УДК.62-96
DOI 10.23968/1999-5571-2026-23-4-98-109

© *Е. С. Беляева*, ведущий инженер-технолог
(ГК «Геоскан»,
Санкт-Петербург, Россия)
E-mail: elizaveta.s.belyaeva@gmail.com
© *Л. Ю. Матвеева*, д-р техн. наук, профессор
(Санкт-Петербургский государственный
архитектурно-строительный университет,
Санкт-Петербург, Россия)
E-mail: lar.ma2011@yandex.ru

© *E. S. Belyaeva*, lead process engineer
(Geoscangroup of companies,
St. Petersburg, Russia)
E-mail: elizaveta.s.belyaeva@gmail.com
© *L. Yu. Matveeva*, Dr. Sci. Tech., Professor
(Saint Petersburg State University
of Architecture and Civil Engineering,
St. Petersburg, Russia)
E-mail:lar.ma2011@yandex.ru

ПОЛУЧЕНИЕ IPN-КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ УРЕТАНАКРИЛАТА ДЛЯ ФОТОПОЛИМЕРНОЙ 3D-ПЕЧАТИ И ОЦЕНКА ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ

PRODUCTION OF IPN COMPOSITIONS BASED ON URETHANE ACRYLATE FOR 3D PHOTOPOLYMER PRINTING AND EVALUATION OF THEIR THERMAL RESISTANCE

Представлены результаты исследований по оценке влияния цианового эфира на термостойкость фотополимерных композиций, предназначенных для 3D-печати. Рассмотрено влияние катализаторов и инициаторов полимеризации на конверсию мономера и термостойкость композита. Предложены режимы оптимизации процесса отверждения полученного композита.

Ключевые слова: фотополимерные композиты, уретанакрилат, циановый эфир, взаимопроникающие полимерные сетки, IPN-полимеры, термостойкость, температура изгиба под нагрузкой, отверждение.

The paper presents the results of studies on evaluating the effect of cyanate ester on the thermal resistance of photopolymer compositions intended for 3D printing. The influence of catalysts and polymerization initiators on monomer conversion and the thermal resistance of the composite is examined. Optimization regimes for the curing process of the resulting composite are proposed.

Keywords: photopolymer composites, urethane acrylate, cyanate ester, interpenetrating polymer networks, IPN polymers, thermal resistance, heat deflection temperature, curing.

Введение

Инновационные технологии с использованием инструментов 3D-печати открывают архитекторам огромные возможности для воплощения самых необычных и интересных дизайнерских проектов, при этом их перспективы являются современной политикой заинтересованности государства в дальнейших исследованиях по развитию аддитивных технологий [1–3]. Применение на практике метода 3D-печати позволяет ускорить строительный процесс, снизить затраты на материалы и минимизировать отходы. Использование данного метода в строительстве является перспективным для достижения устойчивого развития и прогрессирующей эволюции отрасли [4, 5].

Для создания строительных элементов конструкций и изделий на основе цифровой 3D-модели широко используют полимеры

и композиты на их основе. Полимеры и сополимеры, полимерные смеси и композиты в технологии 3D-печати применяют для создания нестандартных конструкционных элементов, отделочных конструкций и оболочек, элементов опалубки, негабаритных изделий геометрически сложных форм, профильных герметизирующих прокладок, уплотнителей и др.

В последнее время широкий интерес вызывают термореактивные смолы для фотополимерной 3D-печати с повышенной термической стойкостью. Основным их преимуществом является возможность получения деталей сложной геометрической формы с точной детализацией за короткий промежуток времени, что является весьма востребованным в ряде строительных технологий [6–8].

На данный момент на рынке имеется ряд термореактивных смол от различных мировых производителей, среди которых основными являются *FormLabs High Temp Resin* (прочность при растяжении 1,8 МПа, предельная температура эксплуатации 101 °C), *Hardlight H*180 (возможна длительная эксплуатация при 180 °C), *LIQCREATE STRONG X* (температура стеклования — 128 °C) и некоторые другие[1,2,3] [9]. При этом отечественных термореактивных смол очень мало. Кроме того, среди известных и пригодных для 3D-печати термореактивных смол недостаточно тех, которые имеют повышенную температуру эксплуатации. Поэтому задача получения композитов для 3D-печати с повышенной термической стойкостью на основе термореактивных полимерных смол является весьма актуальной.

Наиболее пригодными полимерами для создания фотополимерных композитов для 3D-печати являются уретанакрилаты, сочетающие в себе эластичность и прочность. Однако температуры стеклования исходных уретанакрилатов часто являются недостаточными для получения композиций с повышенной термической стойкостью.

Повысить температуру стеклования термореактивных полимеров, следовательно, термическую стойкость полимерных композиций можно путем создания *IPN*-композиций с взаимопроникающими полимерными сетками (от англ. *Interpenetrating Polymer Network*) [10]. *IPN*-композиции состоят из двух или более взаимопроникающих полимерных сеток, не связанных между собой химическими ковалентными связями, но переплетенных на уровне макромолекул [11]. Каждый из полимеров формируется по собственному механизму, не влияющему на образование другого сетчатого полимера, поэтому получение *IPN*-полимерных композиций требует нескольких способов и, возможно, нескольких этапов отверждения, что в целом усложняет технологический процесс.

В качестве сопутствующего полимера, образующего проникающую сетку в структуре уретанакрилата, нами был рассмотрен мономер цианового эфира *CE* (от англ. *Cyanate Ester*). Основными преимуществами *CE* являются высокие физико-химические свойства, повышенная термостойкость, высокая температура стеклования (>250 °C), хорошая адгезия и некоторые другие свойства. Мономеры цианового эфира с двумя или несколькими функциональными группами (–O–C=N) могут подвергаться термически инициированной реакции циклотримеризации, что в итоге приводит к повышенной термической устойчивости образующегося полимера [12]. Схема данной реакции представлена на рис. 1.

Одностадийная реакция образования полициануратных связей (*PCN*) и полное отсутствие побочных реакций делают данный

[1] High Temp Resin for Heat Resistance. URL: https://formlabs-media.formlabs.com/datasheets/High_Temp_Technical.pdf (дата обращения: 27.09.2025).

[2] Фотополимер H180. URL: https://hardlight.info/lcd_h180 (дата обращения: 27.09.2025).

[3] Liqcreate Strong-X. URL: https://www.liqcreate.com/product/strong-x/ (дата обращения: 27.09.2022).

полимер весьма перспективным для обозначенной цели по сравнению с прочими термореактивными полимерами.

Данная работа посвящена исследованию возможности получения термореактивной *IPN*-композиции с повышенной термостойкостью для фотополимерной 3D-печати с взаимопроникающими полимерными сетками на основе уретанакрилатного полимера и мономера цианового эфира.

Экспериментальная часть и ее обсуждение

Структуру термореактивного *IPN*-композитного полимера можно проектировать с учетом требуемых свойств, выбрав правильный баланс твердой и эластичной фаз и обеспечив заданную молекулярную массу, температуру стеклования (T_g) и плотность сшивки полимерной сетки [13].

Основные свойства фотополимерной композиции (ФПК) задаются природой основного олигомера. В качестве такого олигомера был выбран уретанакрилат, который является продуктом присоединения алифатических и ароматических изоцианатов (толуилендиизоцианат, гексаметилендиизоцианат или изофорондиизоцианат) к гидроксиалкилакрилатам (гидроксиэтилакрилат, гидроксибутилакрилат или пентаэритриттриакрилат) в присутствии катализатора [13].

Для синтеза ФПК с *IPN*-полимерной структурой важна роль мономера, который в подобных системах выступает также в качестве активного разбавителя. Основная цель использования активного разбавителя — регулирование вязкости системы. В то же время его природа и характеристики отражаются на температуре стеклования и физико-механических свойствах получаемой ФПК.

Выбор компонентов фотополимерной композиции осуществляли на основе анализа их индивидуальных физико-химических характеристик и прежде всего температур стеклования, что было обусловлено необходимостью обеспечения повышенной термостойкости композиции. Сведения о T_g исходных компонентов системы были получены из технических паспортов на использованные материалы. Для оценки теоретически возможной температуры стеклования композиции применили формулу Флори–Фокса [14]:

$$\frac{1}{Tg} = \frac{w_1}{Tg_1} + \frac{w_2}{Tg_2}, \qquad (1)$$

где w_1 и w_2 — массовые доли компонентов в системе.

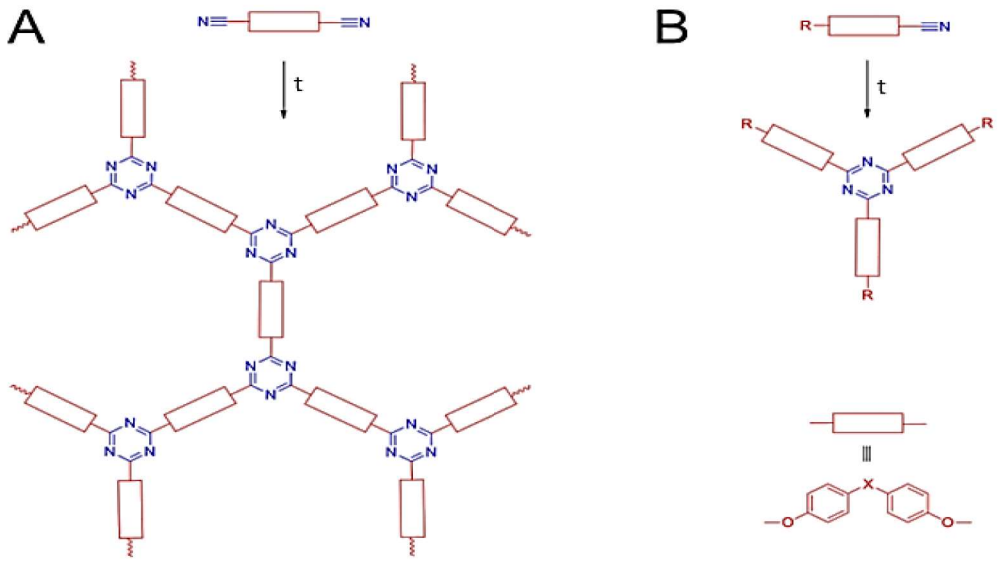


Рис. 1. Схема превращений мономера в реакции циклотримеризации цианового эфира при ее термическом инициировании: A — сетчатый полимер; B — дискретный тример

На практике T_g определяется методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), а также термомеханического анализа (ТМА) и динамического механического анализа (ДМА). Для оценки технических эксплуатационных характеристик ФПК наиболее практически удобной информативной характеристикой является температура прогиба под нагрузкой — *HDT* (англ. *Heat Deflection Temperature*). Для определения этого показателя используется методика ГОСТ 12021–2017 «Пластмассы и эбонит. Метод определения температуры изгиба под нагрузкой». Эту характеристику выбрали ключевой для оценки термической устойчивости и поведения в условиях нагрузки получаемого композита.

Практически показатель *HDT* характеризует верхнюю температуру возможной эксплуатации изделия из фотополимерной композиции. Следует отметить, что T_g и *HDT* не могут рассматриваться как взаимозаменяемые характеристики, особенно когда это касается термореактивных полимеров.

Известно, что максимального значения температуры стеклования можно достичь при обеспечении наибольшей степени сшивки полимерной сетки. Для оценки конверсии мономера *CE* и степени превращения функциональных групп –O–C≡N в полициануратную сетку использовали метод ИК-спектроскопии.

Для количественной оценки превращения функциональных групп цианового эфира в тримеризаты полицианурата анализировали изменения в характерной полосе поглощения группы –O–C≡N в области 2200–2300 $см^{-1}$.

Установлено, что при выдержке композиции при 250 °C в течение 2 ч (что соответствует полному отверждению композиции) полосы поглощения в диапазоне волновых чисел 2200–2300 $см^{-1}$ полностью исчезают. При этом важно отметить появление ярко выраженных полос поглощения для триазиновых колец в области 1360 и 1570 $см^{-1}$ [12]. Указанные изменения в ИК-спектрах образцов можно наблюдать на рис. 2.

Исчезновение полосы поглощения, характерной для цианового эфира, подтверждает полное завершение реакции полимеризации и, следовательно, процесса отверждения

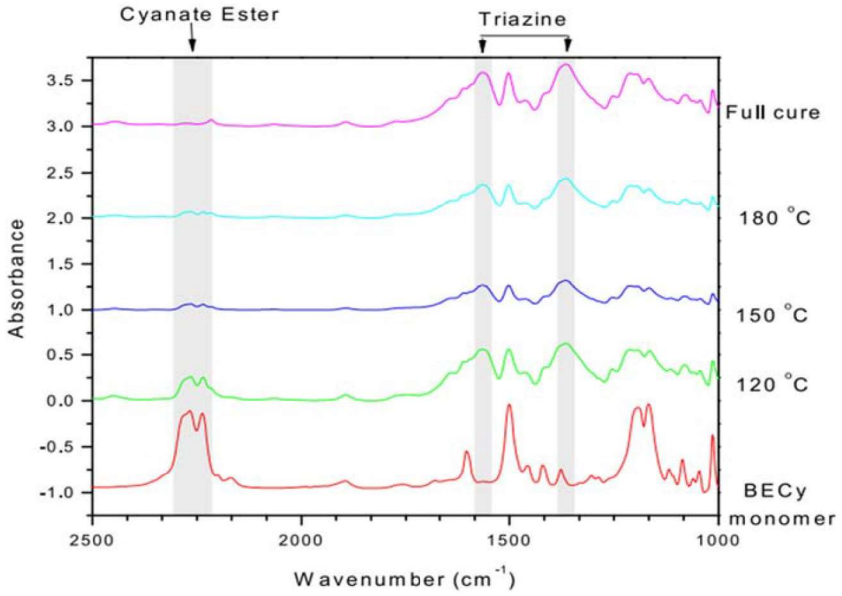


Рис. 2. ИК-спектры образцов, иллюстрирующие превращения функциональных групп цианового эфира (–O–C≡N) в полициануратную сетку при различных температурах

олигомера. Уменьшение полосы поглощения цианового эфира и увеличение интенсивности характерных полос триазиновых колец указывают на постепенное увеличение конверсии при повышении температуры отверждения композиции от 120 до 180 °C.

Конверсию мономера вычисляли по формуле [12]:

$$\propto = \frac{A_{cured}^{2980} \cdot A_{uncured}^{2200-2300} - A_{uncured}^{2980} \cdot A_{cured}^{2200-2300}}{A_{cured}^{2980} \cdot A_{uncured}^{2200-2300}}, \quad (2)$$

где A_{cured}^{2980} — площадь под пиком 1980 $см^{-1}$ отвержденного образца; $A_{uncered}^{2980}$ — площадь под пиком 1980 $см^{-1}$ неотвержденного образца; $A_{cured}^{2200-2300}$ — площадь под пиком 2200–2300 $см^{-1}$ отвержденного образца; $A_{uncured}^{2200-2300}$ — площадь под пиком 2200–2300 $см^{-1}$ неотвержденного образца.

Оценить степень конверсии мономера в реакциях полимеризации также можно путем определения температуры стеклования T_g. Зависимость температуры стеклования и температуры изгиба под нагрузкой от степени превращения мономера в реакции полимеризации показана на рис. 3.

Такой вид зависимости термических характеристик полимерных материалов от степени сшивки (конверсии мономера) справедлив для всех типов реактопластов. Чем выше степень превращения мономера, тем выше температура стеклования полимера. Это обусловлено образованием более частых

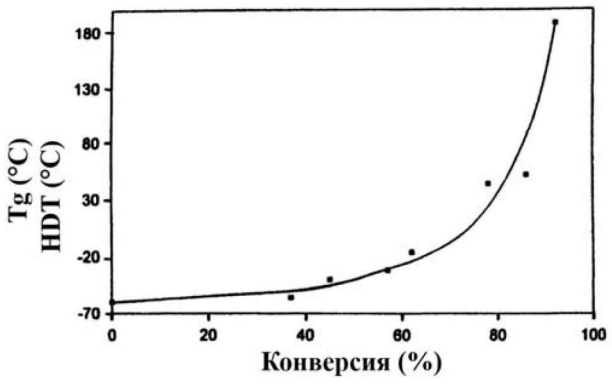


Рис. 3. Общий вид зависимостей T_g и *HDT* (°C) от степени конверсии мономера, %

узлов полимерной сетки и уменьшением (вплоть до полного отсутствия) непрореагировавших свободных молекул мономера, выполняющих также роль пластификатора в полимерном композите.

Таким образом, получение высоко термически устойчивых термореактивных полимеров зависит от полноты протекания процесса полимеризации с соответствующим контролем степени превращения исходных реагентов.

В рамках данной работы были поставлены следующие задачи: определить оптимальное содержание цианового эфира; выбрать активный разбавитель, обеспечивающий достижение максимально возможных высокотемпературных свойств материала, а также обеспечить термическим постотверждением композиции долговременную стабильность характеристик ФПК в диапазоне требуемых рабочих температур.

Для получения низковязкого раствора и для сохранения высокой температуры стеклования растворимость *CE* проверяли в различных активных разбавителях. Результаты выбора разбавителя представлены в табл. 1.

Предпочтение было отдано разбавителю *ACMO*, поскольку в нем циановый эфир растворяется уже при 35 °C, а полностью растворяется в течение 30 мин при 50 °C в массовом соотношении 1 : 2, что и определило наш выбор.

Следующим шагом было определение максимального количества *CE* для обеспечения стабильности синтезируемого композитного продукта. Как уже было упомянуто, за основу композиции был выбран уретанакрилатный олигомер. Эксперименты с выбором оптимального состава проводили в три повтора (табл. 2).

Из литературных источников известно, что для более эффективного протекания реакции отверждения *CE*, а также с целью достижения высоких степеней конверсии мономера могут применяться различные каталитические

Таблица 1

Подбор активного разбавителя для растворения *CE*

Активные разбавители	T_g, °C	Состояние раствора при 23 °C	Растворение при температуре, °C	Примечание
*HDDA**	43	Не растворяется	50	
*IBOMA***	170	Не растворяется	70 (в течение 3 ч)	После охлаждения до 40 °C *CE* кристаллизуется
*ACMO****	145	Не растворяется	35	

* Гексан-1,6-диилди(проп-2-еноат).

** [(1R,2R,4R)-1,7,7-триметил-2-бицикло[2,2,1]гептанил]2-метилпроп-2-еноат.

*** 1-морфолин-4-илпроп-2-ен-1-он.

Таблица 2

Определение оптимального содержания *CE*

Содержание *CE*, %	*HDT*, °C; 1,8 МПа			
	№ 1	№ 2	№ 3	Среднее
0	115,0	110,9	112,5	113
25	136,0	134,6	132,5	134
30	143,3	149,6	155,9	150
33	Невозможно применить, так как *CE* кристаллизуется			

системы. Так, при нагревании в присутствии ацетилацетоната марганца (II) (AcAcMn: 0,1 масс. %) и нонилфенола (0,01 масс. %) цианатэфирные смолы способны образовывать более термически стабильные сетки [14].

С учетом этого синтез и полимеризацию ФПК осуществляли следующим образом:

1. Смесь цианового эфира и *ACMO* в массовом соотношении 2 : 1 нагревали при 60 °C в течение 30 мин до достижения однородности смеси.

2. Приготовленный раствор цианового эфира смешивали с уретанакрилатом в массовом соотношении 1 : 1. При этом *HDT* исходного уретанакрилата составляла 112,5 °C.

3. Для повышения полноты протекания реакции были добавлены катализаторы: AcAcMn в количестве 0,1 масс. % и нонилфенол, 0,01 масс. %.

4. Смесь перемешивали в течение 1 ч.

5. Добавили фотоинициатор — *TPO* (триметилбензоилдифенилфосфиноксид) в количестве 1,2 % от массы продукта, полученного по п. 1–4.

Вязкость полученного продукта составила 400 сП при 45 °C, что удовлетворяет условиям применения материала для фотополимерной 3D-печати.

Из полученного продукта были изготовлены образцы (согласно ГОСТ 12021–2017) методом *LCD*-печати.

Каждый образец подвергали постоблучению в УФ-камере (длина волны 405 нм) при 60 °C, а также дополнительно выдерживали при температурах 180 и 220 °C для завершения процессов структурообразования. У полученных образцов определяли температуру изгиба под нагрузкой. Результаты испытаний образцов в три повтора представлены в табл. 3.

Испытания показали, что лучший результат был получен при постоблучении отпечатанного образца в УФ-камере при 60 °C в течение 1 ч с последующей выдержкой в термостате в течение 4 ч при 180 °C. При выдержке при 220 °C, по-видимому, начинается обратный процесс — деструкция, т. е. разрушение полимерной сетки или разрыв длинных участков макромолекул, так как характеристики, связанные с частотой сшивки полимерной сетки (*HDT* и твердость), снижаются.

Таким образом, были установлены основные технологические параметры получения композитного *IPN*-полимера: оптимальный режим отверждения и дополнительной выдержки в термостате для данной сетчатой полиуретановой композиции с дополнительной цианатэфирной сеткой.

Таблица 3

Характеристики образцов ФПК: температура изгиба под нагрузкой и твердость по Шору (тип *D*)

Метод отверждения	*HDT*,° С; 1,8 МПа				Твердость по Шору (тип *D*)			
	№ 1	№ 2	№ 3	Средняя	№ 1	№ 2	№ 3	Средняя
Образец без постотверждения	≤50	≤50	≤50		68	68	66	
Постоблучение печатного образца в УФ-камере при 60 °С в течение 1 ч	55,3	53,4	53,5	54	90	88	90	89
Постоблучение печатного образца в УФ-камере при 60 °С в течение 1 ч и выдержка в термостате в течение 4 ч при 180 °С	136,0	141,3	142,8	140	92	94	92	93
Постоблучение печатного образца в УФ-камере при 60 °С в течение 1 ч и выдержка в термостате в течение 4 ч при 220 °С	115,0	109,4	117,0	114	91	90	89	90

Была исследована степень конверсии реагирующих веществ в системе в присутствии инициатора отверждения — бензоилпероксида (БП). При введении 1 масс. % БП в исходную смесь продуктов были получены следующие результаты (табл. 4). Опыт также проводили в три повтора.

Данные табл. 4 позволяют сделать вывод о том, что при наличии в системе инициатора отверждения БП в количестве 1 масс. % температура изгиба под нагрузкой возрастает в среднем на 10 °С.

Оптимальное количество инициатора, обеспечивающее максимальную конверсию реагентов, определяли в серии экспериментов с варьированием содержания БП (табл. 5).

Лучшие результаты по температуре изгиба под нагрузкой получены при добавлении инициатора БП в количестве 0,2–0,5 масс. %. Это количество инициатора следует считать оптимальным для данной системы.

Для композитной системы с содержанием бензоилпероксида в качестве инициатора отверждения было определено влияние температурного режима постотверждения на показатель *HDT* с целью определения оптимальных технологических параметров получения *IPN*-композита с наилучшей термической стабильностью. В литературе имеются сведения о том, что для полного отверждения компонентов с использованием *CE* необходима температура постотверждения 250 °С, при этом пониженная температура отверждения приводит к накоплению фазы непрореагировавшего *CE*, которая выступает в роли пластификатора. Это, в свою очередь, препятствует достижению высоких значений температуры стеклования и показателя теплостойкости, а также снижает физико-механические характеристики конечного материала. Однако проведенные нами испытания, результаты которых представлены в табл. 6, не подтвердили эти данные.

Изготовленные нами образцы ФПК были подвергнуты постоблучению в УФ-камере в течение 2 ч при 65 °С, далее было произведено постотверждение в течение 16 ч при различных температурах в диапазоне от 140 до 240 °С (табл. 6). Для экспериментов была выбрана оптимальная по составу *IPN*-композиция. Эксперименты тоже проведены в три повтора.

Таблица 4

Температура изгиба под нагрузкой (*HDT*) образцов ФПК с использованием инициатора отверждения БП

Состав ФПК	*HDT*, °С; 1,8 МПа			
	№ 1	№ 2	№ 3	Средняя
Без добавки БП	140,0	142,1	144,0	142
С добавкой БП, 1 масс. %	151,4	152,6	153,0	152

Таблица 5

Влияние количества инициатора БП на температуру изгиба под нагрузкой образцов ФПК

БП, масс. %	*HDT*, °C; 1,80 МПа			
	№ 1	№ 2	№ 3	Средняя
0	146,9	143,3	143,1	144
0,2	161,7	162,8	168,3	164
0,5	165,4	162,5	163,1	164
1	149,0	149,4	154,0	151
1,5	146,3	146,6	155,0	149
2	140,8	142,8	145,7	143

В результате проведенных испытаний было установлено, что наилучший результат по термостойкости установленной оптимальной по составу композиции достигается при постотверждении при температуре 160 °C. Дальнейшее повышение температуры выдержки снижает показатель *HDT*.

Кроме этого, необходимо было проверить имеющиеся в научных источниках сведения о том, что увеличение времени постотверждения термореактивных композиций может привести к охрупчиванию материала. Такие сведения встречаются в литературе [15, 16]. Авторы [12], проведя испытания, пришли к выводу о том, что на начальном этапе постотверждения механическая прочность полимера увеличивается, затем, по мере увеличения времени выдержки, прочность начинает снижаться. При этом считается, что вклад температуры отверждения преобладает над вкладом времени в процесс отверждения при их обоюдном влиянии на температуру стеклования (T_g). Для получения обобщенных данных для различных композитных систем (табл. 7) использовали ФПК с отличающимися по содержанию *CE* составами (образцы № 1, 2 и 3, соответственно 30, 25 и 20 % *CE*).

Данные табл. 7 указывают на то, что оптимальное время отверждения составляет 8 ч (образцы № 1 и 2) и 4 ч (образец № 3). Этот вывод получил подтверждение при получении данных методом ИК-спектроскопии. ИК-спектр исходной ФПК представлен на рис. 4.

ИК-спектр образца, изготовленного методом *LCD*-печати с последующим постотверждением в УФ-камере, представлен на рис. 5.

ИК-спектр образца, изготовленного методом *LCD*-печати с последующим постотверждением в УФ-камере и термическим постотверждением (160 °C, 8 ч), представлен на рис. 6.

Анализируя представленные выше на рис. 4–6 ИК-спектры, можно заметить убывание полос поглощения 1502 и 1716 $см^{-1}$ и рост полос 1360 и 2272 $см^{-1}$ в образцах композита в процессе отверждения и постотверждения. Следовательно, можно сделать вывод, что установленные экспериментальным путем технологические режимы отверждения отвечают условиям максимальной

Таблица 6

Температура изгиба под нагрузкой (*HDT*) образцов при разных условиях постотверждения

Температура постотверждения, °C		*HDT*, °C; 1,8 МПа		
	№ 1	№ 2	№ 3	Средняя
140	130,3	134,3	142,5	136
160	168,3	166,8	167,4	168
180	162,2	161,7	154,8	160
200	146,8	150,4	129,1	142
220	137,7	130,8	117,7	129
240	130,0	114,2	120,2	122

Таблица 7

Выбор оптимального времени постотверждения

Время постотверждения, ч	*HDT*, °C;1,8 МПа		
	№ 1	№ 2	№ 3
1	131,1	119,2	129,2
4	121,7	129,5	130,6
8	142,3	135,9	124,5
16	127,8	136,3	127,5
24	123,2	136,4	129,5

конверсии мономера *CE* и увеличения частоты узлов сшивки полученной термореактивной композиции, что, в свою очередь, оказывает влияние на термическую стойкость термореактивного *IPN*-композитного фотополимера, позволяя добиться максимальной термической устойчивости.

Заключение

Повысить термическую стойкость полимерной композиции для 3D-печати на основе уретанакрилатной термореактивной смолы можно путем создания *IPN*-полимерной композиции с взаимопроникающими полимерными сетками с использованием мономера цианового эфира. Это позволяет существенно повысить температуру изгиба под нагрузкой полиуретанакрилатного композита. Наилучшие результаты были достигнуты при введении в смолу 30 % цианового эфира в совокупности с катализаторами AcAcMn

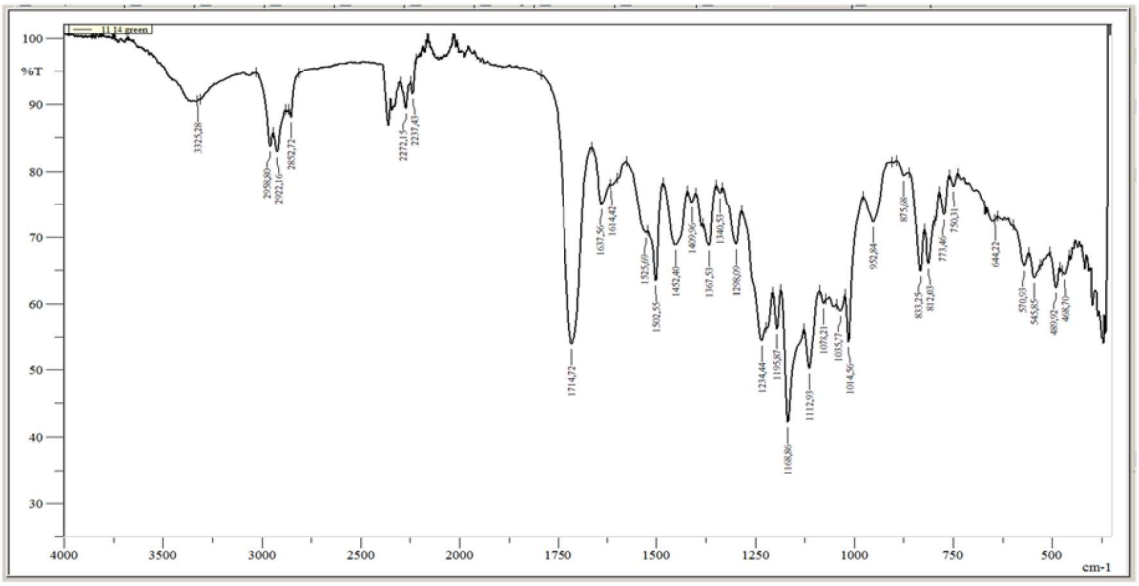


Рис. 4. ИК-спектр исходного образца фотополимерной композиции

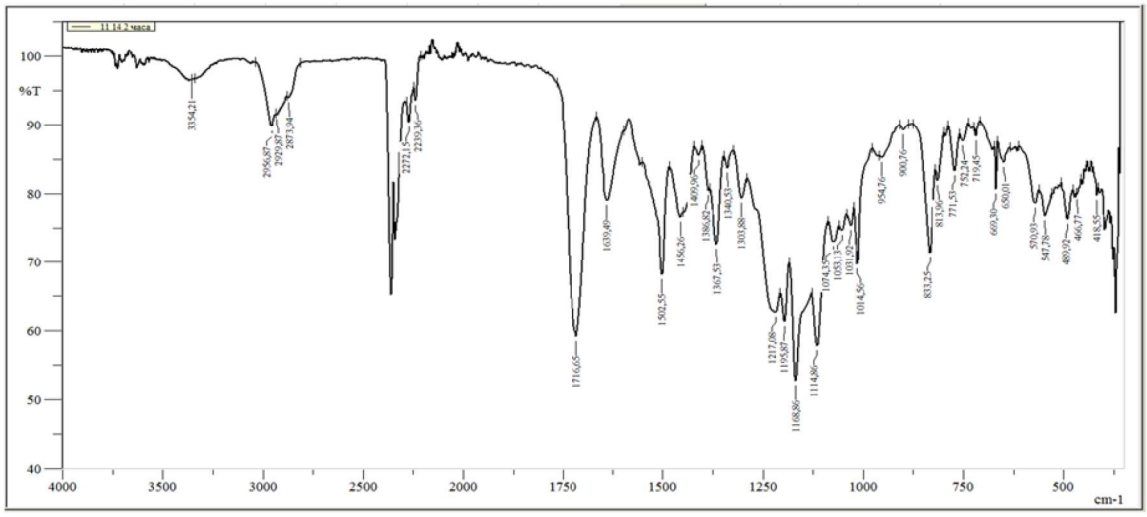


Рис. 5. ИК-спектр отпечатанного фотопополимерного образца с последующим постотверждением в УФ-камере в оптимальном режиме

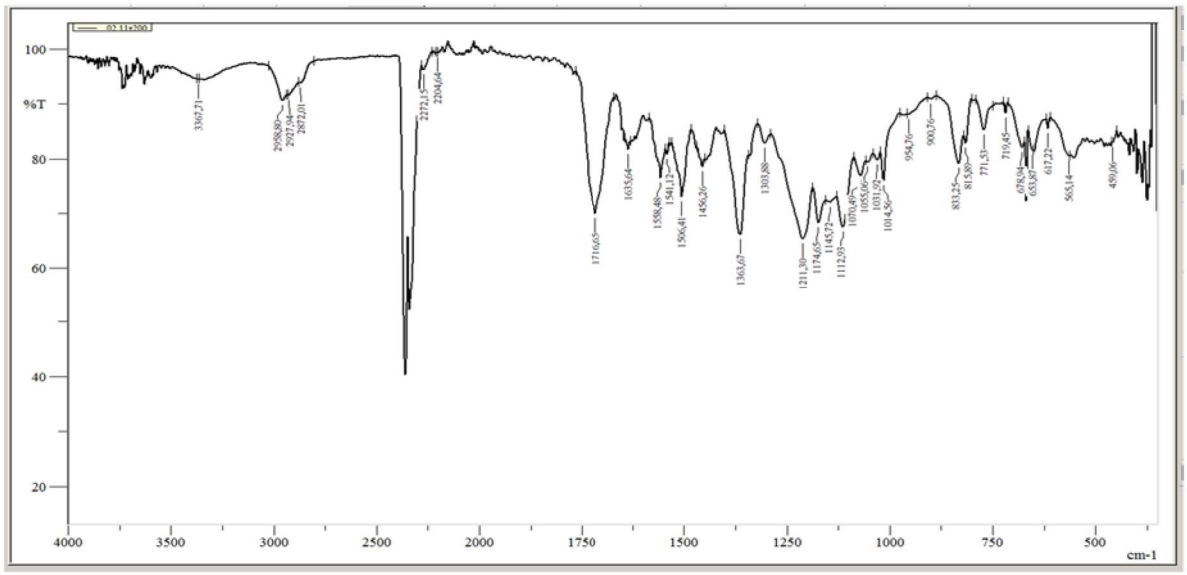


Рис. 6. ИК-спектр фотополимерного образца с последующим постотверждением в УФ-камере и с последующим термическим постотверждением в оптимальных режимах

(0,1 масс. %), нонилфенолом (0,01 масс. %) и термическим инициатором бензоилпероксидом (0,2 масс. %). Оптимальным доотверждением полученной фотополимерной композиции является термическое выдерживание при 160 °С в течение 8 ч. В этом случае контролируемый параметр — температура изгиба под нагрузкой композитного уретанакрилатного *IPN*-полимера — может быть существенно увеличен.

Библиографический список

1. *Демиденко А. К., Кулибаба А. В., Иванов М. Ф.* Перспективы применения 3D-печати в строительном комплексе Российской Федерации // Строительство уникальных зданий и сооружений. 2017. № 12 (63). С. 71–96. ISSN 2304-6295.

2. *Плеханова В. А.* 3D-технологии и их применение в дизайне // Территория новых возможностей. Вестник Владивостокского государственного университета экономики и сервиса. 2015. № 2 (29). С. 144–153.

3. *Черевко А. И., Денисов Г. Л., Никовский И. А., Полежаев А. В., Корлюков А. А., Новиков В. В.* Композитные материалы, полученные путем фотополимерной 3D-печати, на основе металлоорганических координационных полимеров // Координационная химия. 2021. Т. 47, № 5. С. 275–282.

4. *Грахов В. П., Мохначев С. А., Бороздов О. В.* Влияние развития 3D-технологий на экономику строительства // Фундаментальные исследования. 2014. № 11–12. С. 2673–2676.

5. *Лесовик В. С., Чернышева Н. В., Глаголев Е. С., Дребезгова М. Ю., Ермолаева А. Э.* 3D-аддитивные технологии в сфере строительства // Интеллектуальные строительные композиты для зеленого строительства: междунар. науч.-практ. конф., посв. 70-летию заслуженного деятеля науки РФ, чл.-кор. РАСН, д-р техн. наук, проф. Валерия Станиславовича Лесовика. Белгород, 15–16 марта 2016 г. Т. 2. Белгород: Белгородский гос. технол. ун-т им. В. Г. Шухова, 2016. С. 157–167.

6. *Головченко И. В., Финогеев Д. Ю., Решетникова О. П.* Анализ механических свойств наполненных фотополимеров в области аддитивных технологий // Вестник СГТУ. Машиностроение. 2023. № 1 (96). С. 31–42.

7. *Denesh Mohan, Mohd Shaiful Sajab, Saiful Bahari Bakarudin, Rasidi Roslan, Hatika Kaco.* 3D-Printed Polyurethane Reinforced Graphene Nanoplatelets // Materials Science Forum. 2021. Vol. 1025. Pp. 47–52. URL: https://www.researchgate.net/publication/350489283_3D_Printed_Polyurethane_Reinforced_Graphene_Nanoplatelets (дата обращения: 24.01.2023).

8. *Hanon M. M., Ghaly A., Zsidai L., Szakál Z., Szabó I., Kátai L.* Investigations of the Mechanical Properties of DLP 3D Printed Graphene/Resin Composites // Acta Polytechnica Hungarica. 2021. Vol. 18 (8). Pp. 143–161. URL: https://www.researchgate.net/publication/354636686_

Investigations_of_the_ Mechanical_Properties_of_ DLP_3D_Printed_GrapheneResin_Composites (дата обращения: 24.01.2023).

9. *Shah D. M., Morris J., Plaisted T. A., Amirkhizi A. V., Hansen C. J.* Highly filled resins for DLP-based printing of low density, high modulus materials // Additive Manufacturing. 2021. Vol. 37. 101736. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214860420311088?via%3Dihub (дата обращения: 24.01.2023).

10. Пат. US009873761B1, United States, C08G59/1477. High Temperature Three-Dimensional Printing Compositions / S. Das, C. N. Das, P. Shipman, B. G. Baxter. № 2003/0083397, заявл. 16.02.2017, опубл. 23.01.2018.

11. *Sperling L. H.* Interpenetrating polymer networks and related materials // Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews. 1977. Vol. 12 (1). Pp. 141–180. DOI 10.1002/pol.1977.230120103.

12. *Bauer A., Thunga M., Obusek K., Akinc M., Kessler M. R.* Bisphenol E cyanate ester as a novel resin for repairing BMI/carbon fiber composites: Influence of cure temperature on adhesive bond strength // Polymer. 2013. Vol. 54 (15). Pp. 3994–4002. DOI 10.1016/j. Polymer.2013.05.030.

13. *Schwalm R.* UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Application. Amsterdam: Elsevier Science, 2006. 316 p.

14. *Ситникова В. Е., Пономарева А. А., Успенская М. В.* Методы термического анализа. СПб.: Университет ИТМО, 2021. 152 с.

15. *Khavari M.* Challenges for High-Temperature Photopolymers in Additive Manufacturing // UV+EB Technology. 2021. URL: https://uvebtech.com/articles/2021/challenges-for-high-temperature-photopolymers-in-additive-manufacturing/ (дата обращения: 16.10.2025).

16. *Ходер В. Б., Кордикова Е. И., Дьякова Г. Н.* Наполненные фотополимерные композиции для 3D-печати методом стереолитографии (обзор) // Труды Белорусского государственного технологического университетата. Сер. 2: Химические технологии, биотехнологии, полимерное материаловедение. 2022. № 1 (253). С. 27–32.

References

1. Demidenko A. K., Kulibaba A. V., Ivanov M. F. *Perspektivy primeneniya 3D-pechati v stroitel'nom komplekse Rossiyskoy Federatsii* [Prospects for the use of 3D printing in the construction complex of the Russian Federation]. *Stroitel'stvo unikal'nykh zdaniy i sooruzheniy – Construction of Unique Buildings and Structure*, 2017, no. 12 (63), pp. 71–96. ISSN 2304-6295.

2. Plekhanova V. A. *3D-tekhnologii i ikh primenenie v dizayne* [3D technologies and application of them in design]. *Territoriya novykh vozmozhnostey. Vestnik Vladivostokskogo gos. un-ta ekonomiki i servisa – Territory of new opportunities. Bulletin of the Vladivostok State University of Economics and Service*, 2015, no. 2 (29), pp. 144–153.

3. Cherevko A. I., Denisov G. L., Nikovskiy I. A., Polezhaev A. V., Korlyukov A. A., Novikov V. V. *Kompozitnye materialy, poluchennye putem fotopolimernoy 3D-pechati, na osnove metalloorganicheskikh koordinatsionnykh polimerov* [Composite materials obtained by 3D photopolymer printing based on organometallic coordination polymers]. *Koordinatsionnaya khimiya – Coordination Chemistry*, 2021, vol. 47, no. 5, pp. 275–282.

4. Grakhov V. P., Mokhnachev S. A., Borozdov O. V. *Vliyanie razvitiya 3D-tekhnologiy na ekonomiku stroitel'stva* [The impact of the development of 3D technologies on the economics of construction]. *Fundamental'nye issledovaniya – Basic Research*, 2014, no. 11–12, pp. 2673–2676.

5. Lesovik V. S., Chernysheva N. V., Glagolev E. S., Drebezgova M. Yu., Ermolaeva A. E. *3D-additivnye tekhnologii v sfere stroitel'stva* [3D additive technologies in the field of construction]. *Intellektual'nye stroitel'nye kompozity dlya zelenogo stroitel'stva. Trudy mezhdunar. nauch.-prakt. konf., posvyashchennoy 70-letiyu zasluzhennogo deyatelya nauki RF, chlena-korrespondenta RASN, doktora tekhnicheskikh nauk, professora Valeriya Stanislavovicha Lesovika. Belgorod, 15–16 marta 2016 g.* [Intelligent building composites for green building. Proceedings of the Int. sci. - pract. conf., dedicated to the 70-th anniversary of the Honored Scientist of the Russian Federation, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Technical Sciences, Professor Valery Stanislavovich Lesovik. Belgorod, March 15–16, 2016]. Vol. 2. Belgorod, Belgorod State Technol. University named after V. G. Shukhov, 2016, pp. 157–167.

6. Golovchenko I. V., Finogeev D. Yu., Reshetnikova O. P. *Analiz mekhanicheskikh svoystv napolnennykh fotopolimerov v oblasti additivnykh tekhnologiy* [Analysis of mechanical properties of filled photopolymers in the field of additive technologies]. *Vestnik SGTU. Mashinostroenie – Bulletin of SSTU. Mechanical Engineering*, 2023, no. 1 (96), pp. 31–42.

7. *Denesh Mohan, Mohd Shaiful Sajab, Saiful BahariBakarudin, RasidiRoslan, HatikaKaco*. 3D-Printed Polyurethane Reinforced Graphene Nanoplatelets. *Materials Science Forum,* 2021, vol. 1025, pp. 47–52. Available at: https://www.researchgate.net/publication/350489283_3D_Printed_Polyurethane_

Reinforced_Graphene_Nanoplatelets (accessed: 24.01.2023).

8. *Hanon M. M., Ghaly A., Zsidai L., Szakál Z., Szabó I., Kátai L.* Investigations of the Mechanical Properties of DLP 3D Printed Graphene. *Resin Composites*, *Acta Polytechnica Hungarica*, 2021, vol. 18 (8), pp. 143–161. Available at: https://www.researchgate.net/publication/354636686_Investigations_of_the_ Mechanical_Properties_of_DLP_3D_Printed_GrapheneResin_Composites (accessed: 24.01.2023).

9. *Shah D. M., Morris J., Plaisted T. A., Amirkhizi A. V., Hansen C. J.* Highly filled resins for DLP-based printing of low density, high modulus materials. *Additive Manufacturing*, 2021, vol. 37. 101736. Available at: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214860420311088?via%3Dihub (accessed: 24.01.2023).

10. S. Das, C. N. Das, P. Shipman, B. G. Baxter. High Temperature Three-Dimensional Printing Compositions. Patent US009873761B1, United States, C08G59/1477, 2018, no. 2003/0083397.

11. *Sperling L. H.* Interpenetrating polymer networks and related materials. *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews*, 1977, vol. 12 (1), pp. 141–180. DOI 10.1002/pol.1977.230120103.

12. *Bauer A., Thunga M., Obusek K., Akinc M., Kessler M. R.*Bisphenol E cyanate ester as a novel resin for repairing BMI/carbon fiber composites: Influence of cure temperature on adhesive bond strength. *Polymer*, 2013, vol. 54 (15), pp. 3994–4002. DOI 10.1016/j.Polymer.2013.05.030.

13. *Schwalm R.* UV *Coatings: Basics, Recent Developments and New Application.* Amsterdam, Elsevier Science, 2006, 316 p.

14. Sitnikova V. E., Ponomareva A. A., Uspenskaya M. V. Metody *termicheskogo analiza* [Methods of thermal analysis]. St. Petersburg, ITMO Publ., 2021, 152 p.

15. *Khavari M.* Challenges for High-Temperature Photopolymers in Additive Manufacturing. *UV+EB Technology*, 2021. Available at: https://uvebtech.com/articles/2021/challenges-for-high-temperature-photopolymers-in-additive-manufacturing/ (accessed: 16.10.2025).

16. Khoder V. B., Kordikova E. I., D'yakova G. N. *Napolnennye fotopolimernye kompozitsii dlya 3D-pechati metodom stereolitografii (obzor)* [Filled photopolymer compositions for 3D printing by stereolithography (review)]. *Trudy Belorusskogo gos. tekhnologicheskogounta. Seriya 2. Khimicheskie tekhnologii, biotekhnologii, polimernoe materialovedenie – Proceedings of the Belarusian State Technologichunta. Series 2. Chemical technologies, biotechnology, polymer materials science*, 2022, no. 1 (253), pp. 27–32.