

Материалы, применяемые в фотополимеризующихся композициях для трёхмерной печати. Их особенности и механизмы взаимодействия

Materials used in photopolymerizable compositions for 3D printing. Their features and interaction mechanisms

А.А. МУРАВСКИЙ, Ю.Б. НЕФЕДОВА, И.М. ДВОРКО, Д.А. ПАНФИЛОВ, Н.А. ЛАВРОВ

A.A. MURAVSKY, YU.B. NEFEDOVA, I.M. DVORKO, D.A. PANFILOV, N.A. LAVROV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия
Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint-Petersburg, Russia
a.muravskij@mail.ru

Представлены два механизма фотоотверждения жидких систем для трёхмерной печати. Выделены их особенности и характерные классы соединений. Описаны основные элементы фотополимеризующейся композиции (ФПК) для каждой из них. Выявлены сильные и слабые стороны основных типов соединений для каждого базового компонента фотоотверждаемой системы.

Ключевые слова: фотополимеризующаяся композиция, фотоотверждение, свободно-радикальная фотополимеризация, катионная полимеризация, анионная фотополимеризация

Two photocuring mechanisms for liquid systems for 3D printing are presented. Their features and characteristic classes of compounds are highlighted. The main elements of a photopolymerizable composition (FPC) for each of them are described. The strengths and weaknesses of the main types of compounds for each basic component of the photocurable system are revealed.

Keywords: photopolymerizable composition, photocuring, free-radical photopolymerization, cationic polymerization, anionic polymerization

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-17-21

Введение

Фотополимеризующаяся композиция (ФПК) – многокомпонентная смесь, в состав которой входят полимеризующиеся мономеры, олигомеры, инициаторы и специальные добавки (наличие и ассортимент которых определяется функциональностью материала) [1].

Использование фотополимеризующихся композиций несёт в себе ряд преимуществ. К ним относятся: высокая скорость отверждения при комнатных температурах, что увеличивает энергоэффективность; меньшее по размеру оборудование по сравнению с печами для термического отверждения; отсутствие легколетучих неактивных растворителей; а также возможность получения трёхмерного тонкого слоя сложной геометрии [2]. Эти факторы послужили причиной высокого интереса к фотоотверждаемым системам как в рамках лакокрасочной индустрии, так и аддитивных технологий.

Фотополимеризация представляет собой процесс синтеза высокомолекулярного соединения посредством цепной реакции, инициируемой ультрафиолетовым (УФ) излучением. В процессе фотоотверждения композиция переходит из жидкого состояния в твёрдое, как правило, образуется трёхмерная пространственно-сшитая структура. Время, необходимое на этот переход, зависит от ряда факторов, среди которых тип и количество фотоинициатора, особенности реакционных групп и состав композиции, длина волны и интенсивность УФ-излучения.

В настоящее время важным способом применения фотополимеризующихся композиций является трёхмерная печать. Её материальная база за последние годы в значительной мере увеличилась и продолжает активно расти. Потребность в новых ФПК обусловлена широким спектром направлений и уникальными задачами, для решения которых применяется фотополимерная печать. Таким образом, учитывая бурный рост рынка аддитивных технологий, анализ всех основных элементов ФПК для создания на базе полученных знаний новых фотоотверждаемых систем для трёхмерной печати является актуальной задачей.

Для разработки новых систем для фотополимерной трёхмерной печати необходимо, во-первых, ознакомиться с основными структурными частями фотополимеризующихся композиций; во-вторых, проанализировать их материальную базу; в-третьих, изучить основные механизмы реакций фотоотверждения, их особенности, плюсы и минусы.

В зависимости от используемого фотоинициатора и химической структуры олигомера и мономера можно выделить две большие группы ФПК, различающихся по механизму отверждения: радикальные и ионные. Так, олефиновые и акриловые мономеры полимеризуются по свободно-радикальному механизму, а оксираны и виниловые эфиры – по ионному [3]. Здесь стоит заметить, что некоторые современные фотополимеризующиеся композиции включают в себя смесь веществ, часть из которых реагирует по первому механизму, часть – по второму. Это позволяет получить новые системы с уникальным набором свойств. Рассмотрим каждый из типов полимеризации более подробно.

Свободно-радикальная фотополимеризация

Композиции, фотополимеризующиеся по радикальному механизму, являются более распространёнными и коммерчески успешными [2]. Главной причиной является высокая скорость полимеризации тонкого слоя (порядка нескольких секунд), что крайне важно при трёхмерной печати.

В общем виде процесс свободно-радикальной фотополимеризации представлен на рис. 1.

Основными веществами таких систем являются: фотоинициатор, запускающий процесс полимеризации; олигомер, наибольшим образом влияющий на свойства конечного продукта; и активный мономер-разбавитель, снижающий вязкость системы и встраивающийся в матрицу материала.

Фотоинициатор свободно-радикальной полимеризации

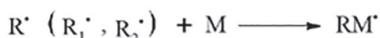
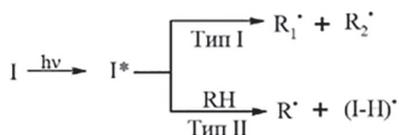
Основные функции фотоинициатора:

1. Поглощение падающего УФ-излучения;
2. Образование радикалов (в случае ионной полимеризации – ионов);

3. Иницирование фотополимеризации [4].

Существует два основных типа соединений, используемых в качестве фотоинициатора. Инициаторы типа I (мономолекулярные) после поглощения фотона подвергаются быстрому расщеплению связи, образуя два свободных радикала (рис. 2). Большинство из них содержат ароматические карбонильные группы, действующие как хромофоры. К основным представителям инициаторов данного типа относятся бензоин и его эфиры [4–6], ацетофеноны [7], гидроксилалкилфеноны [8–10], фенилглиоксилаты [11], S-фенилтиобензоаты [12–14], о-ацил-α-оксикетоны [15], морфолиноацетофеноны [16], оксиды ацилфосфина [17–19], ацилфосфонаты [19–20], а также галогенированные соединения [21].

Иницирование:



Рост цепи:



Обрыв цепи:



Передача цепи:



Рис. 1. Механизм свободно-радикальной фотополимеризации.

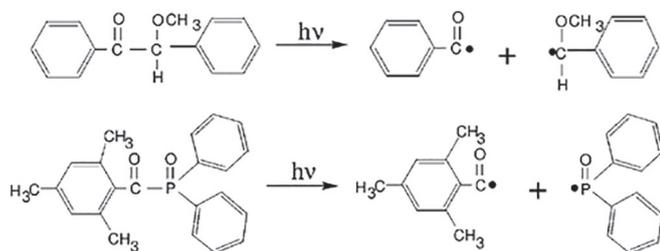


Рис. 2. Образование свободных радикалов из метилового эфира бензоина и оксида 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфина.

Несмотря на большое количество доступных фотоинициаторов типа I, их поиск продолжается. Так, было установлено, что S-(4-бензоил) фенилтиобензоат (BpSBz) под воздействием света расщепляется на свободные радикалы, которые иницируют полимеризацию. При этом соединение BpOBz не расщепляется, образуя под действием УФ-излучения долгоживущее триплетное состояние, а не свободные радикалы [22].

Фотоинициаторы типа II (бимолекулярные) при поглощении фотонов образуют долгоживущие триплетные состояния, которые не подвергаются реакциям расщепления, поскольку энергия триплетта ниже энергии диссоциации связи [3]. Однако при наличии подходящего соинициатора происходит диссоциация C–H связи, перенос водорода на возбуждённую молекулу инициатора и образование двух радикалов. Пример представлен на рис. 3.

В качестве фотоинициатора типа II используют бензофенон и его производные [23–25], тиоксатон и его производные [26–27], кето-кумарины [28–29], дикетоны [30–32], антрахиноны [33–34]. Соинициаторами для них чаще всего выступают метилдиэтанолламин, триэтанолламин, этил 4-(диметиламино)бензоат и n-бутоксипропил 4-(диметиламино)бензоат.

Отдельно стоит отметить возможность включения фрагментов фотоинициаторов типа I и II (в последнем случае и соинициатора) в макромолекулу путём сополимеризации [21, 35–36]. Это позволяет повысить совместимость инициатора и предотвратить его миграцию.

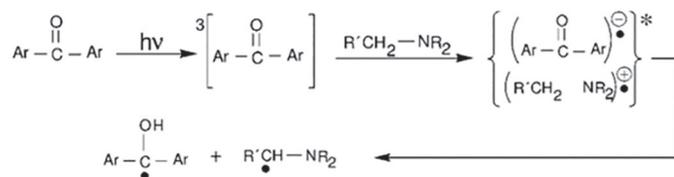


Рис. 3. Генерация реакционноспособных свободных радикалов с помощью инициаторов типа II на примере реакции триарилкетона с третичным амином.

Выбор фотоинициатора или их смеси зависит от ряда факторов, среди которых:

- необходимая скорость полимеризации;
- толщина отверждаемого слоя;
- проницаемость материала, наличие пигментов и наполнителей;
- свойства поверхности готового материала (твёрдость, гладкость);
- нетоксичность;
- чувствительность к излучению в определённой области;
- высокий квантовый выход для свободных радикалов;
- допустимость пожелтения после отверждения;
- отсутствие запаха, низкая летучесть;
- хорошая термическая стабильность [37].

Олигомер свободно-радикальной полимеризации

Олигомеры вносят основной вклад в физико-механические характеристики конечных изделий, в особенности отмечается их влияние на вязкоупругие свойства [38]. Чаще всего в фотополимеризующихся композициях используют акриловые олигомеры, так как они обладают большей реакционной способностью и меньшей летучестью. Реже используют метакриловые олигомеры, так как они имеют меньшую скорость отверждения, сильнее подвержены ингибированию кислородом, но при этом являются менее токсичными, что обуславливает их применение в медицине, в частности, в стоматологических системах [39].

В зависимости от соединения, на основе которого был синтезирован акриловый олигомер, можно выделить четыре основные группы веществ, используемых в ФПК, каждая из которых обладает характерными положительными и отрицательными чертами:

- уретановая (универсальные, оптимальное соотношение твёрдости и эластичности, имеют хорошую адгезию; но при этом ароматические желтеют, а алифатические – токсичные и дорогостоящие);
- эфирная (демонстрируют хорошую гибкость, эластичность, адгезию; но отличаются низкой температурой стеклования и плохой атмосферостойкостью);
- сложно-эфирная (универсальные, имеют хорошую адгезию и твёрдость; однако неустойчивы к УФ-излучению и обладают низкой гидролитической стабильностью);
- эпоксидная (устойчивы к кислотам, гидролитически стабильны и проявляют хорошую адгезию; но демонстрируют высокую вязкость и низкую устойчивость к УФ-излучению) [2].

Функциональный олигомер для достижения некоторых уникальных характеристик может иметь в своей структуре и другие специфические включения. Так, в работах [40–42] в акриловый олигомер были встроены силоксановые участки. В общем случае их введение в олигомерную цепочку позволяет увеличить гибкость и минимально допустимую рабочую температуру конечного изделия [4].

Активный мономер-разбавитель свободно-радикальной полимеризации

Так как олигомеры, как правило, обладают высокой вязкостью, что препятствует нормальному процессу трёхмерной печати, создавая неточности и полости, необходимо снижать данный показатель. Для этого используют активный мономер-разбавитель, встраиваемый в матрицу материала. Помимо вязкости, данные вещества влияют на скорость отверждения, плотность сшивки, поверхностные свойства готовых изделий, степень усадки, токсичность и срок годности [37].

Наиболее широко используемыми мономерами-разбавителями являются акрилаты. Это объясняется их реакционной активностью, универсальностью, а также широким спектром доступных структур. По количеству акриловых групп в них можно выделить:

- моноакрилатные (н-бутилакрилат, 2-этил-гексилакрилат, изодецилакрилат, 2-гидроксиэтилакрилат, 2-гидроксипропилакрилат);
- диакрилатные (1,4-бутандиолдиакрилат, 1,6-гександиолдиакрилат, неопентилгликольдиакрилат, диэтиленгликольдиакрилат);
- триакрилатные (триметилпропантриакрилат, пентаэритриттриакрилат);
- тетраакрилатные (пентаэритритолтетраакрилат).

Каждая группа веществ обладает рядом общих свойств. Так, моноакрилаты эффективнее снижают вязкость системы, но, как правило, не способствуют образованию трёхмерной структуры. Диакрилаты имеют более выраженный запах, раздражают кожу и являются канцерогенами. Три- и тетраакрилаты отличаются сравнительно низкой летучестью [4].

Помимо акриловых мономеров, в качестве активных разбавителей в фотополимеризующейся по свободно-радикальному механизму композиции могут выступать и другие вещества:

- стирол и его производные (обладает сравнительно низкой стоимостью, придаёт отверждаемой композиции гибкость, но при этом летуч, является канцерогеном и обладает сравнительно невысокой скоростью полимеризации);
- N-винилпирролидон (способствует увеличению гибкости после отверждения, малотоксичен, часто используется в смеси с акрилатами);
- виниловые эфиры (хорошая альтернатива акриловым мономерам, имеют высокую скорость отверждения, эффективно снижают вязкость системы и, как правило, менее токсичны).

Касательно виниловых эфиров важно отметить, что они полимеризуются только по ионному механизму, но способны к сополимеризации по свободно-радикальному механизму с непредельными соединениями других типов. Однако в этом случае количество звеньев простого винилового эфира не должно превышать 50% мол. [43].

Ионная фотополимеризация

В последнее время активно развиваются ФПК, полностью или частично отверждаемые по ионному механизму. Это объясняется рядом преимуществ данных систем: отсутствие ингибирования кислородом, минимальная чувствительность к воде и способность полимеризовать виниловые эфиры, оксираны (эпоксиды) и другие гетероциклические мономеры, которые не полимеризуются по свободно-радикальному механизму [2]. Ионная фотополимеризация может продолжаться после воздействия источника излучения до тех пор, пока реактивные катионы не станут иммобилизованными. Отмечается, что системы, отверждённые по ионному механизму, как правило, имеют меньшую усадку [44].

Существует два основных типа ионной полимеризации: анионная и катионная. При этом анионная существенно менее распространена. В некоторых литературных источниках [4] она и вовсе игнорируется.

Анионная полимеризация

В настоящее время анионная полимеризация не имеет значительного коммерческого использования. Важным этапом в предлагаемом механизме иницирования является фотоиндуцированное высвобождение реактивного аниона, который легко присоединяется к мономеру [3].

В качестве анионных фотоинициаторов могут выступать следующие вещества: рейнкат калия, ацетилацетонат платины (II), бензоилферроцен, дибензоилферроцен, кристаллический фиолетовый лейконитрил, лейкогидроксид малахитового зеленого. В работах [45–46] описана полимеризация с их помощью цианакрилата и его производных.

В современных исследованиях [47] сообщается о главном минусе анионной фотополимеризации в сравнении с радикальной и катионной – её низкой скорости. Это является одной из основных причин незначительного интереса к данному процессу. При этом в рамках дальнейших исследований был выявлен ещё ряд фотоинициаторов анионной полимеризации, к ним относятся замещённые пиридиновые пентакарбонильные комплексы вольфрама и хрома [48], металлопорфирин [49], соли фосфония [50] и пиридиния [51].

Катионная фотополимеризация

Фотополимеризация по катионному механизму была открыта профессором Кривелло в 1970-х годах. Первыми фотоинициаторами служили соли ония [52]. Они имеют общую структуру, состоящую из органической катионной части с положительным зарядом на гетероатоме и противоаниона.

Главным преимуществом катионной фотополимеризации является возможность полимеризации виниловых эфиров, эпоксидов и других гетероциклических атомов [3]. В работе [53] представлено порядка 10 типов мономерных структур, способных к реакции, инициируемой УФ-излучением, по данному механизму (рис. 4).

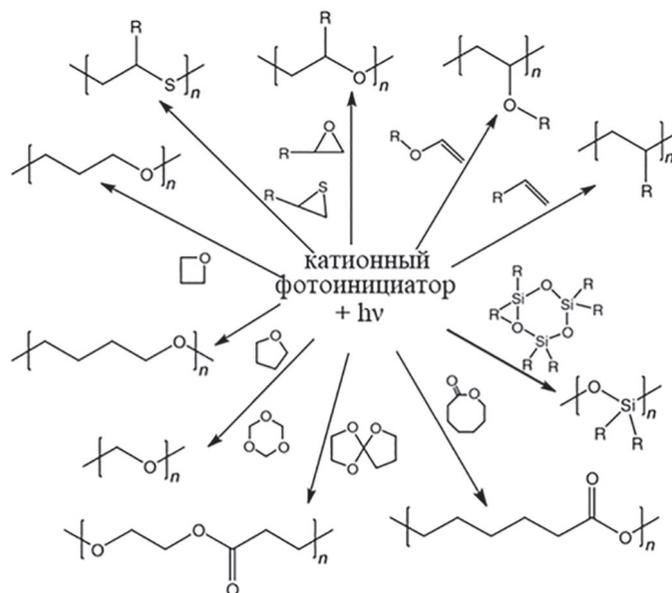


Рис. 4. Катионная фотополимеризация различных мономеров.

Фотоинициатор катионной полимеризации

Как и в случае с радикальной полимеризацией, одним из главных веществ в процессе катионной полимеризации является фотоинициатор. После поглощения света фотоинициатор переходит в электронно-возбужденное состояние. Затем происходит его разложение и создание катиона (в некоторых случаях протона), инициализирующего реакцию полимеризации [3]. При этом дальнейший процесс инициации макромолекул и роста цепи может протекать и в отсутствие света [4].

Одними из самых распространённых фотоинициаторов катионной полимеризации являются ониеые соли. Из них чаще всего используют йодониевые и сульфониевые соли гексафторантимоновой и гексафторфосфорной кислот. Фотоинициаторы на основе солей диарилиодония и триарилсульфония обладают высокой скоростью полимеризации и термостабильностью в отсутствие света. Важным преимуществом ониеых инициаторов является простота их модификации. Это позволяет варьировать чувствительность к определённым длинам волн, совместимость с фотополимеризующейся композицией, и уменьшать токсичность (при достижении 8 атомов углерода и более) [54].

Среди наиболее распространённых фотоиницирующих веществ можно выделить гексафторфосфат (4-метилфенил) [4-(2-метилпропил) фенил] йодония, гексафторантимонат дифенил (4-метоксифенил) сульфония и гексафторфосфат N-этокси-2-метилпиридиния.

Олигомер катионной полимеризации

Катионная полимеризация является наиболее универсальной с точки зрения разнообразия типов олигомеров, которые можно использовать. Практически все катионно полимеризуемые олигомеры могут быть фотохимически полимеризованы в присутствии фотоинициаторов на основе ониеых солей. Можно выделить две группы олигомеров: полимеризующиеся по винильной группе и полимеризующиеся по механизму раскрытия кольца.

Наибольший интерес среди олигомеров, полимеризующихся по механизму раскрытия кольца, представляют эпоксидные соединения. Они, как правило, обладают высокой адгезией, низкой

усадкой и хорошей химической стойкостью [2]. По этой причине ФПК для трёхмерной печати, содержащие соединения данного типа, в настоящий момент активно разрабатываются.

Существует несколько факторов, влияющих на реакционную способность эпоксидов при катионной полимеризации, индуцированной УФ-излучением. Одним из факторов, который может способствовать реакционной способности эпоксидного олигомера, является деформация кольца. Наиболее реакционноспособными олигомерами являются циклоалифатические эпоксидные олигомеры, содержащие эпоксициклогексановый фрагмент [4].

Активный мономер-разбавитель катионной полимеризации

Среди активных мономеров-разбавителей, используемых в композициях, фотополимеризующихся по катионному механизму, можно выделить следующие основные группы веществ:

- виниловые эфиры (дивиниловый эфир диэтиленгликоля);
- пропениловые эфиры (триметилпропантрипропениловый эфир, триметилпропандипропениловый эфир);
- эпоксиды (диглицидилэфирные производные бисфенола А, 3,4-эпоксициклогексилметил-3',4'-эпоксициклогексанкарбоксилат).

Виниловые эфиры демонстрируют высокую скорость полимеризации, сопоставимую со свободно-радикальной, а в некоторых случаях и превышающие её. Они эффективно снижают вязкость систем и являются слаботоксичными. Однако их синтез сложный и дорогостоящий. Альтернативой им являются пропениловые эфиры, обладающие хорошей реакционной способностью. Эти мономеры структурно отличаются от виниловых эфиров только наличием метильной группы на β -углероде, что дополнительно активизирует двойную связь в сторону катионной полимеризации за счет увеличения электронной плотности двойной связи, но при этом немного замедляет ее реакционную способность за счет стерического эффекта [55]. Олигомеры виниловых и пропениловых эфиров имеют схожие характеристики с мономерами. Значительным отличием является вязкость, растущая с увеличением молекулярной массы макромолекулы.

Эпоксиды представляют собой еще один тип мономеров, используемых в катионной фотополимеризации. Несмотря на ряд положительных свойств, аналогичных эпоксидным олигомерам (низкая усадка, химическая и термическая стойкость), введение в матрицу эпоксидных мономеров зачастую способствует увеличению хрупкости и снижению ударной вязкости.

Заключение

В настоящее время активно разрабатываются новые фотоотверждаемые композиции для трёхмерной печати. Наиболее распространёнными являются системы, полимеризующиеся по радикальному механизму. В основе таких систем в большинстве случаев лежит олигоуретандиакрилат. Причина этого – в универсальности данного типа соединений и высоких физико-механических характеристиках. Вместо уретанового олигомера в композиции может быть акриловый олигомер, полученный из простого эфира, сложного эфира или же эпоксида. В качестве активного мономера-разбавителя, уменьшающего вязкость и встраиваемого в матрицу материала, в таких системах могут быть использованы моно-, ди-, три- и тетра-акрилаты. Подбор фотоинициатора в композициях, фотополимеризующихся по свободно-радикальному механизму, зависит от характеристик прибора, излучающего УФ, от состава ФПК (в том числе от наличия наполнителя), и от требований к конечному отверждённому продукту.

Системы, полимеризующиеся по ионному механизму, разделяются на анионные и катионные. Однако активно применяются в промышленности лишь последние из них. В основном в таких композициях используют эпоксидные олигомеры. Они придают ФПК высокую адгезию, химическую стойкость, прочность и низкую усадку. В качестве активного мономера-разбавителя, помимо эпоксидов (иногда совместно с ними), выступают виниловые и пропениловые эфиры. В качестве фотоинициатора данных композиций выступают соли ония, а их выбор обусловлен теми же факторами, что и при свободно-радикальной полимеризации.

Отдельно стоит отметить ряд ФПК, представляющих из себя совокупность этих двух систем. В их состав входят компоненты

как свободно-радикальной, так и катионной полимеризации. Это позволяет комбинировать свойства различных мономеров и олигомеров, создавая новые композиции с уникальным набором характеристик.

Литература

1. Бабкин О.Э. 3D макетирование: технологии, оборудование, материалы. – СПб.: СПбГУКиТ. 2013. – 97 с.
2. Mendes-Felipe C., Oliveira J., Etxebarria I., Vilas-Vilela J.L., Lancers-Mendez S. State-of-the-Art and Future Challenges of UV Curable Polymer-Based Smart Materials for Printing Technologies// *Advanced Materials Technologies*. 2019. Vol. 4 (3). 16 p. doi:10.1002/admt.201800618.
3. Schnabel W. *Polymers and Light. Fundamentals and Technical Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2007. 396 p.
4. Tiwari A., Polykarpov A. *Photocured Materials*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK. 2014. 370 p.
5. Kizilcan, N., Akar, A. Oligomeric benzoin photoinitiators. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002. 85(3). P. 500–508. doi:10.1002/app.10470.
6. Ahn, K.-D., Kwon, I.-C., Choi, H.-S. Polymer-bound benzoin ether photoinitiators. // *Journal of Photopolymer Science and Technology*. 1990. 3(2). P. 137–146. doi:10.2494/photopolymer.3.137.
7. Fouassier J.P., Loughnot D.J. Excited-state reactivity in a series of polymerization photoinitiators based on the acetophenone nucleus. // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 1989. Issue 12. P. 3901–4366.
8. Huo, S., Zhou, H. Y., Wang, J. X. Preparation and photochemical properties of PEG based alpha-hydroxyalkylphenone photoinitiator. // *Reactive and Functional Polymers*. 2021. №163. P. 1–9. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104892.
9. Guo X.D., Zhou H.Y., Wang J.X. A novel thioxanthone-hydroxyalkylphenone bifunctional photoinitiator: Synthesis, characterization and mechanism of photopolymerization. // *Progress in Organic Coatings*. 2021. № 154. doi:10.1016/j.porgcoat.2021.106214
10. Ye G., Ke Z., Yang J., Zhao T., Zeng Z., Chen Y. Low VOC bifunctional photoinitiator based on α -hydroxyalkylphenone structure.// *Polymer*. 2006. 47(13). P. 4603–4612. doi:10.1016/j.polymer.2006.04.036.
11. Hu S., Wu X., Neckers D.C. Methyl Phenylglyoxylate as a Photoinitiator. // *Macromolecules*. 2000. 33(11). P. 4030–4033. doi:10.1021/ma992100z.
12. Tomioka H., Takeuchi S., Kurimoto H., Takimoto Y. Photolysis of S-phenyl thiobenzoates and their use as photoinitiators. // *Kobunshi Ronbunshu*. 1987. 44(10). P. 729–735. doi:10.1295/koron.44.729.
13. Morlet-Savary F., Fouassier J.P., Tomioka H. Reactivity of substituted S-phenyl thiobenzoates as photoinitiators of radical polymerization. // *Polymer*. 1992. 33(19). P. 4202–4206. doi:10.1016/0032-3861(92)90629-b.
14. Zhao Z., Wang C., Liu F., Zhang B. Synthesis and application of new S-benzoheterocycle thiobenzoates photoinitiators. // *Research on Chemical Intermediates*. 2020. 46, P. 3717–3726. doi:10.1007/s11164-020-04170-3.
15. Lee Z.-H., Yen S.-C., Hammoud F., Hijazi A., Graff B., Lalevée J., Chen Y.-C. Naphthalene-Based Oxime Esters as Type I Photoinitiators for Free Radical Photopolymerization. // *Polymers*. 2022. 14(23). 5261. doi:10.3390/polym14235261.
16. Angiolini L., Caretti D., Carlini C., Corelli E., Fouassier J. P., Morlet-Savary, F. Photosensitizer/photoinitiator interactions in copolymeric systems bearing side-chain thioxanthone and α -morpholino acetophenone moieties. // *Polymer*. 1995. 36(21). P. 4055–4060. doi:10.1016/0032-3861(95)90984-a.
17. Liu Y., Wang T., Xie C., Tian X., Song L., Liu L., Yu Q. Naphthyl-based acylphosphine oxide photoinitiators with high efficiency and low migration. // *Progress in Organic Coatings*. 2020. 142. doi:10.1016/j.porgcoat.2020.10560.
18. Decker C., Zahouily K., Decker D., Nguyen T., Viet, T. Performance analysis of acylphosphine oxides in photoinitiated polymerization. // *Polymer*. 2001. 42(18). P. 7551–7560. doi:10.1016/s0032-3861(01)00221-x.
19. Macarie L., Bandur G., Iliu G. Comparative study of the photoinitiating reactivity of the acylphosphonates and acylphosphine oxides. // *Revue Roumaine de Chimie*. 2007. 52(4). P. 437–440.

20. Sumiyoshi T., Schnabel W., Henne A. The photolysis of acylphosphine oxides. // *Journal of Photochemistry*. 1986. 32(2). P. 191–201. doi:10.1016/0047-2670(86)87008-3.
21. Daikos O., Naumov S., Knolle W., Heymann K., Scherzer T. Peculiarities of the photoinitiator-free photopolymerization of pentabrominated and pentafluorinated aromatic acrylates and methacrylates. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016. 18(47). P. 32369–32377. doi:10.1039/c6cp06549j.
22. Wrzyszczyński A., Bartoszewicz J., Hugauthors L. Photochemical studies of a photodissociative initiator based on a benzophenone derivative possessing a thioether moiety // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2003. 155(1–3). P. 253–259.
23. Gencoglu T., Graff B., Morlet-Savary F., Lalevée J., Avci D. Benzophenone-Functionalized Oligo(Amido Amine)/Iodonium Salt Systems as Visible Light Photoinitiators. // *ChemistrySelect*. 2021. 6(23). P. 5743–5751. doi:10.1002/slct.202100991.
24. Liu S., Brunel D., Sun K., Zhang Y., Chen H., Xiao P., Lalevée J. Novel Photoinitiators Based on Benzophenone-Triphenylamine Hybrid Structure for LED Photopolymerization. // *Macromolecular Rapid Communications*. 2020. Vol. 41(23). pp. 2000460. doi:10.1002/marc.202000460.
25. Huang T.-L., Chen Y.-C. Synthesis and free radical photopolymerization of one-component type II photoinitiator based on benzophenone segment. // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2022. 429. pp. 113900 doi:10.1016/j.jphotochem.2022.113900.
26. Chi T., Somers P., Wilcox D.A., Schuman A.J., Iyer V., Le R., Boudouris B.W. Tailored thioxanthone-based photoinitiators for two-photon-controllable polymerization and nanolithographic printing. // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2019. 57(21). P. 1462–1475. doi:10.1002/polb.24891
27. Tang B., Ge X., Wang Q. Synthesis of novel one-component photoinitiators based on thioxanthone derivatives. // *Journal of Coatings Technology and Research*. 2022. 19(1). 1787–1797. doi:10.1007/s11998-022-00649-3
28. Rahal M., Graff B., Toufaily J., Hamieh T., Dumur F., Lalevée J. Design of keto-coumarin based photoinitiator for Free Radical Photopolymerization: Towards 3D printing and photocomposites applications. // *European Polymer Journal*. 2021. 154. pp. 110559. doi:10.1016/j.eurpolymj.2021.110559.
29. Dumur F. Recent Advances on Coumarin-based Photoinitiators of Polymerization. // *European Polymer Journal*. 2021. 163(13). pp. 110962 doi:10.1016/j.eurpolymj.2021.110962.
30. Zhang J., Wang S., Lalevée J., Morlet-Savary F., Lam E.S.-H., Graff B., Xiao P. 1,2-Diketones as photoinitiators of both cationic and free-radical photopolymerization under UV (392 nm) or Blue (455 nm) LEDs. // *Journal of Polymer Science*. 2020. 58(6). P. 792–802. doi:10.1002/pol.20190157.
31. Ma X., Cao D., Hu X., Nie J., Wang T. Carbazoyl α -diketones as novel photoinitiators in photopolymerization under LEDs. // *Progress in Organic Coatings*. 2020. 144. pp. 105651. doi:10.1016/j.porgcoat.2020.105651.
32. Bibaut-Renaud C., Burget D., Fouassier J.P., Varelas C.G., Thomas J., Tsagaropoulos G., Karlsson O.J. Use of α -diketones as visible photoinitiators for the photocrosslinking of waterborne latex paints. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2002. 40(18). P. 3171–3181. doi:10.1002/pola.10407.
33. Tozuka M., Igarashi T., Sakurai T. 1-(Arylmethoxy)-9,10-anthraquinones: Photoinitiators for Radical and Cationic Polymerizations. // *Polymer Journal*. 2009. 41(9). P. 709–714. doi:10.1295/polymj.pj2009066.
34. Zhang J., Lalevée J., Hill N.S., Peng X., Zhu D., Kiehl J., Xiao P. Photoinitiation Mechanism and Ability of Monoamino-Substituted Anthraquinone Derivatives as Cationic Photoinitiators of Polymerization under LEDs. // *Macromolecular Rapid Communications*. 2019. 40(16). pp. 1900234. doi:10.1002/marc.201900234.
35. Jia S., Zhang L., Chen Y., Tan J. Polymers with multiple functions: α,ω -macromolecular photoinitiators/chain transfer agents used in aqueous photoinitiated polymerization-induced self-assembly. // *Polymer Chemistry*. 2022. 13(27). P. 4018–4027. doi: 10.1039/D2PY00606E.
36. Chin S.L., Xiao R., Cooper B. G., Varongchayakul N., Buch K., Kim D., Grinstaff M.W. Macromolecular photoinitiators enhance the hydrophilicity and lubricity of natural rubber. // *Journal of Applied Polymer Science*. 2016. 133(37). pp. 43930. doi:10.1002/app.43930.
37. Shukla V., Bajpai M., Singh D.K., Singh M., Shukla R. Review of basic chemistry of UV-curing technology, Pigm. // *Resin Technol*. 2004. 33(5). P. 272–279.
38. Decker C. The use of UV irradiation in polymerization. // *Polymer International*. 1998. 45(2). P. 133–141. doi:10.1002/(sici)1097-0126(199802)45:2<133::aid-pi969>3.0.co;2-f.
39. Mărtu I., Murariu A., Baciuc E.R., Savin C.N., Foia I., Tatarciuc M., Diaconu-Popa D. An Interdisciplinary Study Regarding the Characteristics of Dental Resins Used for Temporary Bridges. // *Medicina* 2022. 58. P. 811. doi.org/10.3390/medicina58060811.
40. Liu J., He N., Shen J. UV cured silicon-containing polyurethane-acrylate coatings with non-traditional fluorescence and temperature-sensitive transparency. // *Progress in Organic Coatings*. 2021. 161(7). pp. 106513. doi: 10.1016/j.porgcoat.2021.106513.
41. Najafi F., Shirkavand Hadavand B., Pournamdar, A. Trimethoxysilane-assisted UV-curable urethane acrylate as clear coating: from synthesis to properties. // *Colloid and Polymer Science*. 2017. 295(9). P. 1717–1728. doi:10.1007/s00396-017-4139-0.
42. Uysal E., Çakır M., Ekici B. Synthesizing UV Curable Silicon Acrylate Resins for SLA Type 3D Printers and Characterization of Mechanical, Thermal and Morphological Properties. // *Journal of Current Research on Engineering, Science and Technology*. 2019. 5 (1). P. 47–56.
43. Лосев И.П., Тростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров. 3-е изд. – М.: Химия, 1971. – 617 с.
44. Varadan V.K., Vinoy K. J., Gopalakrishnan S. Smart Material. Systems and MEMS: Design and Development Methodologies. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK. 2006. 418 p.
45. Yamaguchi Y., Palmer B.J., Kutal C., Wakamatsu T., Yang D.B. Ferrocenes as Anionic Photoinitiators. // *Macromolecules*. 1998. 31(15). P. 5155–5157. doi:10.1021/ma980376l.
46. Jarikov V.V., Neckers, D.C. Anionic Photopolymerization of Methyl 2-Cyanoacrylate and Simultaneous Color Formation. // *Macromolecules*. 2000. 33(21). P. 7761–7764. doi:10.1021/ma0012090.
47. Dumur F. Recent advances on ferrocene-based photoinitiating systems. // *European Polymer Journal*. 2021. 147. pp. 110328. doi:10.1016/j.eurpolymj.2021.110328.
48. Paul R.B., Kelly J.M., Pepper D.C., Long C. Photoinduced anionic polymerization of cyanoacrylates using substituted pyridine pentacarbonyl complexes of tungsten or chromium. // *Polymer*. 1997. 38(8). P. 2011–2014. doi:10.1016/s0032-3861(96)00965-2.
49. Sugimoto H., Inoue S. Polymerization by Metalloporphyrin and Related Complexes. // *Advances in Polymer Science*. 1999. pp. 39–119. doi:10.1007/3-540-49424-3_2.
50. Önen A., Arsu N., Yagci Y. Photoinitiated Polymerization of Ethyl Cyanoacrylate by Phosphonium Salts. // *Angew. Makromol. Chem*. 1999. 264. pp. 5659.
51. Fink J.K. Reactive Polymers Fundamentals and Applications. Montanuniversitat Leoben, Austria. 2018. 687 p.
52. Crivello J.V. Cationic polymerization – Iodonium and sulfonium salt photoinitiators. // *Initiators - Poly-Reactions - Optical Activity*. 1984. P. 1–48. doi:10.1007/bfb0024034.
53. Allonas X. Photopolymerization, Cationic. // *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. 2019. P. 1–30. doi:10.1002/0471440264.pst491.pub2.
54. Crivello J.V. UV and electron beam-induced cationic polymerization. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 1999. 151(1–4). P. 8–21. doi:10.1016/s0168-583x(99)00109-3.
55. Sangermano M. Advances in cationic photopolymerization. // *Pure and Applied Chemistry*. 2012. 84(10). P. 2089–2101. doi:10.1351/pac-con-12-04-11.