

УДК 543.421/424

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОИНИЦИИРОВАННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТНЫХ И АКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ СМОЛ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

А.И. Пичугина, А.С. Созонтова, Н.Ю. Старовойтова, А.В. Устимов, В.Ю. Долуда
Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

© Пичугина А.И., Созонтова А.С., Старовойтова Н.Ю.,
Устимов А.В., Долуда В.Ю., 2025

Аннотация. Проведены исследования процессов фотоинициированной сополимеризации смол на основе метилметакрилата и акрилонитрила для 3D-печати по LCD-технологии. Получены главные физико-химические характеристики модельных образцов изучаемых композиций. Методом ИК-Фурье спектроскопии получены и проанализированы данные основных стадий процесса отверждения и постотверждения фотополимеров. Найдены оптимальные параметры печати в ультрафиолетовом диапазоне для предотвращения разрушения полимера и сохранения его конструкционных свойств.

Ключевые слова: фотополимерная смола, степень отверждения, метилметакрилат, акрилонитрил, ИК-Фурье спектроскопия.

DOI: 10.46573/2658-7459-2025-4-91-97

ВВЕДЕНИЕ

В современной полимерной промышленности все большую популярность набирают аддитивные способы изготовления конструкционно сложных деталей. Метод 3D-печати по LCD-технологии является наиболее быстрым и не требующим больших затрат на изготовление продукта, а также позволяет оперативно менять и совмещать критически важные заданные свойства материала в одном монолитном изделии.

Исследование всех стадий процессов отверждения, а также изучение физико-химических свойств фотополимерных смол важно для создания новых материалов со специальными свойствами. Готовые изделия, полученные современными аддитивными технологиями, имеют широкий спектр применения в военной, инженерной и медицинской промышленности, а также включают ряд персонализированных потребительских товаров.

МЕТОДЫ, МЕТОДИКИ И МАТЕРИАЛЫ

В работе представлены результаты исследования фотополимерных смол на основе метилметакрилата и акрилонитрила с вязкостью 238 МПа·с и плотностью 1,18 г/см³, так как эти композиции обладают уникальными свойствами (отличная светопропускаемость, пластичность, ударная прочность, легкость) и имеют широкой спектр применения.

Образцы для исследования получали методом 3D-печати по технологии LCD при длине волны 365–405 нм. Благодаря использованию матрицы монохромного ЖК-экрана и технологии UV-отверждения, принтер позволяет получать высококачественные детали с высокой точностью и детализацией. Процесс включает в себя следующие этапы: построение трехмерной модели; подготовку к печати путем разделения модели на сектора –

«слайсы»; налив фотополимерной смолы, в которую помещается платформа, и облучение материала под воздействием ультрафиолетовых светодиодов матрицы, что позволяет сформировать изображение. Далее образцы подвергались промывке от липкого слоя, сушке и посттвёрждению.

Технические характеристики фотополимера рассматривались по таким параметрам, как: усадка, состав смолы, цвет, прочность при растяжении, прочность на разрыв, твердость и вязкость.

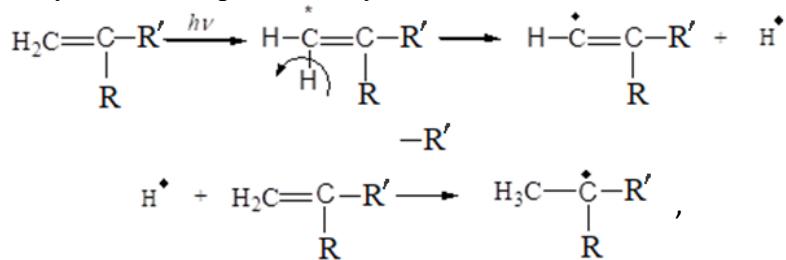
Для исследования образцов на процессы сополимеризации, отверждения и постотверждения был выбран метод ИК-Фурье спектроскопии с использованием приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В состав фотоотверждаемых композиций входят мономеры метилметакрилата и акрилонитрила; активные разбавители, обеспечивающие реологические свойства неотверженной смолы и физико-механические свойства отверженной композиции; фотоинициаторы, позволяющие отверждать композицию с заданной скоростью и глубиной конверсии, а также специальные добавки, продлевающие срок хранения композиций.

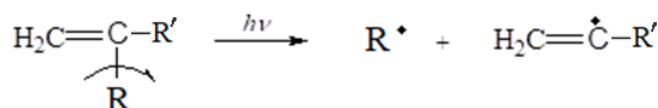
Фотоинициирование – процесс образования свободных радикалов из мономерных молекул под действием света.

Существуют 2 вида фотоинициирования: с добавлением сенсибилизаторов и без. Сенсибилизаторы, или фотоинициаторы – специальные вещества, легко распадающиеся на свободные радикалы. Без добавления сенсибилизаторов фотоинициирование возможно для мономеров, имеющих основную полосу поглощения в ультрафиолетовой области. Примеры: стирол и его производные, метилметакрилат. При фотоинициированной полимеризации первичные радикалы образуются в результате переноса атома водорода от возбужденной молекулы мономера к молекуле в основном состоянии:

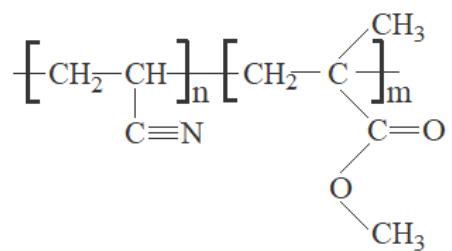


где R – ($-C\equiv N$) для акрилонитрила и ($-COOCH_3$) для метилметакрилата; R' – ($-H$) для акрилонитрила и ($-CH_3$) для метилметакрилата.

Возможен также распад молекулы мономера на следующие радикалы:



При совместной полимеризации метилметакрилата и акрилонитрила под действием фотоинициатора образуется сополимер следующего состава:



Реакции фотоинициирования характеризуются очень низкими энергиями активации, поэтому скорость фотоинициирования практически не зависит от температуры. Скорость фотополимеризации пропорциональна корню квадратному из интенсивности облучения.

ИК-спектр фотополимерной смолы на основе метилметакрилата представлен на рис. 1.

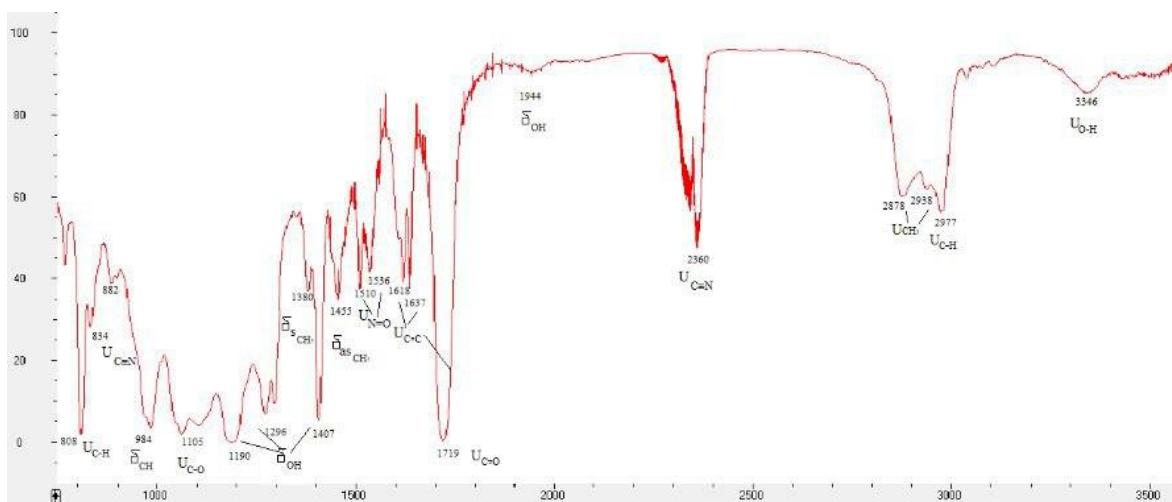


Рис.1. ИК-спектр фотополимерной смолы на основе метилметакрилата

Основной полосой поглощения является область при $1\ 719\ \text{см}^{-1}$, соответствующая валентному колебанию карбонильной группы. Поглощение при $1\ 190$, $1\ 296$, $1\ 407$, $1\ 637\ \text{см}^{-1}$ связано с валентными колебаниями связей углерод–кислород и углерод–углерод. Полосы поглощения при $3\ 000\ \text{см}^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями связей углерод–водород в метильных и метиленовых группах. Поглощение при $2\ 360\ \text{см}^{-1}$ связано с присутствием нитрильной группы фотоинициатора.

На рис. 2 представлен ИК-спектр образца после завершения процесса 3D-печати при длине волны 365–405 нм.

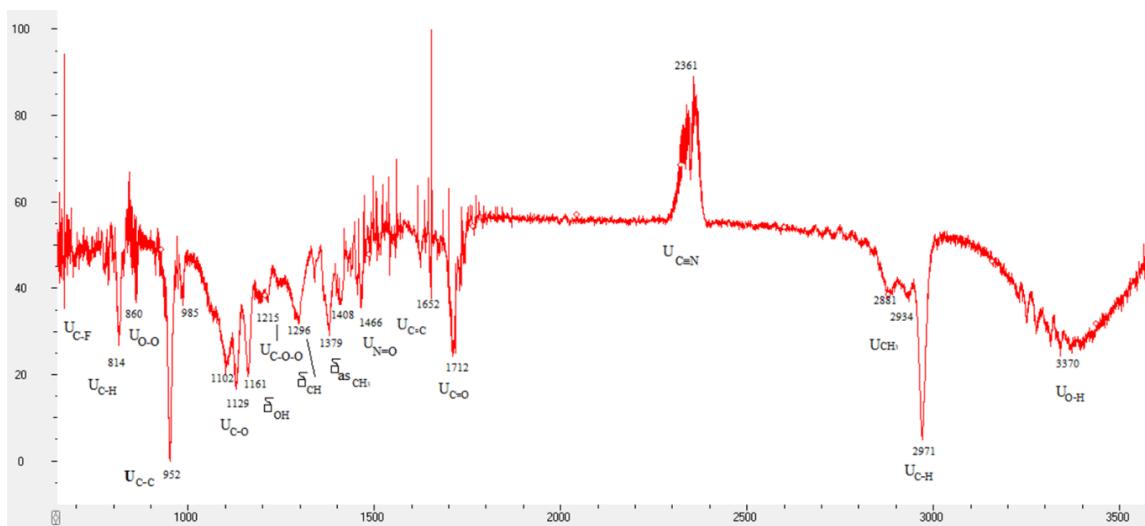


Рис. 2. ИК-спектр фотополимера после печати

Фотоинициированная полимеризация продолжается некоторое время и после удаления источника света (так называемый темновой период, или постэффект). Это объясняется малой подвижностью макрорадикалов в вязкой среде, приводящей к уменьшению скорости реакции обрыва и увеличению продолжительности существования радикалов.

На рис. 3 представлен ИК-спектр образца после стабилизации полимера и завершения процессов постотверждения.

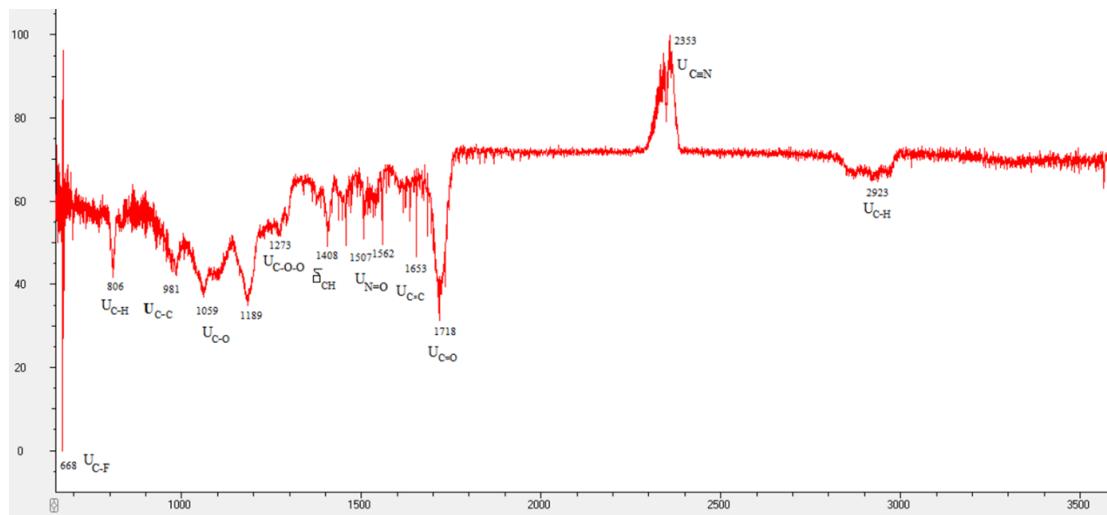


Рис. 3. ИК-спектр фотополимера после стабилизации

Сравнение ИК-спектров (см. рис. 2 и 3) показал сильное изменение интенсивности в областях поглощения полимера при $2\ 361-2\ 351\ \text{см}^{-1}$, соответствующих нитрильной группе фотоинициатора, который имеет важную роль как в процессе фотополимеризации, так и в процессе постотверждения. При $2\ 971$ и $3\ 370\ \text{см}^{-1}$ видно увеличение образования (C-H) и (O-H) связей (см. рис. 2) и отсутствие этих полос поглощения на рис. 3, что

соответствует полному завершению процессов фотополимеризации и началу процесса стабилизации полимера. Деструктивные процессы наблюдались в области значительного уменьшения интенсивности поглощения образцов при $952\text{--}980\text{ cm}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям (C-C), за счет случайных разрывов четвертичных углеродных связей.

Для исследования процессов постотверждения полимера каждый образец, содержащий разное соотношение мономера метилметакрилата (ММА) и акрилонитрила (А) помещался в гибридную УФ-лампу в соответствии с заданным интервалом времени, после чего определялся показатель твердости по Шору.

На графике зависимости твердости образцов от времени отверждения (рис. 4) видно, что максимальная твердость с минимальным временем постотверждения фотополимера достигается при соотношении MMA/A, равном 1/0,6 по массе мономера. Характер кривых показывает, что после продолжительного и интенсивного взаимодействия УФ мощностью 48–55 W сразу после печати образцов, во всех исследуемых случаях, помимо процессов постотверждения, наблюдаются процессы деструкции полимера, приводящие к снижению эксплуатационных характеристик. По физико-химическим данным фотополимерных моделей при облучении УФ более 20 мин параметры твердости снижаются на 4 ед. по Шору, температура деформации полимера падает на 10°C и прочность на изгиб уменьшается на 10–15 МПа.

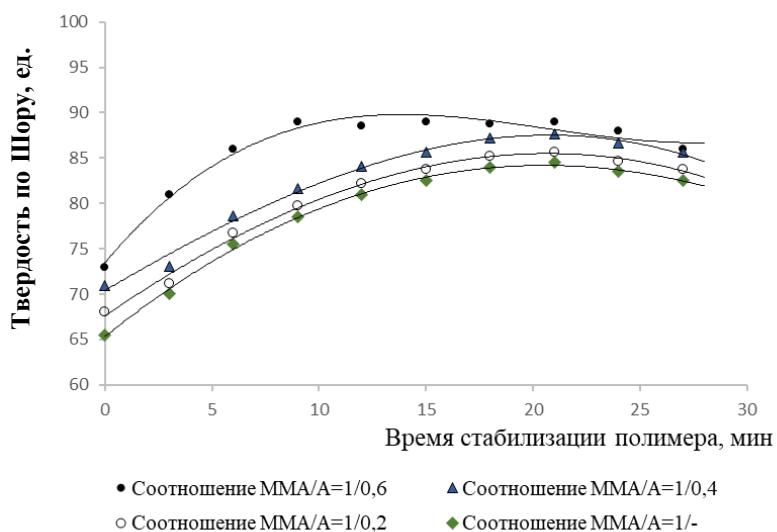


Рис. 4. Зависимость твердости образцов от времени постотверждения (стабилизации) полимеров

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены закономерности основных стадий процессов фотоинициированной сополимеризации метилметакрилатных и акриланитрильных смол для 3D-печати по LCD-технологии. Для предотвращения деструкции фотополимеров и сохранения эксплуатационных характеристик изделий получено оптимальное время постотверждения при интенсивности УФ 48–55 W, которое составляет 15–20 мин. При соотношении MMA/A, равном 1/0,6 по массе мономера, получена максимальная твердость по Шору с минимальным временем постотверждения полимера, что позволяет расширить область

применения модифицированных метилметакрилатных смол инженерного назначения для аддитивных технологий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии. СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
2. Пичугина А.И., Чурсанов Ю.В. Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (ИКФС, FTIR): учебное пособие. Тверь: ТвГТУ, 2025. 84 с.
3. Старовойтова Н.Ю., Пичугина А.И., Панкратов Е.А. Химия и физика полимеров: учебное пособие: в 4 ч. Изд. 2-е, доп. Тверь: ТвГТУ, 2025. Ч. 1. Химия полимеров. 92 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ПИЧУГИНА Анна Игоревна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: xt-337@mail.ru

СОЗОНТОВА Ангелина Сергеевна – магистрант, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: xt-337@mail.ru

СТАРОВОЙТОВА Наталья Юрьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: xt-337@mail.ru

УСТИМОВ Александр Владимирович – кандидат химических наук, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: xt-337@mail.ru

ДОЛУДА Валентин Юрьевич – доктор химических наук, заведующий кафедрой химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: doludav@yandex.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Пичугина А.И., Созонтова А.С., Старовойтова Н.Ю., Устимов А.В., Долуда В.Ю. Исследование фотоинициированной сополимеризации метилметакрилатных и акрилонитрильных смол для аддитивных технологий // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2025. № 3 (27). С. 91–97.

RESEARCH OF PHOTONITIATED COPOLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE AND ACRYLONITRILE RESINS FOR ADDITIVE TECHNOLOGIES

A.I. Pichugina, A.S. Sozontova, N.Yu. Starovoytova, A.V. Ustimov, V.Yu. Doluda
Tver State Technical University (Tver)

Abstract. Research of the processes of photo-initiated copolymerization of resins based on methyl methacrylate and acrylonitrile for 3D printing by LCD technology. Obtained the basic physical and chemical characteristics of model samples based on the studied compositions. Using

the IR-Fourier spectroscopy method, obtained and analyzed data of the main stages of the curing and post-curing process of photopolymers. Found the optimal parameters of printing in UV to prevent the destruction of the polymer and preserve its structural properties.

Keywords: photopolymer resin, degree of curing, methyl methacrylate, acrylonitrile, IR-Fourier spectroscopy.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

PICHUGINA Anna Igorevna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

SOZONTOVA Angelina Sergeevna – graduate student, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

STAROVOITOVA Natalia Yurievna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

USTIMOV Aleksandr Vladimirovich – Candidate of Chemical Sciences, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

DOLUDA Valentin Yuryevich – Doctor of Chemical Sciences, Head of Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: doludav@yandex.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Pichugina A.I., Sozontova A.S., Starovoytova N.Yu., Ustimov A.V., Doluda V.Y. Research of photoinitiated copolymerization of methyl methacrylate and acrylonitrile resins for additive technologies // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2025. No. 4 (28), pp. 91–97.

УДК 547.29, 542.957.2

ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ Л-СОРБОЗЫ НА ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Д.Ю. Цветков, А.И. Петрова, Н.В. Лакина, В.Ю. Долуда, М.Г. Сульман

Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

© Цветков Д.Ю., Петрова А.И., Лакина Н.В.,
Долуда В.Ю., Сульман М.Г., 2025

Аннотация. Каталитическое окисление углеводов, таких как сорбоза, представляет собой важный процесс в химической и биохимической промышленности. Сорбоза, являясь сахаром, широко используется в производстве витаминов, сладких добавок и других пищевых продуктов. Однако для эффективного использования сорбозы в различных химических процессах необходимо преобразование её структуры, что может быть