

## УФ-отверждаемые полимерные материалы для аддитивных технологий

## UV-curable polymeric materials for additive technologies

А.Ф. МУРОХ, О.Н. КЛЕНОВИЧ, О.А. СИНЕОКОВА, З.С. ХАМИДУЛОВА

A.F. MUROKH, O.N. KLENOVICH, O.A. SINEOKOVA, Z.S. KHAMIDULOVA

АО «НИИ полимеров», г. Дзержинск Нижегородской обл.

JSC V.A. Kargin Polymer Chemistry and Technology Research Institute with a pilot-production plant, Nizhny Novgorod Region, Dzerzhinsk  
niip@nicp.ru

Проведены исследования в области УФ-отверждаемых полимерных материалов для применения в технологиях 3D-прототипирования.

**Ключевые слова:** RP-технологии, УФ-отверждение, полимерные композиции

Investigations have been carried out in the field of UV-cured polymeric materials for application in 3D-prototyping technologies.

**Keywords:** RP-technologies, UV-curing, polymer compositions

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-36-37

Технологии быстрого прототипирования (RP-технологии) в настоящее время развиваются ускоренными темпами [1]. Характерными особенностями RP-технологий являются их аддитивность, быстрота создания объектов, экономичность и др. Универсальность RP-технологий иллюстрируется областью их применения: от производства имплантируемых человеческих органов и тканей до построения домов и движущихся механизмов. Разработано большое число технологий создания 3D-объектов [2], которые можно классифицировать по используемым материалам (твердофазные, порошковые, жидкофазные) или по технологии 3D-печати (лазерная, струйная).

Данная статья посвящена разработкам фотоотверждаемых полимерных материалов, аналогичных используемым в технологии PolyJet, относящейся, по приведенной выше классификации, к струйной, жидкофазной. В технологии PolyJet используется несколько видов конструкционного (модельного) материала и материал поддержки (для поддержки навесных деталей).

Ранее нами был разработан алгоритм выбора оптимальных реакционноспособных олигомеров и мономеров, а также фотоинициаторов, обеспечивающих эффективное отверждение конструкционных материалов и материала поддержки при работе 3D-принтеров [3].

С целью расширения ассортимента материалов для RP-технологий изучена возможность получения окрашенных композиций и влияние окраски на активность композиции при УФ-отверждении. Для этого в модельную композицию вводили различные красители, например, колеровочные пасты, представляющие собой мелкодисперсные пигменты, диспергированные в сложносферных растворителях, а также жирорастворимые красители на основе органических и металлокомплексных соединений. При введении красителей в композицию в количестве 0,02–0,1% масс. получали интенсивно окрашенные полимеры.

Параметры УФ-отверждения окрашенных композиций изучали методом фото-ДСК на приборе DSC204 F1 Phoenix с фотоприставкой Delolux 04 (фирма NETZSCH), облучая образцы композиций массой (15±0,1) мг в течение 30 секунд дозой облучения 4,8 Дж/см<sup>2</sup>. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Сравнение свойств окрашенных композиций с композицией без красителя показывает, что работоспособность используемых нами фотоинициаторов мало зависит от цвета отверждаемых композиций, и при подборе оптимального соотношения фотоинициатор:краситель параметры УФ-отверждения практически не меняются.

Эффективность подобранных нами систем фотоинициатор:краситель подтверждают результаты физико-механических испытаний фотоотвержденных композиций. Испытания по определению прочности и модуля упругости при изгибе, ударной вязкости по

Шарпи проводили на образцах, изготовленных в виде брусков, твердость по Шору определяли на образцах в виде шайб, а прочность и модуль упругости при растяжении и относительное удлинение при разрыве – на отвержденных пленках. Полимерные пленки толщиной менее 1 мм получали, заливая жидкую композицию в калиброванный зазор между листами из полиэтилентерефталата и отверждая под лампой ДРТ-400 в течение 5 минут. Брусочки и шайбы толщиной 4 мм получали во фторопластовых формах, послойно заливая и отверждая каждый слой в тех же условиях. Толщина слоя составляла 0,5–0,6 мм.

**Таблица 1.** Влияние красителей на свойства УФ-отверждаемых композиций.

| Краситель, % масс       | Цвет полимера         | Энтальпия УФ-отверждения ΔH, Дж/г | Максимальное тепловыделение, Вт/г | Время достижения максимального тепловыделения, сек |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------------|
| без красителя           | прозрачный бесцветный | -339                              | 45,4                              | 3,6                                                |
| Колеровочные пасты      |                       |                                   |                                   |                                                    |
| РО 1101, 0,1%           | желтый                | -340                              | 44,2                              | 3,6                                                |
| РО 1201, 0,1%           | зеленый               | -345                              | 47,1                              | 3,7                                                |
| РО 1167, 0,1%           | красный               | -339                              | 45,3                              | 3,8                                                |
| Органические красители  |                       |                                   |                                   |                                                    |
| Тиразоль черный 3, 0,1% | серый                 | -351                              | 48,6                              | 3,6                                                |
| Нигрозан, 0,1%          | серый                 | -351                              | 44,8                              | 4,1                                                |
| ОН-120, 0,02%           | синий                 | -339                              | 41,2                              | 3,9                                                |
| Темно-красный Ж, 0,02%  | красный               | -333                              | 40,5                              | 4,4                                                |
| Желтый, 0,02%           | желтый                | -337                              | 36,8                              | 4,7                                                |

Величины показателей, характеризующие свойства окрашенных полимеров при растяжении, изгибе и других испытаниях, отличаются от аналогичных показателей неокрашенного полимера в пределах 2–8%.

Проведенные исследования позволили разработать конструкционный материал, работоспособный на современных 3D-принтерах, со свойствами, приведенными в таблице 2.

При разработке материала поддержки важно было добиться получения композиции с параметрами УФ-отверждения, совпадающими или близкими к конструкционному материалу, и легко смывающейся водой. Эти требования обусловлены тем, что в струйных техно-

логиях, аналогичных технологии PolyJet, происходит засветка всей камеры отверждения принтера, и важно, чтобы полимеризация конструкционного материала и материала поддержки протекала с сопоставимыми временными параметрами (индукционный период полимеризации, время достижения максимального тепловыделения). Требование легкого смывания водой отвержденной композиции поддержки обусловлено тем, что после построения изделия все подпорки убираются, и наиболее легкий и простой способ – размывание их проточной водой.

**Таблица 2. Свойства конструкционной фотоотверждаемой композиции Квант-301.**

| Наименование показателя, размерность          | Метод испытаний | Свойства Квант-301                                               |
|-----------------------------------------------|-----------------|------------------------------------------------------------------|
| Цвет                                          |                 | прозрачный<br>красный,<br>синий,<br>желтый,<br>серый,<br>зеленый |
| Динамическая вязкость, мПа·с                  | ГОСТ 25271      | 160–220                                                          |
| Прочность при растяжении, МПа                 | ГОСТ 14236      | 40–65                                                            |
| Модуль упругости при растяжении, МПа          | ГОСТ 9550       | 1500–2500                                                        |
| Относительное удлинение, %                    | ГОСТ 14236      | 30–40                                                            |
| Твердость по Шору, ед. D                      | ГОСТ 24621      | 80–90                                                            |
| Прочность при изгибе, МПа                     | ГОСТ 4648       | 50–60                                                            |
| Модуль упругости при изгибе, МПа              | ГОСТ 9550       | 2500–2600                                                        |
| Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м <sup>2</sup> | ГОСТ 4647       | 23–28                                                            |
| Водопоглощение, %                             | ГОСТ 4650       | 0,7–1,2                                                          |

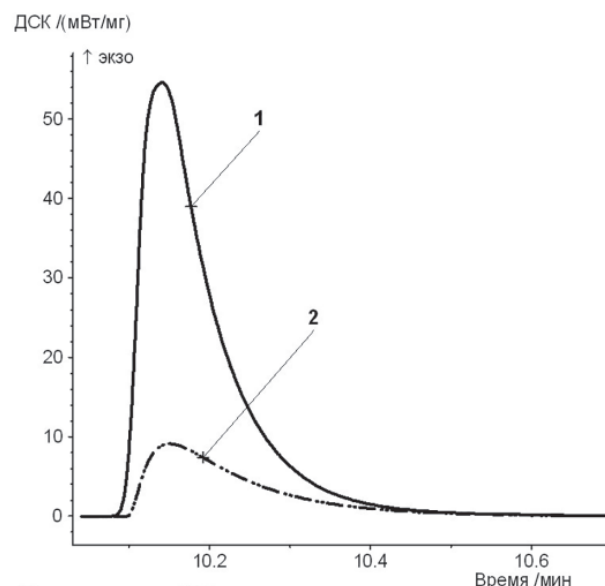
Нами показано, что поверхностно-активные вещества улучшают смываемость отвержденного полимера, однако придают ему эмульгирующие свойства, что нежелательно при практическом использовании. Снижения водостойкости получаемого полимера можно достичь введением в состав композиции высокомолекулярных полиэтиленгликолей (ПЭГ). Данные, показывающие влияние ПЭГ на параметры фотоотверждения композиции поддержки, представлены в таблице 3.

**Таблица 3. Влияние различных ПЭГ на свойства материала поддержки.**

| Наименование показателя                          | ПЭГ-600, % масс. |     | ПЭГ-400, % масс. |     |
|--------------------------------------------------|------------------|-----|------------------|-----|
|                                                  | 50               | 70  | 50               | 70  |
| Максимальное тепловыделение, Вт/г                | 9,0              | 6,5 | 8,4              | 6,4 |
| Время достижения максимального тепловыделения, с | 8,7              | 4,1 | 8,0              | 4,2 |
| Энтальпия УФ-отверждения ΔH, Дж/г                | -117             | -61 | -106             | -60 |
| Динамическая вязкость, мПа·с                     | 144              | 135 | 130              | 108 |

Из данных таблицы 3 следует, что повышение концентрации ПЭГ приводит к сокращению времени, необходимого для достижения максимального тепловыделения, при этом энтальпия фотополимеризации снижается, что объясняется разбавлением активной полимеризационноспособной субстанции, в качестве которой использовали моно- и диакрилаты полиэтиленгликолей. Такая зависимость характерна для полимеризации в растворе. Следует также отметить, что увеличение содержания ПЭГ в составе композиций оказывает незначительное влияние на их вязкость.

Таким образом, был создан материал поддержки Квант-302, по параметрам фотоотверждения и вязкости соответствующий конструкционному материалу Квант-301 и легко смываемый водой с отвержденного изделия. ДСК-кривые УФ-отверждения конструкционного материала и материала поддержки представлены на рисунке.



**Рис. 1. ДСК-кривые УФ-отверждения конструкционного материала Квант-301 (1) и материала поддержки Квант-302 (2).**

Разработанные материалы прошли испытания в реальных условиях при построении 3D-объектов. Применение разработанных материалов позволяет изготавливать послойно высокоточные модели (толщина отверждаемого слоя составляет до 28 мкм) со стенками толщиной до 0,6 мм для полых моделей и навесными деталями. Легко удаляемый материал поддержки не оставляет следов на деталях, что облегчает их очистку. Получаемые изделия могут быть использованы сразу же после изготовления.

### Литература

1. URL: <http://www.spb-venchur.ru/news/23135.htm> (дата обращения: 04.06.2015).
2. Чесноков С.А. Аддитивные технологии. Фотополимеры на основе олигоэфир(мет)акрилатов // Сб. тр. XII Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров – 2017, Черноголовка. Т.1, с. 198–217.
3. Аронович Д.А., Мурох А.Ф., Рыбачук Г.В., Хамидулова З.С., Синеокова О.А., Устюжанцева Н.А., Зайтова Н.В. Разработка фотоотверждаемых композиций со специальными свойствами // Клен. Герметики. Технологии., 2015, № 6, с.13–17.