри ФПК.

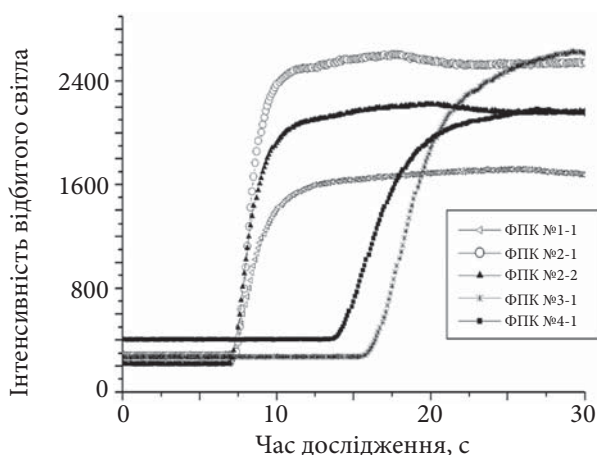


Рис. 3. Кінетичні криві фотополімеризації ФПК 1–4 за різного вмісту фотоініціаторів

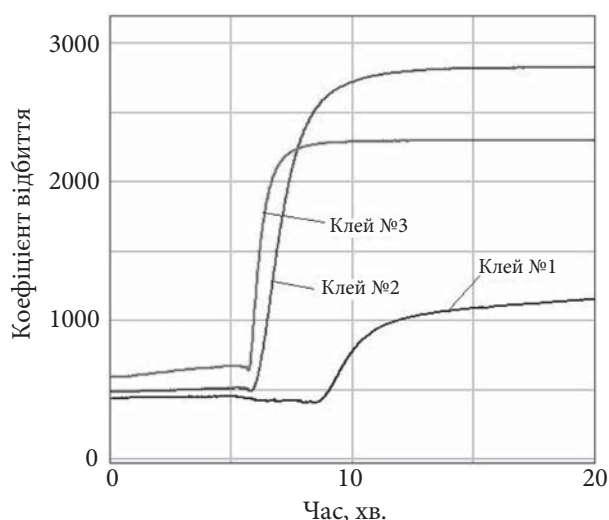


Рис. 4. Кінетичні криві швидкості полімеризації модифікованих ФПК 1–3

Встановлено, що ФПК 2 з включенням суміші фотоініціаторів Irgacure 819 і Darocur 1173 забезпечує високу швидкість фотополімеризації при опроміненні світлодіодною лампою за довжини випромінювання 407 нм.

У процесі досліджень збільшено концентрацію фотоініціаторів для вказаних матеріалів у 2 рази, процес опромінення проводили світлодіодом за 407 нм. У табл. 7 наведені компонентні склади досліджуваних ФПК і визначені параметри фотополімеризації, а на рис. 3 наведені кінетичні криві фотополімеризації цих матеріалів.

Як видно, збільшення концентрацій фотоініціаторів привело до зростання швидкості полімеризації композицій (майже у 7 разів) у порівнянні з попередніми результатами, що наведені в табл. 6. Вірогідно тут співпали як поглинання матеріалу (рис. 2), так і концентрація фотоініціатора, що в результаті привело до значного зростання швидкості фотополімеризації. Найбільшу швидкість фотополімеризації мають зразки з фотоініціатором Irgacure 819, який має поглинання в близькій області спектра. В той же час зразки з Irgacure 651, спектр поглинання якого лежить набагато нижче, мають майже у 2,6 рази меншу швидкість фотополімеризації, ніж з фотоініціатором Irgacur 819. Виходячи із отриманих значень оптичних показників, можна констатувати, що максимальну швидкість фотополімеризації матимуть матеріали із фотоініціаторами: Irgacur 819 – за концентрації 1,4–1,7 %; Irgacur 651 – за концентрації 3,0–3,5 %.

Для визначення оптичних характеристик ФПМ, модифікованих за допомогою кремній-органічних олігомерів використовували прилад спектрофотометр ПЛАЗМОН-71. Для цих досліджень було обрано такі ФПМ: 1 – без модифікатора, 2 – 10 % МЕМО, 3 – 7 % ЕПАМ. Вимірювали залежність коефіцієнта відбиття (інтенсивність відбитого від зразка променя лазера) від кута падіння лазерного випромінювання на зразок із ФПМ.

Кінетика процесу полімеризації зображена на рис. 4. Початкове значення коефіцієнта відбиття відповідало точці на лівому схилі кривої ППР для кожної композиції до полімеризації. Під час процесу полімеризації ППР крива зміщувалась вправо, в результаті чого обрана точка змінювала положення на схилі ППР кривої,

тому значення коефіцієнта відбиття зростало. Результати показали, що кожний ФПМ полімеризувався з різною швидкістю, тому швидкість пересування точки була різною і як результат – зміна коефіцієнта відбиття теж. Це видно за нахилом кінетичних кривих на рис. 4. Найбільшу швидкість полімеризації мав ФПМ 3 (2100 од./хв.), найменшу ФПМ 1 (300 од./хв.), ФПМ 2 (1200 од./хв.). Отже, швидкість полімеризації ФПМ із 7 % модифікатора ЕПАМ у складі ФПМ 3 в 7 разів більша, ніж у ФПМ 1 (без модифікатора), і майже в 2 рази більша, ніж у ФПМ 2 (10 % модифікатора МЕМО). Введення модифікаторів – кремнійорганічних олігомерів до складу ФПК приводить до структурних перетворень матеріалу з формуванням наночастинок, що значно змінює їхні властивості. Можна констатувати зростання швидкості полімеризації шару, особливо для ФПК із більш активним олігомерним модифікатором ЕПАМ.

Висновки

Визначення оптимальної концентрації фотоініціатора в складі ФПК із мінімальним індукційним періодом і максимальною швидкістю фотополімеризації дуже важливо для технології виготовлення виробів методом 3D друку.

Поверхневий плазмонний резонанс дає змогу визначати та контролювати швидкість фотополімеризації композиційних матеріалів для формування зображень у технології 3D друку.

Аналіз проведених досліджень показав значний вплив обраної фотоініціюючої системи на фотохімічні та кінетичні параметри ФПК. Встановлено, що ФПК 2 з вмістом суміші фотоініціаторів Irgacure 819 (2 %) і Darocur 1173 (1 %) забезпечує високу швидкість фотополімеризації при опроміненні світлодіодною лампою за довжини хвилі випромінювання 407 нм. Використання метакрилату третинного аміну (5%) також значно покращує фотохімічну активність ФПК.

Застосування розроблених модифікаторів – метакрил-функціонального силану МЕМО та синтезованого продукту епоксiamіносілоксанового олігомеру ЕПАМ показав їх перспективність для модифікації ФПК і цілеспрямованого регулювання оптичних і фотохімічних властивостей відповідно до технологічного

призначення. Визначено оптимальний модифікатор ЕПАМ за концентрації 7 % у складі ФПК для забезпечення відповідних фотохімічних та оптичних властивостей матеріалу при застосуванні у стереолітографії при друкуванні об'ємних зображень.

REFERENCES

1. Patent 4575330 USA. Apparatus for Production of Three-Dimensional Objects by Stereolithography. C. Hull, W. Lewis, 1986.
2. Patent 4999143 USA. Methods and Apparatus for Production of Three-Dimensional Objects by Stereolithography. C. Hull, W. Lewis, 1991.
3. Ali Bagheri, Jianyong Jin. Photopolymerization in 3D Printing. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2019, **1**, no. 4: 593–611. <https://doi.org/10.1021/acsapm.8b00165>.
4. Palaganas N.B., Mangadlao 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, **9**, 34314–34324. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b09223>.
5. Maslyuk A.F., Khranovskij V.A. *Fotokhimiya polimerizacziionnosposobnykh oligomerov*. Kiev: Naukova dumka, 1989: 192.
6. Masliuk A.F., Shybanov V.V., Kolendo O.Iu., Shakhnin D.B. *Fotosensybilizovana polimeryzatsiia*. Lviv: UAD, 2009: 396.
7. Dorozinsky G.V., Maslov V.P., Ushenin Yu.V. Sensory devices based on surface plasmon resonance. Kyiv: Politekhnik, 2016: 264 [in Ukrainian].
8. Dorozynska H., Dorozinsky G., Maslov V., Kachur N. The Use Surface Plasmon Resonance to Determine the Optical Parameters of UV-Adhesive and Control Polymerization Process. *American Journal of Materials Science and Application*. 2019, **7**, no. 1: 25–29.
9. Kaczmarek H., Galka P. Effect of Irgacure 651 Initiator on Poly(Methyl Methacrylate) Photostability Studied by UV-Vis Spectroscopy. *The Open Process Chemistry Journal*, 2008, **1**: 8–11. <https://doi.org/10.2174/1875180600801010008>.

Received 26.04.2021

V.G. Sisyk,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske Shosse, Kyiv, 02160, Ukraine

E-mail: sisyk.valentina@gmail.com

V.M. Granchak,

L. V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of the NAS of the Ukraine, Prospekt Nauki 31, Kyiv, 03028, Ukraine

A.V. Dorozhinskaya,

L. V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of the NAS of the Ukraine, Prospekt Nauki 31, Kyiv, 03028, Ukraine

L.I. Zel,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske Shosse, Kyiv, 02160, Ukraine

N.G. Ugro,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske Shosse, Kyiv, 02160, Ukraine

INVESTIGATION OF THE COMPOSITE MATERIALS PHOTOPOLYMERIZATION EFFICIENCY IN THE THREE-DIMENSIONAL 3D PRINTING OBJECTS FORMATION

The development and investigation of photopolymerization composite (PhPC) materials with improved photochemical and physical-mechanical properties, providing the possibility of using them during image formation processes in 3D printing technologies, have been carried out. The effect of the nature and amount the polymerization composition constituents on the photocuring of urethane methacrylate and etheracrylate oligomers with the inclusion of organosilicon modifiers, as well as tertiary aminemethacrylates in the process of their irradiation with LED lamps of different wavelengths in the presence of photoinitiators, has been investigated. The effect of the nature and amount of photoinitiators on the optical and polymerization properties of materials and coatings was studied using a PLAZMON-71 spectrometer. According to the results of the calculated photopolymerization kinetic parameters (rate, induction period), it was found that the composition containing the photoinitiators Irgacure 819 (2 %), Darocur 1173 (1 %), as well as tertiary aminemethacrylate (5 %) provides a high polymerization rate and a slight induction period among the investigated compositions. The surface plasmon resonance method allows to determine and control the rate of composite materials photocuring during forming images in 3D printing technology.

Silicon aminoacrylate modifiers, characterized by increased functionality and different amino group activity, were developed and synthesized. The inclusion in the base polymer matrix of a certain number of structured fragments of organosilicon oligomers forms a nanoscale system with desired properties, which allows the creation of new composite materials with controlled properties. Using of modifiers in polymerization compositions significantly improves the physicochemical and mechanical properties of compositions and coatings.

The possibility of regulating the photochemical and operational characteristics of the constructed nanocomposite materials with the inclusion of organosilicon modifiers in the composition according to their purpose in technological processes of stereolithographic recording of 3D information during printing volumetric images is demonstrated.

Keywords: photopolymerization, modifier, photoinitiator, photoactivity, surface plasmon resonance, kinetics, organosilicon oligomer, stereolithography, 3D printing.