

Научная статья

УДК 666.3

DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-102-123

ПРЕКЕРАМИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ПУТЕМ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ВАННЕ*

Часть 2. Состав и способы получения фотоотверждаемой полимерной прекерамической композиции

А.В. Бутузов¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Во второй части статьи рассмотрены составы и способы получения фотоотверждаемых полимерных прекерамических композиций для изготовления керамики по технологии фотополимеризации в ванне. Рассмотрены основные типы фотоотверждаемых кремнийорганических полимеров, активных разбавителей, фотoinициаторов и специальных добавок. Приведены механизмы радикальной и катионной фотополимеризации фотоотверждаемых полимерных прекерамических композиций. Обозначено влияние введения в состав композиции наполнителя на свойства керамики.

Ключевые слова: прекерамические полимеры, фотополимеризация в ванне, полиорганосилоксаны, полиорганокарбосиланы, полиорганосилазаны, фотоотверждаемые полимерные прекерамические композиции, керамика на основе полимерных прекурсоров

Для цитирования: Бутузов А.В. Прекерамические полимеры для производства керамических изделий путем фотополимеризации в ванне. Часть 2. Состав и способы получения фотоотверждаемой полимерной прекерамической композиции // Труды ВИАМ. 2026. № 1 (155). С. 102–123. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-102-123.

Scientific article

PRECERAMIC POLYMERS FOR THE PRODUCTION OF CERAMIC PRODUCTS BY VAT PHOTOPOLYMERIZATION Part 2. Composition and methods of obtaining photo-curable polymer preceramic compounds

A.V. Butuzov¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. The second part of the review examines the compositions and methods for obtaining photocurable polymer pre-ceramic compositions for the manufacture of ceramics using vat photopolymerization. The main types of photocurable organosilicon polymers, active diluents, photoinitiators, and special additives are considered. The mechanisms of radical and cationic photopolymerization of photocurable polymer pre-ceramic compositions are presented. The effect of filler addition into the composition on the properties of ceramics is indicated.

Keywords: preceramic polymers, vat photopolymerization, polyorganosiloxanes, polyorganocarbosilanes, polyorganosilazanes, photo-curable polymer preceramic compounds, polymer derived ceramics

* Часть 1 – см. «Труды ВИАМ», № 3 (145), 2025.

For citation: Butuzov A.V. Preceramic polymers for the production of ceramic products by vat photopolymerization. Part 2. Composition and methods of obtaining photo-curable polymer preceramic compounds. *Trudy VIAM*, 2026, no. 1 (155), pp. 102–123. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-102-123.

Введение

Постоянно растущий спрос на все более эффективные и мощные двигатели для самолетов и космических аппаратов, которые должны работать в экстремальных условиях эксплуатации, таких как высокие температуры, высокие скорости и агрессивные среды, стимулирует разработку новых перспективных керамических материалов и технологий их изготовления [1, 2]. Среди всех доступных методов получения современных керамических материалов предлагается наиболее удобный и легко адаптированный путь изготовления керамики желаемого состава и формы с помощью пиролиза предкерамических элементоорганических полимеров. Изготовление керамики из полимерных предкерамических прекурсоров имеет множество преимуществ по сравнению с традиционными методами получения керамических материалов [3]. К таким преимуществам можно отнести их низкотемпературную обработку, возможность варьировать в широком диапазоне состав керамики, простоту формования и возможность получения на их основе широкого спектра продуктов, таких как покрытия, монолитные и пористые изделия, волокна, высокотемпературные клеи и т. д.

Появление технологий аддитивного производства, также известных как трехмерная 3D-печать, способных производить детали с индивидуальной формой и термомеханическими свойствами, открыло путь к изготовлению сложных изделий [4, 5]. Данные технологии, более продвинутые в производстве металлических и полимерных материалов, возможно применять и в случае керамических материалов. Большинство обзоров по изготовлению материалов из керамики были сосредоточены на широко известных методах печати керамическими композициями (пастами или суспензиями) с помощью керамических частиц и фотоотверждаемых полимерных композиций с последующим выжиганием органической составляющей и спеканием в готовые керамические изделия [6]. Данная категория 3D-печати нашла коммерческое применение в нескольких областях техники, таких как литье по выплавляемым моделям, стоматология, химическая инженерия, и по оценкам специалистов значительно вырастет в своей рыночной стоимости (до 400 млн долл.) к 2032 г. [7]. Благодаря преимуществам аддитивных технологий для индивидуального изготовления новых геометрических форм, таких как решетчатые структуры, методы аддитивного производства керамики открывают возможность для производства новых, легких и упрочненных керамических материалов – например, таких как искусственные магнито/диэлектрические материалы.

Совмещение аддитивной технологии фотополимеризации в ванне (VP) и технологии получения керамики из предкерамических полимеров обеспечивает (по сравнению с 3D-печатью керамическими пастами и суспензиями) ряд преимуществ при формировании 3D-объектов, контроле над микроструктурой и составом керамического материала, а также при создании сложной многоэлементной керамики. В частности, большинство фотоотверждаемых полимерных предкерамических композиций (ФППК) представляют собой жидкие смеси полимеров или дисперсии, которые позволяют легко формировать их в 3D-детали. Более тщательный контроль над микроструктурой и общим составом керамики достигается благодаря выбору структуры предкерамического полимера и подбора состава ФППК. Более того, возможно получать сложную композитную керамику – например, бинарного (SiC , Si_3N_4 , SiO_2), трех- и четырехкомпонентного (SiOC , SiCN , Ca_2SiO_4 , MgSiO_4 , CaSiO_3 , ZrOC , SiBCN , SiBOC , $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ и др.) составов.

Работа выполнена в рамках реализации комплексных научных направлений 10. «Энергоэффективные, ресурсосберегающие и аддитивные технологии получения деталей, полуфабрикатов и конструкций» и 14. «Высокотемпературные керамические и керамоподобные материалы» комплексной научной проблемы 14.1. «Конструкционные керамические композиционные материалы (ККМ)».

Фотоотверждаемые полимерные предкерамические композиции

Одним из важнейших этапов для изготовления методами VP керамических материалов на основе полимеров-прекурсоров является процесс изготовления фотоотверждаемой полимерной предкерамической композиции (ФППК), представляющей собой многокомпонентную смесь, в состав которой в обязательном порядке входят такие компоненты, как предкерамические полимеры с достаточно высоким выходом керамики, а также фотоинициаторы. Другими возможными, но не обязательными компонентами ФППК (в зависимости от используемых предкерамических полимеров) могут быть активные и/или неактивные разбавители, светопоглотители, пеногасители, наполнители, диспергаторы, пластификаторы и др. [8].

Фотоиницирующие добавки

В зависимости от природы функциональных групп, выбранных фотополимеров в составе ФППК в процессе фотополимеризации могут проходить реакции по катионному (для гетероциклических групп) либо по радикальному (для групп с ненасыщенными $-C=C-$ связями) механизмам [9]. Изучение научно-технической литературы [7–10] показало, что большинство исследователей при изготовлении керамических материалов из полимеров-прекурсоров методом VP используют преимущественно фотоинициаторы радикального типа, что обусловлено выбором исходных компонентов с соответствующими фотоотверждаемыми группами.

Как правило, скорость и эффективность фотополимеризации зависят от интенсивности и длины волны света, экспонируемого и генерируемого методом VP [11, 12]. Инициирование фотополимеризации проходит за счет поглощения фотоинициатором или фотоиницирующей системой светового излучения (определенной длины волны), при котором они переходят в возбужденное состояние с последующим молекулярным распадом, в результате чего происходит появление свободных радикалов, приводящих к росту полимерной цепи [13]. При этом образование свободных радикалов происходит достаточно быстро, вследствие чего радикальные фотоинициаторы широко применяются в методе VP [14]. Все фотоинициаторы радикального типа разделяют на две группы в соответствии с классификацией Норриша [15]. Фотоинициаторы радикальной полимеризации I типа – химические соединения, которые способны расщепляться на радикалы при действии светового излучения соответствующей длины волны. Разрушается, как правило, самая слабая (либо одна из самых слабых) связь в молекуле. Бензилкетали являются типичными фотоинициаторами радикальной полимеризации I типа, которые способны действовать на длине волны 330–350 нм. Механизм фотоиницирования типичного представителя – фотоинициатора Omnirad 1173 – представлен на рис. 1.

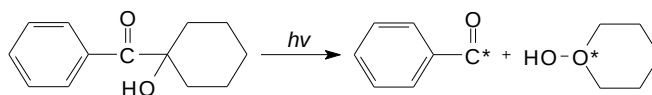


Рис. 1. Механизм фотоиницирования 1-гидроксициклогексилфенилкетона

В табл. 1 представлены другие общеизвестные бензилкетали, такие как фотоинициаторы 184, 369 и 651, которые подвергаются аналогичным стадиям фотоинициации под действием светового излучения [16].

Ацилфосфиноксиды, такие как ВАРО, ТРО и ТРО-L (табл. 1), являются другим классом радикальных фотоинициаторов I типа и чаще всего применяются для отверждения фотополимерных композиций приборами, которые способны генерировать световое излучение с большей длиной волны, – например, при использовании такого метода аддитивного производства, как цифровая обработка светом (~405 нм) [17].

Таблица 1

**Свойства и структурные формулы
наиболее применяемых фотоинициаторов I типа [12, 18, 19]**

Коммерческое название фотоинициатора	Химическое название	Структурная формула	Внешний вид при комнатной температуре	ММ, г/моль	$T_{пл}/T_{к}$, °C	Максимум поглощения в метаноле, нм
184	1-гидроксициклогексилфенилкетон		Белый порошок	204,3	(45–49)/175 при 15 мм рт. ст.	246; 280; 333
369	2-бензил-2-(диметиламино)-1-[4-(морфолинил)фенил]-1-бутанон		Желтый порошок	366,5	(110–114)/–	233; 324
819	Бис(2,4,6-триметилбензоил)-фенилфосфиноксид		Светло-желтый порошок	418,5	(127–133)/–	295; 370
1173	2-гидрокси-2-метил-1-фенил-1-пропанол		Прозрачная светло-желтая жидкость	164,2	4/(80–81)	245; 280; 331
ТРО	2,4,6-триметилбензоил-дифенилфосфиноксид		Светло-желтый порошок	348,4	(88–92)/–	295; 368; 380; 393
ТРО-L	Этил(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфинат		Светло-желтая жидкость	316,4	(144–147)/456	230; 275; 370
651	α,α -диметокси- α -фенилацетофенон		Светло-желтый порошок	256,3	(64–67)/–	250; 340

Примечание. ММ – молекулярная масса; $T_{пл}$ – температура плавления; $T_{к}$ – температура кипения.

Радикальные фотоинициаторы II типа – двухкомпонентные фотоиницирующие системы, которые состоят из фотосенсибилизатора (молекулы, способной поглощать световое излучение в заданной области спектра) с соиницирующей добавкой (синергистом). Механизм формирования радикалов фотоинициаторов II типа представлен на рис. 2.

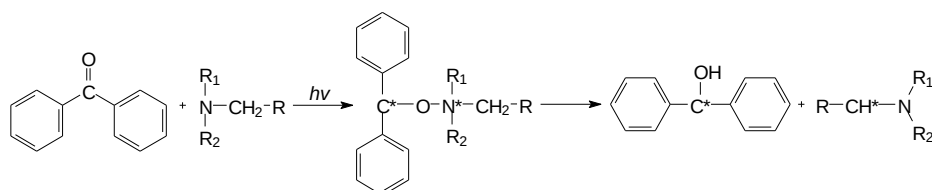
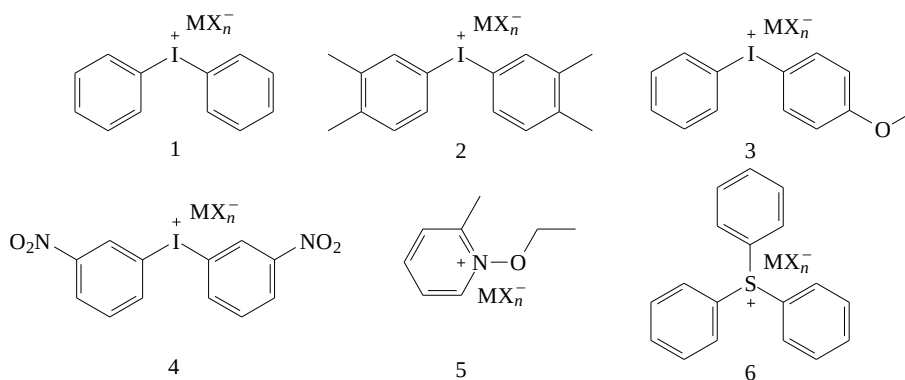


Рис. 2. Механизм фотоиницирования бензофенона – фотоинициатора II типа

При воздействии светового излучения молекула синергиста передает атом водорода молекуле сенсibilизатора, находящейся в возбужденном состоянии, в результате чего происходит образование иницирующего радикала. Третичные амины, содержащие хотя бы один алкильный заместитель, представляют собой наиболее часто используемые соединения, выступающие в качестве синергистов для фотоинициаторов II типа [20]. Они взаимодействуют с молекулами сенсibilизатора путем передачи электрона от амина к кетону с последующим переносом протона от катиона аминного радикала к анионному радикалу инициатора. Самая последняя стадия – лимитирующая в процессе, а обратный перенос электрона является в данном случае конкурирующей реакцией. Другие радикальные фотоинициаторы II типа (табл. 2) проходят похожие реакции фотоиницирования под действием источника света – например, фотоинициаторы PBZ, BMS, DETX и др. [16].

Фотополимеризация по катионному механизму впервые проведена в 1970-х гг. в первую очередь с целью нивелировать недостатки фотоинициаторов радикального типа. Катионная фотополимеризация (в отличие от радикальной) не чувствительна к ингибированию процесса кислородом и может проводиться на воздухе, но более чувствительна к влаге. Чаще всего используемыми в иницирующих катионную полимеризацию фотоиницирующих системах являются ониеые соли с ненуклеофильными противоионами (BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- и SbF_6^-) (рис. 3) [21].



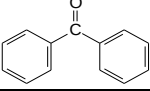
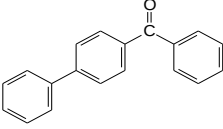
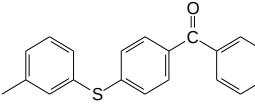
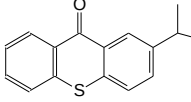
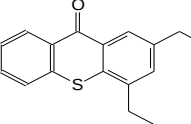
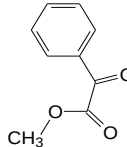
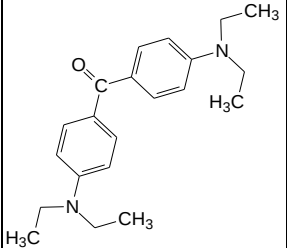
где MX_n^- : BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- и SbF_6^-
Соли диарилйодония (структуры 1–4), трифенилсульфония (структура 5)
и N-этокс-2-метилпиридиния (структура 6)

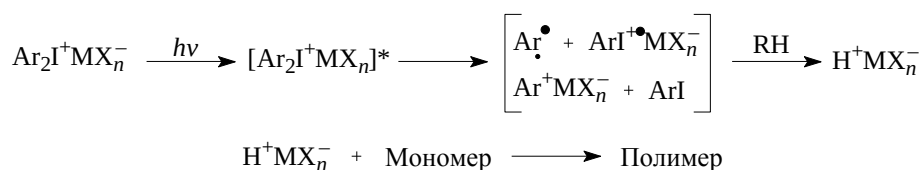
Рис. 3. Химические структуры катионных фотоинициаторов

Эти соединения отличаются термической стабильностью, но под влиянием ультрафиолетового излучения подвергаются прямому фотолизу. Происходит это через гетеролитический или гомолитический разрыв связи, в результате чего образуется смесь катионов, катион-радикалов и интермедиатных радикалов. Если применять ониеые соединения вместе с донорами водорода, эффект действия иницирования катионной фотополимеризации существенно возрастает. Это становится возможным благодаря формированию кислоты Бренстеда, которая действует как основной инициатор катионной полимеризации (рис. 4) [22, 23]. Однако у применения ониеых солей есть существенный недостаток: основная полоса поглощения этих фотоинициаторов расположена посередине диапазона ультрафиолетового спектра. Из-за этого иницирования катионной полимеризации видимым светом не происходит. Для того чтобы переместить поглощение в более длинноволновую область света, ониеые фотоинициаторы используют совместно с радикальными [24, 25]. Фотолиз ониеых солей, сенсibilизированный таким образом, часто используется при фотоиницировании катионной полимеризации в более длинноволновом диапазоне. Считается, что это эффективный способ для получения фотоиницирующих систем, которые способны запускать реакции катионной полимеризации в видимом диапазоне света.

Таблица 2

**Свойства и структурные формулы
наиболее применяемых фотоинициаторов II типа [13, 15, 26]**

Коммерческое название фотоинициатора	Химическое название	Структурная формула	Внешний вид при комнатной температуре	ММ, г/моль	T_n/T_k , °C	Максимум поглощения в метаноле, нм
BP	Бензофенон		Белый порошок	182,2	48,1/305,4	354
PBZ	4-фенилбензофенон		Белый порошок	258,3	(99–103)/–	285
BMS	4-(4-метилфенилтио)-бензофенон		Белый порошок	304,4	(75–85)/–	252; 325
ITX	2-изопропилтиоксантон		Светло-желтый порошок	254,3	72/–	255; 383
DETX	2,4-диэтилтиоксантон		Светло-желтый порошок	268,4	(71–74)/–	261; 385
MBF	Метилвый эфир фенилглиоксиловой кислоты		Жидкость желтого цвета	164,2	–/246	255; 325
EMK	4,4'-бис(диэтиламино)-бензофенон		Желтый порошок	324,5	94–96	248; 374



где RH – донор водорода; MX_n^- : BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- и SbF_6^-

Рис. 4. Фотолиз ониевых солей в присутствии доноров водорода с формированием иницирующей катионную полимеризацию частицы

Описанные ранее методы создания предкерамических трехмерных объектов базируются на применении подхода однофотонной полимеризации под влиянием ультрафиолетового света. В таких процессах излучение, инициирующее реакцию, полностью поглощается компонентами ФППК в слое материала определенной толщины. Следовательно, трехмерная структура создается только послойно из этих двумерных слоев.

Альтернативой является аддитивная технология с использованием двухфотонной полимеризации (TRP – Two-photon polymerization). Этот метод предполагает использование двухфотонного механизма активации молекул фотоинициатора, что дает возможность создавать 3D-объекты не послойно, а поточно в объеме ФППК. Благодаря этому можно создавать один компонент изделия в одной области рабочего объема ФППК и независимо – другой компонент в другой области. При TRP длина волны фотоинициирующего ультрафиолетового излучения вдвое больше, чем длина волны «работающей» полосы поглощения инициатора. Если инициатор поглощает свет при длине волны 400 нм, то требуемое активирующее излучение для запуска двухфотонных процессов находится при длине волны 800 нм. Композиции, используемые в TRP, не поглощают это излучение по однофотонному механизму, но при создании высокой плотности светового потока возможно возбуждение компонентов по механизму двухфотонного поглощения.

Традиционно в методах TRP применяются композиции, отверждающиеся по радикальному механизму. В настоящее время известно множество фотоинициаторов двухфотонной фотополимеризации, применяемых в процессах TRP. С наиболее перспективными типами радикальных фотоинициаторов, используемых в технологии двухфотонной фотополимеризации, можно подробно ознакомиться в обзорных статьях [18, 27]. При этом отметим, что ранее рассмотренные коммерческие однофотонные фотоинициаторы типов I и II применяются и для инициирования двухфотонных процессов. Хотя их значения сечения сечения двухфотонного поглощения довольно низкие и составляют от 4 до 28 GM (в единицах Гепперт–Майер), данные фотоинициаторы часто упоминаются в научно-технической литературе [18]. Так, авторами работ [28, 29] для получения SiOC-керамики в процессе двухфотонной полимеризации ФППК использовались такие фотоинициаторы, как бис(2,4,6-триметилбензоил)-фенилфосфиноксид и 4,4'-бис(диэтиламино)-бензофенон.

Активные разбавители

Многие коммерчески доступные предкерамические полимеры (например, Ceraset PSZ20, Starfire's SMP-10 и SPR-212) имеют в своем составе винильные или аллильные функциональные группы, способные к реакциям термо- и фотополимеризации. Термическое отверждение данных полимеров традиционно использовалось в сочетании с различными методами формования для получения керамических материалов или покрытий [30]. Однако скорость реакции радикальной фотополимеризации винильных и аллильных функциональных групп недостаточна для отверждения предкерамических полимеров по технологии VP. Реакционная способность фотоотверждаемых функциональных групп от более к менее реакционноспособным снижается в следующем ряду: акрилатные > метакрилатные > винильные > аллильные. Кроме того, в некоторых случаях высокая вязкость кремнийорганических полимеров, а также использование керамических наполнителей пропорционально приводит к высокой вязкости ФППК, вследствие чего такая композиция становится неподходящей для процесса VP. Поэтому для снижения вязкости и ее регулирования, а также ускорения процессов фотополимеризации, в состав ФППК вводят различные активные разбавители [8, 14]. В некоторых случаях исследователи использовали в составе ФППК активные разбавители совместно с предкерамическими полимерами, не имеющими в своей структуре функциональных групп, способных к реакциям фотополимеризации [31, 32]. Таким образом, в результате фотополимеризации данных ФППК образуются взаимопроникающие полимерные структуры.

Активными разбавителями являются способные к фотополимеризации мономеры – ненасыщенные органические вещества, как правило, небольшой молекулярной массы и малой вязкости [14]. Они выступают в качестве растворителя или разбавителя для остальных компонентов фотоотверждаемой полимерной композиции. В табл. 3 представлены акриловые мономеры, которые наиболее часто используются в качестве активных разбавителей в процессах VP для изготовления керамики.

Таблица 3

**Свойства и структурные формулы
широко используемых в технологии ВР активных разбавителей [8]**

Индекс активного разбавителя	Химическое название	Структурная формула	f	ММ, г/моль	ρ , г/см ³	η , мПа·с	n_D^{20}
2-HEA	2-гидроксиэтилакрилат		1	116	1,01	8–10	1,445–1,45
2-HEMA	2-гидроксиэтилметакрилат		1	130	1,07	6–11	1,453
4-HBA	4-гидроксибутилакрилат		1	144	1,04	10–25	1,45–1,454
IDA	Изодецилакрилат		1	212	0,88	1–10	1,44–1,442
DPGDA	Дипропиленгликоль-диакрилат		2	250	1,046	10	1,449
BDDA	1,4-бутандиолдиакрилат		2	198	1,05	8	1,456
HDDA	1,6-гександиолдиакрилат		2	226	1,01–1,03	5–10	1,45–1,457
DEGDA	Диэтиленгликоль-диакрилат		2	214	1,12	12	1,463
TEGMA	Триэтиленгликольди-метакрилат		2	286	1,07–1,09	5–30	1,461
TTEGDA	Тетраэтиленгликоль-диакрилат		2	302	1,11	5–30	1,465
PEGDA	Полиэтиленгликоль-диакрилат (200–400)		2	308–508	1,11–1,12	15–65	1,46–1,467
TMPTA	Триметилпропан-триакрилат		3	296	1,11	80–140	1,474
TMPEТА	Этоксированный триметилпропан-триакрилат		3	693	1,10–1,11	60–120	1,471
Di-TMPTA	Дитриметилпропан-тетраакрилат		4	467	1,10–1,15	350–800	1,479
PETA	Пентаэритрит-тетраакрилат		4	352,3	1,1–1,3	100–200	1,484

Примечание. ММ – молекулярная масса; f – количество функциональных групп; ρ – плотность при 25 °С; η – динамическая вязкость при 25 °С; n_D^{20} – показатель преломления.

Как правило (но бывают и исключения за счет других структурных факторов), с уменьшением функциональности акрилатных активных разбавителей, используемых в ФППК, снижаются вязкость системы и скорость отверждения под действием ультрафиолетового излучения, повышаются адгезия и гибкость «зеленого» изделия, а также остаточное количество неотвержденного мономера (рис. 5).



Рис. 5. Характерное изменение свойств образующегося сополимера в зависимости от функциональности акрилатных разбавителей

Акриловые мономеры, вступая в реакцию с инициаторами, легко полимеризуются под воздействием света и образуют прочную трехмерную структуру, однако у них присутствует существенный недостаток – склонность к образованию большой усадки после отверждения [19]. Фотоотверждаемые (мет)акрилатные композиции способны сшиваться при относительно низкой конверсии, которая зависит от функциональности выбранных мономеров. При этом из-за быстрого желирования композиции происходит блокирование внутри полимерной сетки большого количества неотвержденного мономера. Последующая полимеризация за пределами точки гелеобразования вызывает увеличение усадочного напряжения, что приводит к деформации изделия в процессе VP [33].

Следует отметить, что вследствие низкой реакционной способности винильных и аллильных функциональных групп предкерамических полимеров, а также высокой реакционной способности функциональных групп акрилатных активных разбавителей, фотополимеризация ФППК проходит преимущественно по группам активных разбавителей и с ограниченным взаимодействием с группами предкерамических полимеров. Поэтому для быстрого и эффективного гелеобразования множество составов ФППК содержат большое количество активных разбавителей (иногда >50 % (по массе)), что существенно снижает выход керамического материала в результате пиролиза.

Характерная для акрилатных мономеров, входящих в состав ФППК, значительная усадка является не единственным проблемным моментом, с которым сталкиваются при использовании данных композиций. Существенной проблемой является реакция ингибирования радикалов кислородом, особенно в тех случаях, когда ванна в установках с данными ФППК находится в постоянном контакте с воздухом [34]. В связи с этим авторы работы [35] предложили использовать в качестве альтернативных активных разбавителей тиольные мономеры (рис. 6).

Обычно тиол-ен реакции проходят в условиях радикальной фотополимеризации. Процесс развивается по типичному цепному механизму, который включает стадии иницирования, роста и обрыва цепи (рис. 7). Иницирование начинается под воздействием ультрафиолетового излучения, в результате чего появляется тиильный радикал $RS^{\bullet}$, а также другие побочные продукты. Рост цепи представляет собой двухэтапный процесс, в начале которого происходит прямое присоединение тиильного радикала через связь $C=C$ с образованием промежуточного углеродно-центрированного радикала. Затем происходит передача цепи на вторую молекулу тиола, что приводит к получению продукта присоединения тиолена с анти-Марковниковской ориентацией и образованию нового тиильного радикала. Возможные реакции обрыва цепи включают типичные механизмы радикал-радикального присоединения.

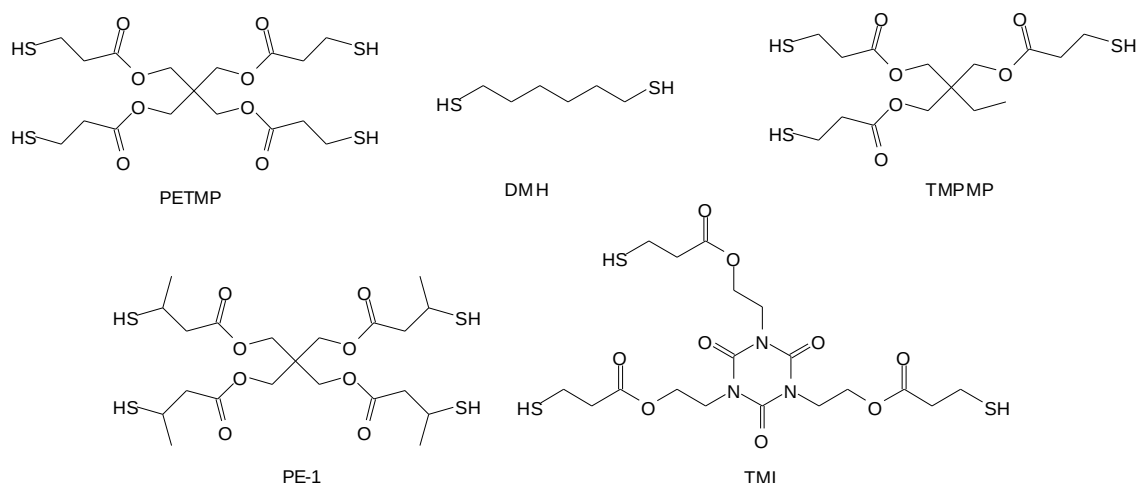
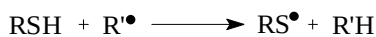
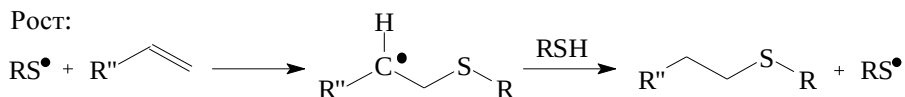


Рис. 6. Структурные формулы тиольных мономеров, используемых в аддитивном производстве

Инициирование:



Рост:



Реакции с кислородом:

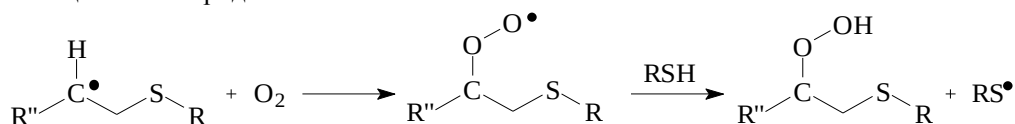


Рис. 7. Схема тиол-ен реакций

Специальные добавки

Ввод в ФППК разнообразных специальных добавок позволяет регулировать как свойства композиций, так и керамических материалов, образующихся в результате их пиролиза. Фотоотверждаемые полимерные предкерамические композиции могут иметь в своем составе одну или несколько различных специальных добавок. Для того чтобы замедлить процесс фотоотверждения и продлить срок хранения составов, в ФППК вводят такие добавки, как ингибиторы радикалов, или стабилизаторы. Наиболее распространенными из них являются бутилгидрокситолуол (ВНТ) и монометилвый эфир гидрохинона (МЕНQ). Их структурные формулы представлены на рис. 8.

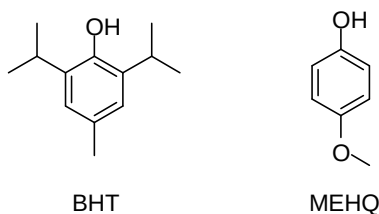


Рис. 8. Структурные формулы широко применяемых ингибиторов полимеризации

Нереакционноспособные растворители также широко используются в рецептурах керамических смол. Хотя инертные разбавители не способствуют механической прочности «зеленых» напечатанных деталей, они улучшают согласование показателей преломления, пластичности и снижают вязкость [8]. Кроме того, инертный разбавитель

1-октанол также проявляет антипенные свойства [36]. Однако очень летучие разбавители, такие как метанол и этанол, применять не рекомендуется, так как они способствуют большему короблению и растрескиванию, чем разбавители, которые разлагаются во время удаления связующего [37].

Добавление наполнителей в состав ФППК позволяет улучшить механические, термические или другие желаемые свойства керамического материала [38]. В зависимости от конкретного применения, желаемых характеристик и совместимости с предкерамическим полимером, можно использовать широкий спектр наполнителей. Различные формы наполнителей (включая порошки, пластинки, нанотрубки, рубленные и длинные волокна и т. д.) возможно добавлять в состав ФППК. Можно выделить четыре основные группы (рис. 9) [29]: пассивные наполнители, активные наполнители, спекающие добавки и жертвенные наполнители. Пассивные наполнители позволяют снизить усадку, повысить плотность керамики и контролировать наличие макродефектов, появляющихся в результате пиролиза. Их характерной особенностью является инертность к предкерамическому полимеру, керамическому остатку и атмосфере, что обеспечивает неизменность состава, массы и размера частиц наполнителя в процессе превращения композиции в керамический материал. Типичными представителями пассивных наполнителей являются порошки BN, TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , SiC, B_4C , Al_2O_3 и Si_3N_4 . Активные наполнители, например, на основе металлов или интерметаллидов (Al, Si, Si–Al, Ti, MoSi_2 , CrSi_2 , TiSi_2) взаимодействуют с керамическим остатком предкерамического полимера, атмосферой и образующимися газообразными продуктами, в результате чего образуются новые фазы керамики. Спекающие добавки представляют собой плавкие материалы – как правило, стёкла. При воздействии высоких температур стеклянная фаза плавится или размягчается и эффективно заполняет имеющиеся поры керамического материала, что соответственно увеличивает его плотность и дополнительно защищает от процессов окисления и коррозии. Они также могут вступать в химические реакции с другими компонентами в системе, выступая в качестве активных наполнителей. В качестве жертвенных наполнителей используют различные органические соединения, которые при термическом разложении практически не оставляют углеродную фазу. Основной функцией жертвенных наполнителей является увеличение пористости керамики.

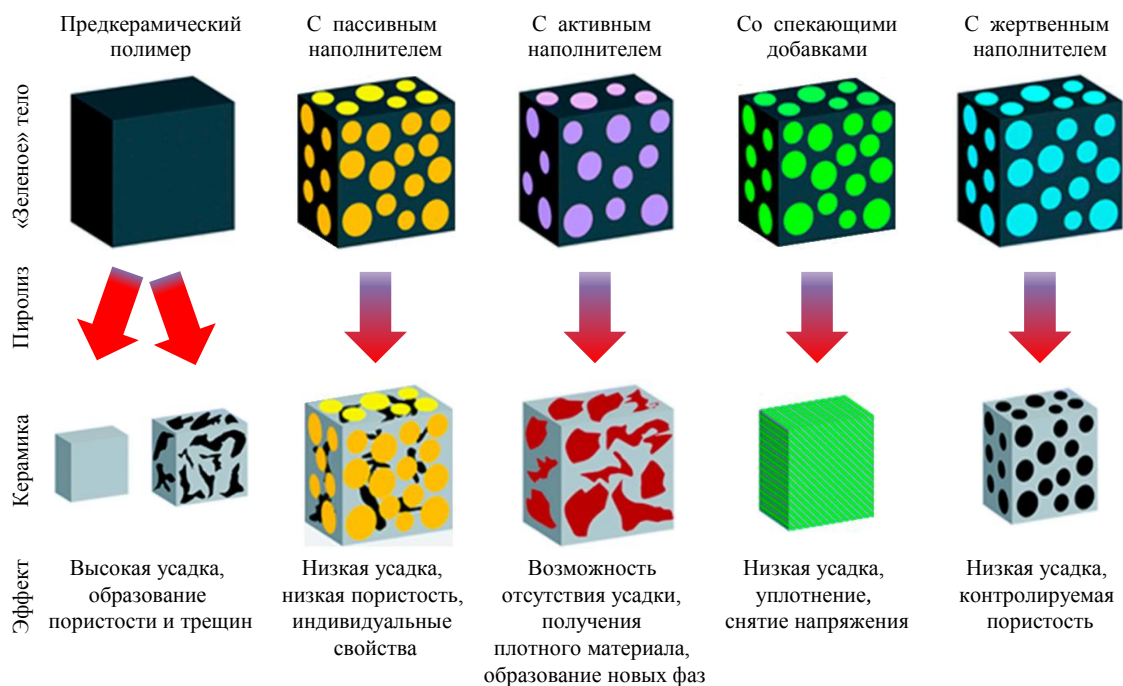


Рис. 9. Различные типы наполнителей и их применение при изготовлении керамики на основе предкерамических полимеров

Способы получения ФППК

Во всех процессах ВР используется специальная группа высокомолекулярных соединений (называемых фотополимерами), обладающих способностью к фотополимеризации. В качестве таких фотополимеров используются мономеры и/или олигомеры с фотоотверждаемыми функциональными группами с ненасыщенными углерод-углеродными ($-C=C-$) связями (чаще винильными/аллильными и акрилатными/метакрилатными), а также гетероциклическими с напряженными циклами (чаще эпоксидными). Отверждение фотополимеров происходит без выделения побочных продуктов, при этом существенно меняются прочностные свойства и характеристики стойкости материала [8, 13]. Таким образом, процесс полимеризации фотоотверждаемой полимерной композиции можно представить схемой, представленной на рис. 10.

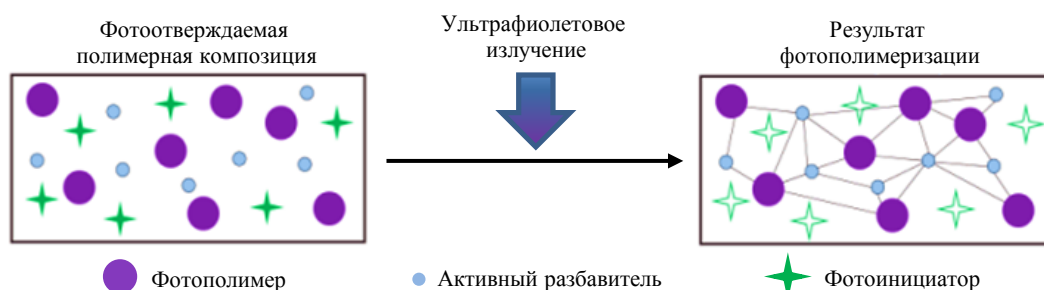


Рис. 10. Схема процесса фотополимеризации фотоотверждаемой полимерной композиции

В случае применения ФППК в качестве фотополимеров используются предкерамические полимеры с фотоотверждаемыми функциональными группами (рис. 11), такими как эпоксидные (1), акрилатные (2), тиольные (3) и винильные (4), которые могут сшиваться посредством механизмов свободно-радикальной или катионной полимеризации [39, 40]. В частности, полиорганосилоксаны с акрилатными функциональными группами являются наиболее популярными сшивающимися под действием ультрафиолетового излучения полимерами. Основные их преимущества – высокие скорости реакций полимеризации, отсутствие необходимости использовать растворители и проведение фотоотверждения при температуре окружающей среды. При этом основной их недостаток (в отличие от полиорганосилоксанов с эпоксидными или винилэфирными функциональными группами) – процесс ингибирования кислородом, что может привести к липкости и плохим структурным свойствам изделий.

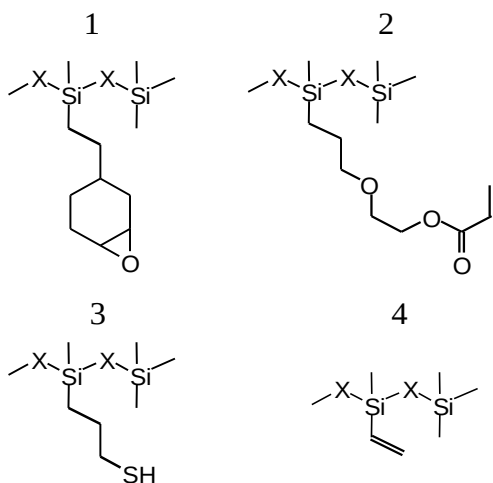


Рис. 11. Типы функциональных групп кремнийорганических соединений, используемых при фотополимеризации

На основе анализа научно-технической литературы для осуществления печати керамического материала на основе полимеров-прекурсоров при помощи методов VP можно выделить следующие подходы для изготовления ФППК, которые обычно используются исследователями [41]:

I – применение коммерчески доступных предкерамических полимеров, содержащих в своей структуре фотоотверждаемые группы;

II – химическая модификация коммерчески доступных предкерамических полимеров, имеющих высокий выход керамики, путем прививки фотоотверждаемых групп;

III – синтез предкерамического полимера с использованием мономеров, содержащих фотоотверждаемые группы;

IV – смешивание активного разбавителя с предкерамическим полимером, имеющим фотоотверждаемые группы и высокий выход керамического материала;

V – смешивание фотоотверждаемого предкерамического полимера и/или активного разбавителя с предкерамическим полимером, не имеющим фотоотверждаемых групп, но с высоким выходом керамического материала.

Так, первый (I) из подходов применен в работе [42], где авторами использовалась фотоотверждаемая полимерная композиция, состоящая из коммерчески доступного акрилатсилоксана марки RC 711 и бис(диметиламино)бензофенона (BDEBP), который выступал в качестве фотоинициатора двухфотонной полимеризации. На рис. 12 представлена схема отверждения данной ФППК под действием светового излучения. В результате проведенной ТРП-печати и последующего пиролиза без трещин и дефектов получены сложные ячеистые керамические структуры Кельвина с плотностью $1,98 \pm 0,02$ г/см³ и выходом 10 % (по массе) SiOC-керамики.

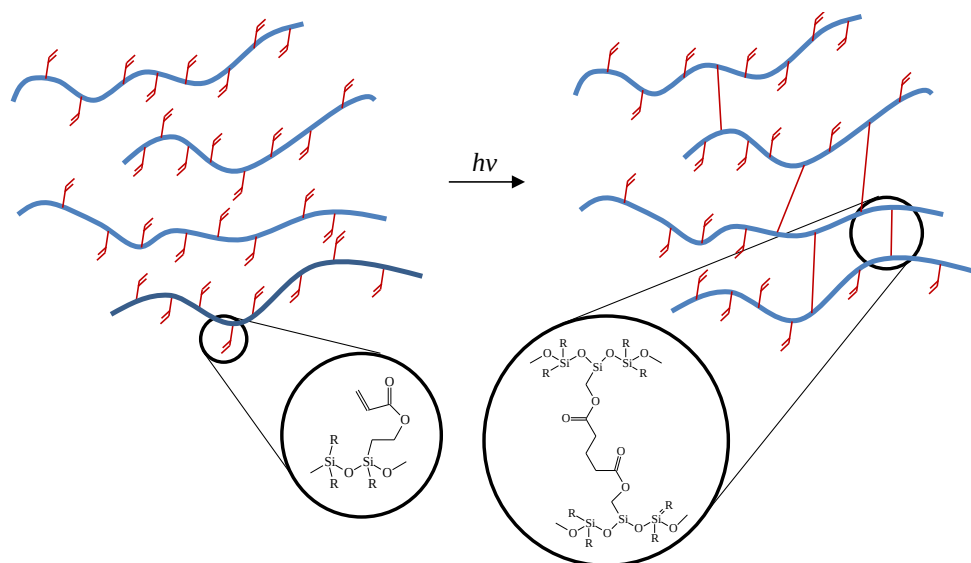


Рис. 12. Схема отверждения акрилатсилоксана под действием ультрафиолетового излучения

Второй (II) подход применялся в работе [43], где использовалась коммерческая метилсилсесквиоксановая смола Silres MK, химическую структуру которой можно представить формулой $[(CH_3)_2SiO]_{0,75}[Si(OH)_2O]_{0,25}$, и кремнийорганический мономер 3-(триметоксисилил)пропилметакрилат, который применялся в качестве модификатора. Процесс проводили путем их гидролитической поликонденсации в течение 12 ч при комнатной температуре в среде смеси инертных растворителей – тетрагидрофурана (ТГФ) и монометилового эфира трипропиленгликоля, в присутствии хлористого водорода в качестве катализатора (рис. 13). Затем из полученного гидролизата отгоняли ТГФ и добавляли фотоиницирующую систему, состоящую из камфороксинона и этил-4-(диметиламино)бензоата в эквимольном соотношении. В результате 3D-печати

методом аддитивного производства керамики на основе литографии (LCM – Lithography-based ceramic manufacturing) из изготовленной ФППК получены трехмерные сложные структуры с разрешением ~ 200 мкм. Пиролизованная керамическая структура обладала плотностью $2,2 \text{ г/см}^3$, прочностью при сжатии $0,686 \pm 0,105$ МПа и керамическим выходом 51,4 %.

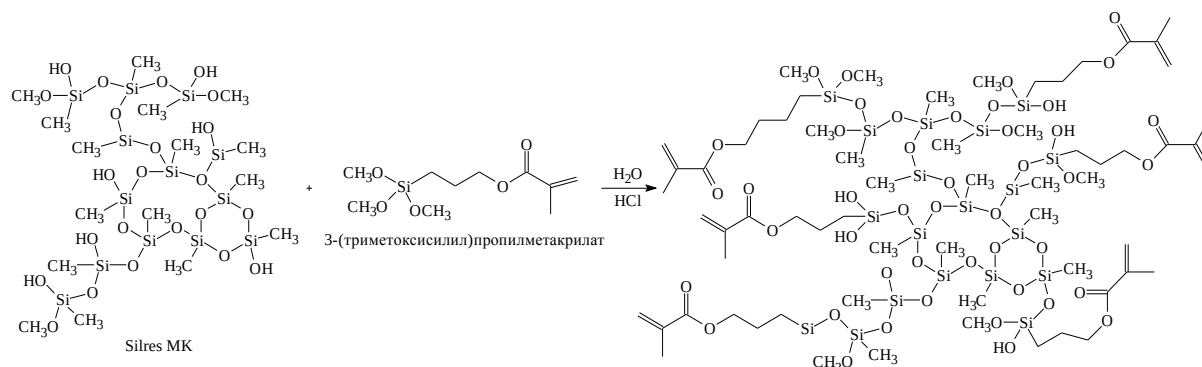


Рис. 13. Схема модификации коммерческого предкерамического полимера Silres MK путем гидролитической поликонденсации с 3-(триметоксисилил)пропилметакрилатом

Совмещение подходов II и V реализовано авторами работы [44], где в качестве предкерамического полимера использовалась жидкая эпоксикремнийорганическая смола SH-023-7. Модификацию предкерамического полимера проводили путем прививки акриловой кислоты к основной цепи в присутствии триэтаноламина в качестве катализатора и ингибитора радикальной полимеризации – монометилового эфира гидрохинона (рис. 14). Затем к полученному фотоотверждаемому предкерамическому полимеру добавляли полигидроксисиланосилоксан К-363В, фотоинициатор ТРО-Л и Судан III, который применяли в качестве ультрафиолетового абсорбера. В результате 3D-печати методом цифровой обработки светом (DLP – Digital light processing) при длине волны 405 нм получены сложные лестничные предкерамические структуры. Пиролиз данных изделий, проведенный при температуре 1000°C в атмосфере азота, позволил получить SiOC-керамику с твердостью 2,11 ГПа и модулем упругости 13,87 ГПа.



Рис. 14. Схема модификации эпоксиполиорганосилоксана акриловой кислотой

Авторы работы [45] использовали подход III, в котором предкерамический полимер, содержащий фоточувствительные функциональные группы, синтезирован путем гидролитической поликонденсации γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана (рис. 15). Поскольку алкоксиланы с водой обладают ограниченной взаимной растворимостью [46, 47], обуславливающей гетерофазность процесса гидролиза, синтез проводили в среде метанола с использованием концентрированной соляной кислоты в качестве катализатора. Для приготовления ФППК в синтезированный полиметакрилоксипропилсилоксан добавляли фотоинициатор 819, термоинициатор – пероксид дикумила и SiC-вискеры, которые использовались в качестве наполнителя. В результате проведенного процесса пиролиза «зеленого» изделия, изготовленного методом DLP при длине волны 405 нм, получена керамика состава $\text{SiO}_{1,45}\text{C}_{3,25}$ и выходом 54,8 % (по массе).

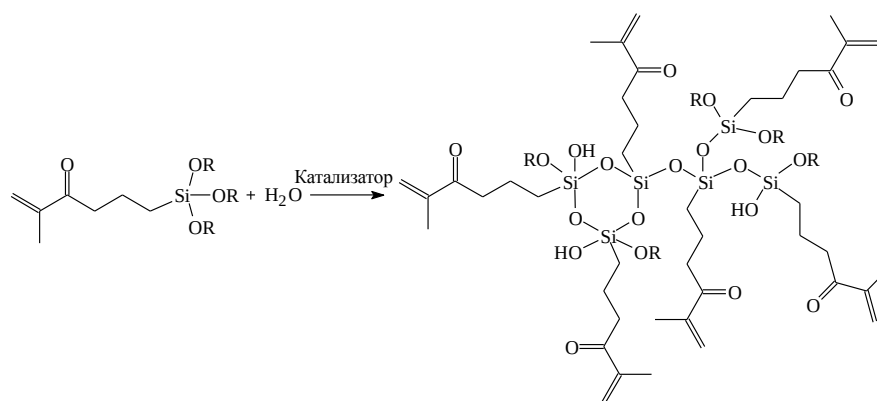


Рис. 15. Синтез фотореактивного полиорганосилоксана путем гидролитической поликонденсации γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана

Четвертый (IV) подход является одним из самых популярных. Так, в работе [48] использовались коммерчески доступные кремнийорганические смолы марок SMP-10 и SMP-877, представляющие собой жидкие аллилгидрополикарбосилан и аллилметилгидрокарбосилан, фотоинициатор TPO-L и в качестве активного разбавителя – акрилатные мономеры BDDA и HDDA. В результате воздействия ультрафиолетового излучения ФППК отверждалась послойно в результате реакций гомофункциональной (взаимодействие акрилатных групп) и гетерофункциональной (взаимодействие аллильной и акрилатных групп) полимеризации (рис. 16). При этом результаты инфракрасной спектроскопии показали, что при фотоотверждении доля реакций гомофункциональной полимеризации преобладает над гетерофункциональной. В результате пиролиза предкерамических 3D-изделий получена SiOC-керамика с керамическим выходом 20–37 %.

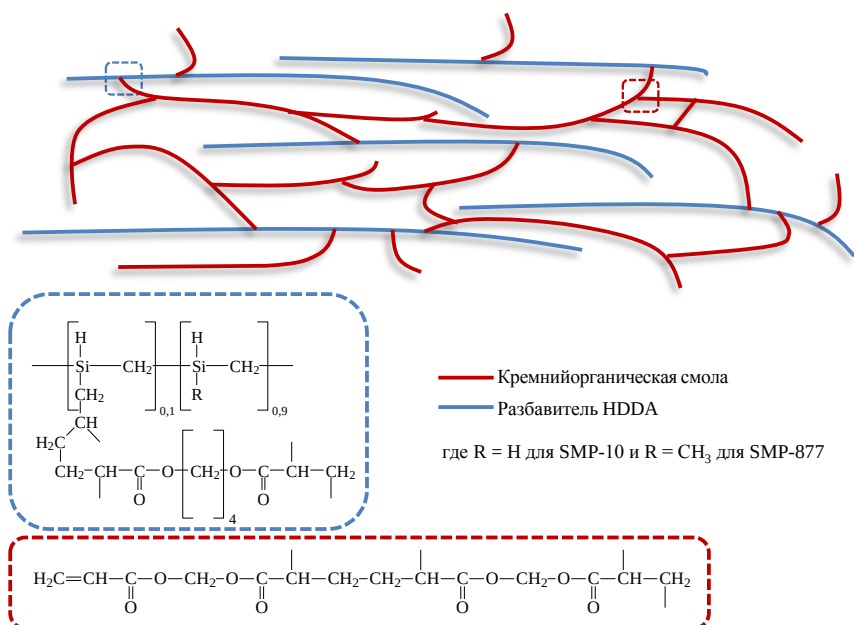


Рис. 16. Структура фотоотвержденного сополимера, полученного в результате взаимодействия смол SMP-10 и SMP-877 с разбавителем HDDA [48]

В работе [49] в качестве предкерамических полимеров использовались жидкие полиметилвинилгидридсилоксан (SPR-212), полиаллилгидридкарбосилан (StarPCSTM SMP-10) и полиметилвинилгидридкарбосилазан (Durazane 1800). Для изготовления ФППК данные предкерамические полимеры смешивались с фотоинициатором BAPO,

светопоглотителем Суданом оранжевым G, ингибитором гидрохиноном и активным разбавителем 1,6-гександитиолом. В результате фотоиницирования происходило отверждение слоя полученных ФППК путем тиол-ен реакций между винильными группами кремнийорганических полимеров и 1,6-гександитиолом (рис. 17). В результате пиролиза предкерамических 3D-деталей при температуре 1100 °С в среде азота получены керамические материалы составов: $\text{SiC}_{1,39}\text{O}_{1,53}\text{S}_{0,01}$ – из полиорганосилоксана SPR-212, $\text{SiC}_{1,22}(\text{O}_{0,78})\text{S}_{0,04}$ – из полиорганокарбосилана SMP10 и $\text{SiC}_{1,02}\text{N}_{0,59}(\text{O}_{1,12})\text{S}_{0,04}$ – из полиорганокарбосилазана Durazane 1800.

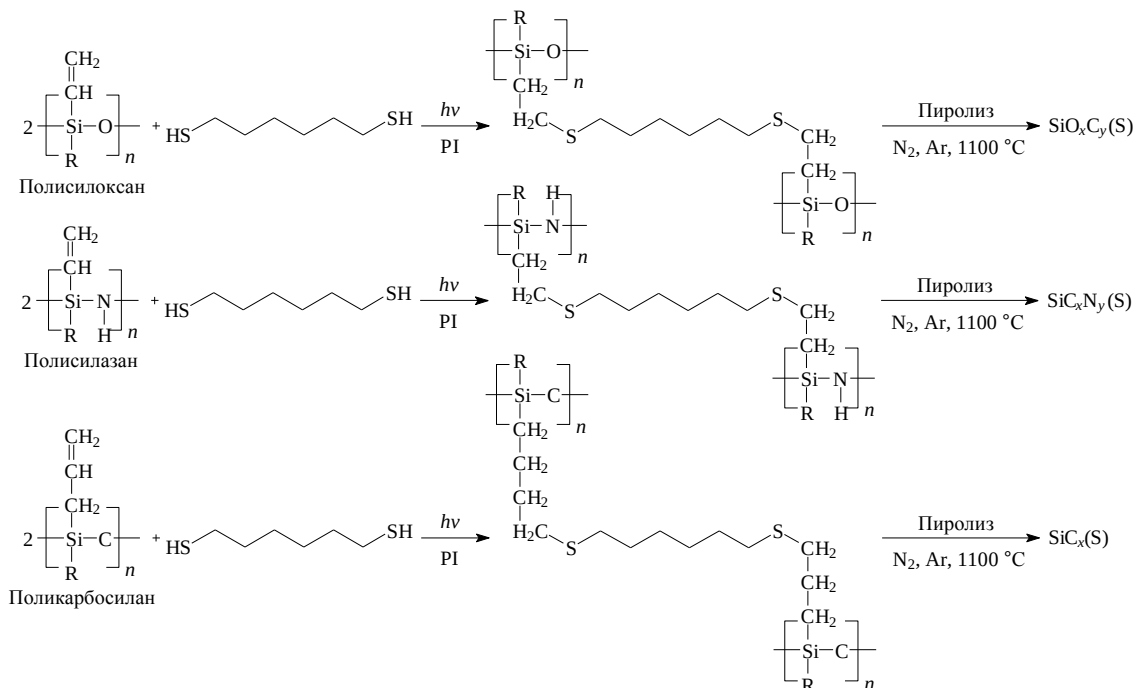


Рис. 17. Схемы фотоиницируемых тиол-ен реакций между винилсодержащими кремнийорганическими предкерамическими полимерами и 1,6-гександитиолом (PI – фотоинициатор)

Авторы работы [32] при получении SiOC -керамики применили V подход. В работе использовалась ФППК, представляющая собой смесь кремнийорганической смолы Silres MK, фотоинициатора TPO и HDDA в качестве активного разбавителя. Фотоотверждение ФППК приводило к образованию полимера, в сшитой структуре которого заключены макромолекулы смолы Silres MK (рис. 18). В ходе пиролиза при температуре 1000 °С получена керамика состава $\text{SiO}_{1,62}\text{C}_{1,58}$ с выходом 29 % (по массе).

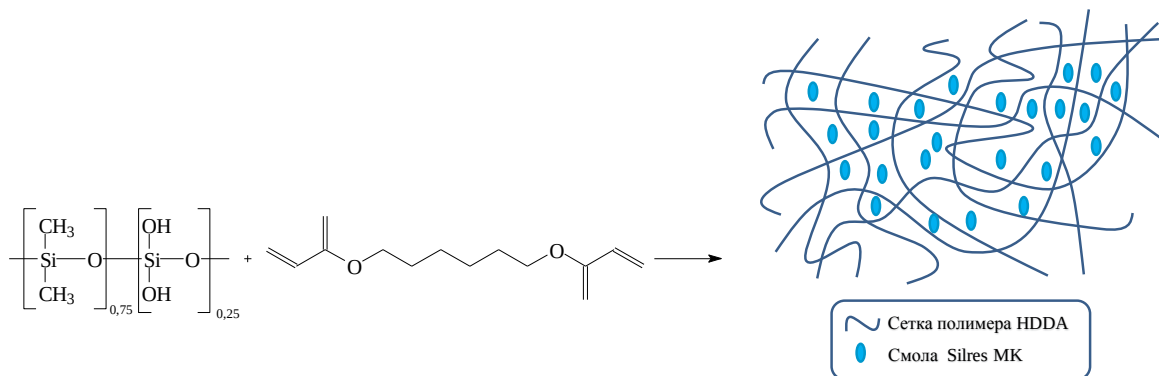


Рис. 18. Схема фотополимеризации ФППК на основе активного разбавителя HDDA и смолы Silres MK

В работе [50] использовалась ФППК, представляющая собой смесь метилфенил-силсесквиоксановой смолы Silres 604, химическую структуру которой можно представить формулой $[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}]_{0,75}[\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]_{0,25}$, инертных растворителей – монометилового эфира трипропиленгликоля и ТГФ, акрилатных активных разбавителей ТМРТА и HDDA, фотоинициатора 819. В результате пиролиза напечатанного «зеленого» изделия при температуре 1000 °С получена керамика состава $\text{SiO}_{1,28}\text{C}_{3,08}$ с выходом 30,7 % (по массе).

Заключения

Фотоотверждаемые полимерные предкерамические композиции представляют собой сложные многокомпонентные по составу системы, которые могут включать предкерамические полимеры, инертные и/или активные разбавители, фотоинициаторы, активные и/или инертные керамические наполнители и другие разнообразные специальные добавки.

Ввод в состав ФППК разбавителей активного характера способствует уменьшению вязкости и улучшению механических свойств сополимера. Различные скорости фотополимеризации функциональных групп и разные длины волн источников ультрафиолетового излучения требуют продуманного подхода при выборе фотоинициирующей системы для достижения требуемой скорости полимеризации. Введение в ФППК наполнителей позволяет широко варьировать пористость, керамическую усадку, выход керамического материала и контролировать фазовый состав образующейся керамики. Основные подходы для изготовления ФППК включают использование предкерамических полимеров и активных разбавителей для достижения высокого керамического выхода и достаточного количества фотоотверждаемых групп для проведения процесса отверждения композиции.

Исходя из вышесказанного, выбор компонентной базы при разработке ФППК зависит от предполагаемого назначения керамического материала, условий его эксплуатации и геометрических форм изделий из него, в зависимости от которых компоненты композиции могут варьироваться в самых широких пределах.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Rosso M. Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties // *Journal of Materials Processing Technology*. 2006. Vol. 175. P. 364–375. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2005.04.038.
3. Bill J., Wakai F., Aldinger F. Precursor-derived ceramics: Synthesis, Structure and High-Temperature Mechanical Properties. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. 313 p.
4. Каблов Е.Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий // *Металлы Евразии*. 2017. № 1. С. 2–6.
5. Каблов Е.Н. Аддитивные технологии – доминанта национальной технологической инициативы // *Интеллект и технологии*. 2015. № 2 (11). С. 52–55.
6. Турченко М.В., Лебедева Ю.Е., Беляченков И.О., Прокофьев В.А. Получение керамических материалов методом стереолитографии // *Труды ВИАМ*. 2023. № 9 (127). С. 79–89. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.04.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-79-89.
7. Lacelle T., Sampson K.L., Sarvestani H.Y. et al. Additive manufacturing of polymer derived ceramics: Materials, methods, and applications // *APL Materials*. 2023. Vol. 11. P. 1–29. DOI: 10.1063/5.0151661.
8. Camargo I.L., Morais M.M., Fortulan C.A., Branciforti M.C. A review on the rheological behavior and formulations of ceramic suspensions for vat photopolymerization // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47. P. 11906–11921. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.01.031.

9. Bae C.J., Ramachandran A., Chung K., Park S. Ceramic stereolithography: Additive manufacturing for 3D complex ceramic structures // *Journal of the Korean Ceramic Society*. 2017. Vol. 54. P. 470–477. DOI: 10.4191/kcers.2017.54.6.12.
10. Rasaki S.A., Xiong D., Xiong S. et al. Photopolymerization-based additive manufacturing of ceramics: A systematic review // *Journal of advanced ceramics*. 2021. Vol. 10. No. 3. P. 442–471. DOI: 10.1007/s40145-021-0468-z.
11. Nowak D., Ortyl J., Kamińska-Borek I. et al. Photopolymerization of hybrid monomers: Part I: Comparison of the performance of selected photoinitiators in cationic and free-radical polymerization of hybrid monomers // *Polymer Testing*. 2017. Vol. 64. P. 313–320. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.10.020.
12. Mucci V., Vallo C. Efficiency of 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone for the photopolymerization of methacrylate monomers in thick sections // *Journal Applied Polymer Science*. 2012. Vol. 123. P. 418–425. DOI: 10.1002/app.34473.
13. Бабкин О.Э. 3D макетирование: технологии, оборудование, материалы. СПб.: Изд-во СПбГУКиТ, 2013. 97 с.
14. Сарычев И.А., Бутузов А.В., Серкова Е.А., Долгова Е.В. Фотоотверждаемые акрилатные композиции (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2022. № 9 (115). С. 68–82. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.04.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-68-82.
15. Green W.A. *Industrial Photoinitiators: A Technical Guide*. Boca Raton: CRC Press, 2010. 302 p.
16. Rapid Prototyping Resin Compositions: pat. 8293810 US; appl. 29.08.05; publ. 23.10.12.
17. Photopolymerizable Compositions Containing an Alkylbisacylphosphine Oxide: pat. 5472992 US; appl. 28.04.94; publ. 05.12.95.
18. Wloka T., Gottschaldt M., Schubert U.S. From light to structure: Photo initiators for radical two-photon polymerization // *Chemistry – A European Journal*. 2022. No. 28. P. 1–54. DOI: 10.1002/chem.202104191.
19. Boddapati A., Rahane S.B., Slopek R.P. et al. Gel Time Prediction of Multifunctional Acrylates Using a Kinetics Model // *Polymer*. 2011. No. 52. P. 866–873. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.12.024.
20. Wayner D.D.M., Clark K.B., Rauk A. et al. C-H Bond Dissociation Energies of Alkyl Amines: Radical Structures and Stabilization Energies // *Journal of the American Chemical Society*. 1997. No. 119. P. 8925–8932. DOI: 10.1021/ja971365v.
21. Crivello J.V. The Discovery and Development of Onium Salt Cationic Photoinitiators // *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 1999. No. 37. P. 4241–4254. DOI: 10.1002/(sici)1099-0518(19991201)37:233.0.co;2-r.
22. Fouassier J.-P., Lalevee J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag and Co. KGaA, 2012. 490 p.
23. Леньшина Н.А., Шурыгина М.П., Чесноков С.А. Реакция фотовосстановления карбонилсодержащих соединений в синтезе и модификации полимеров // *Высокомолекулярные соединения. Сер.: Б*. 2021. Т. 63. № 6. С. 383–418. DOI: 10.31857/S2308113921060139.
24. Yagci Y. Wavelength flexibility in photoinitiated cationic polymerization // *Macromolecular Symposia*. 2004. Vol. 215. No. 1. P. 267–280. DOI: 10.1002/masy.200451121.
25. Ligon S.C., Liska R., Stampfl J. et al. Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing // *Chemical Reviews*. 2017. Vol. 117. P. 10212–10290. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00074.
26. Bagheri A., Jin J. Photopolymerization in 3D Printing // *ACS Applied Polymer Materials*. 2019. Vol. 1. P. 593–611. DOI: 10.1021/acsapm.8b00165.
27. Жиганшина Э.Р., Арсеньев М.В., Чесноков С.А. Двухфотонная стереолитография – оптическая нанолитография // *Высокомолекулярные соединения. Сер.: Б*. 2023. Т. 65. № 3. С. 163–188. DOI: 10.31857/S2308113923700468.
28. Brigo L.L., Schmidt J.E.M., Gandin A. et al. 3D Nanofabrication of SiOC Ceramic Structures // *Advanced Science*. 2018. No. 5. P. 1–8. DOI: 10.1002/advs.201800937.
29. Bauer J., Crook C., Izard A.G. et al. Additive manufacturing of ductile, ultrastrong polymer-derived nanoceramics // *Matter*. 2019. Vol. 1 (6). P. 1547–1556. DOI: 10.1016/j.matt.2019.09.009.
30. Barroso G., Li Q., Bordia R.K., Motz G. Polymeric and ceramic silicon-based coatings – A review // *Journal of Materials Chemistry*. 2019. Vol. 7 (5). P. 1936–1963. DOI: 10.1039/C8TA09054H.

31. Al-Ajrash S.M.N., Browning C., Eckerle R., Cao L. Initial development of preceramic polymer formulations for additive manufacturing // *Materials Advances*. 2021. No. 2. P. 1083–1089. DOI: 10.1039/d0ma00742k.
32. Dory H., Miele P., Salameh C. UV-curable inorganic precursorsenable direct 3D printing of SiOC ceramics // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2023. No. 20. P. 141–152. DOI: 10.1111/ijac.14173.
33. Ligon-Auer S.C., Schwentenwein M., Gorsche C. et al. Toughening of Photo-Curable Polymer Networks: A Review // *Polymer Chemistry*. 2016. No. 7. P. 257–286. DOI: 10.1039/C5PY01631B.
34. Husar B., Ligon S.C., Wutzel H. et al. The Formulator's Guide to Anti-Oxygen Inhibition Additives // *Progress Organic Coatings*. 2014. No. 77. P. 1789–1798. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.06.005.
35. Wang X., Schmidt F., Hanaor D. et al. Additive manufacturing of ceramics from preceramic polymers: A versatile stereolithographic approach assisted by thiol-ene click chemistry // *Additive Manufacturing*. 2019. Vol. 27. P. 80–90. DOI: 10.1016/j.addma.2019.02.012.
36. Dufaud O., Marchal P., Corbel S. Rheological properties of PZT suspensions for stereolithography // *Journal of the European Ceramic Society*. 2002. Vol. 22. P. 2081–2092. DOI: 10.1016/S0955-2219(02)00036-5.
37. Zhang J., Wei L., Meng X. et al. Digital light processing stereolithography three-dimensional printing of yttria-stabilized zirconia // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46. P. 8745–8753. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.12.113.
38. Шестаков А.М. Керамика на основе кремнийорганических полимеров-прекурсоров: способы получения и свойства (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 11 (93). С. 76–92. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.04.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-76-92.
39. Wang D., Klein J., Mejia E. Catalytic systems for the cross-linking of organosilicon polymers // *Chemistry – An Asian Journal*. 2017. Vol. 12 (11). P. 1180–1197. DOI: 10.1002/asia.201700304.
40. Бутузов А.В., Семина А.В. Предкерамические полимеры для производства керамических изделий путем фотополимеризации в ванне. Часть 1. Способы получения и свойства // *Труды ВИАМ*. 2025. № 3 (145). С. 70–88. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.04.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-3-70-88.
41. Schmidt J., Colombo P. Digital light processing of ceramic components from polysiloxanes // *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. Vol. 38. P. 57–66. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.07.033.
42. Brigo L.L., Schmidt J.E.M., Gandin A. et al. 3D Nanofabrication of SiOC Ceramic Structures // *Advanced Science*. 2018. No. 5. P. 1–8. DOI: 10.1002/advs.201800937.
43. Zanchetta E., Cattaldo M., Franchin G. et al. Stereolithography of SiOC ceramic microcomponents // *Advanced Materials*. 2016. Vol. 28. P. 370–376. DOI: 10.1002/adma.201503470.
44. He C., Ma C., Li X. et al. Polymer-derived SiOC ceramic lattice with thick struts prepared by digital light processing // *Additive Manufacturing*. 2020. Vol. 35. P. 1–8. DOI: 10.1016/j.addma.2020.101366.
45. Yang J., Yu R., Li X. et al. Silicon carbide whiskers reinforced SiOC ceramics through digital light processing 3D printing technology // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47. P. 18314–18322. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.03.152.
46. Тарасова Е.М., Бутузов А.В., Черкасова А.А., Иванов П.В. Изучение химической сборки макромолекул в поликонденсации дифункциональных диметилсиланов // *Тонкие химические технологии*. 2016. Т. 11. № 1. С. 59–66. DOI: 10.32362/2410-6593-2016-11-1-59-66.
47. Шитов Р.О., Бутузов А.В. Промышленные кремнийорганические смолы (обзор). Часть 1 // *Труды ВИАМ*. 2023. № 2 (120). С. 3–19. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.04.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-3-19.
48. Hazan Y., Penner D. SiC and SiOC ceramic articles produced by stereolithography of acrylate modified polycarbosilane systems // *Journal of the European Ceramic Society*. 2017. Vol. 37. P. 5205–5212. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.021.
49. Wang X., Schmidt F., Hanaor D. et al. Additive manufacturing of ceramics from preceramic polymers: A versatile stereolithographic approach assisted by thiol-ene click chemistry // *Additive Manufacturing*. 2019. Vol. 27. P. 80–90. DOI: 10.1016/j.addma.2019.02.012.

50. Li Z., Chen Z., Liu J. et al. Additive manufacturing of lightweight and high-strength polymer-derived SiOC ceramics // *Virtual and Physical Prototyping*. 2020. Vol. 15. No. 2. P. 1–15. DOI: 10.1080/17452759.2019.1710919.

References

- Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
- Rosso M. Ceramic and metal matrix composites: Koutes and properties. *Journal of Materials Processing Technology*, 2006, vol. 175, pp. 364–375. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2005.04.038.
- Bill J., Wakai F., Aldinger F. *Precursor-derived ceramics: Synthesis, Structure and High-Temperature Mechanical Properties*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008, 313 p.
- Kablov E.N. The Present and Future of Additive Technologies. *Metally Evrazii*, 2017, no. 1, pp. 2–6.
- Kablov E.N. Additive Technologies – the Dominant Focus of the National Technological Initiative. *Intellekt i tekhnologii*, 2015, no. 2 (11), pp. 52–55.
- Turchenko M.V., Lebedeva Yu.E., Belyachenkov I.O., Prokofiev V.A. Obtaining of ceramic materials by stereolithography method. *Trudy VIAM*, 2023, no. 9 (127), pp. 79–89. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 04, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-79-89.
- Lacelle T., Sampson K.L., Sarvestani H.Y. et al. Additive manufacturing of polymer derived ceramics: Materials, methods, and applications. *APL Materials*, 2023, vol. 11, pp. 1–29. DOI: 10.1063/5.0151661.
- Camargo I.L., Morais M.M., Fortulan C.A., Branciforti M.C. A review on the rheological behavior and formulations of ceramic suspensions for vat photopolymerization. *Ceramics International*, 2021, vol. 47, pp. 11906–11921. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.01.031.
- Bae C.J., Ramachandran A., Chung K., Park S. Ceramic stereolithography: Additive manufacturing for 3D complex ceramic structures. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 2017, vol. 54, pp. 470–477. DOI: 10.4191/kcers.2017.54.6.12.
- Rasaki S.A., Xiong D., Xiong S. et al. Photopolymerization-based additive manufacturing of ceramics: A systematic review. *Journal of advanced ceramics*, 2021, vol. 10, no. 3, pp. 442–471. DOI: 10.1007/s40145-021-0468-z.
- Nowak D., Ortyl J., Kamińska-Borek I. et al. Photopolymerization of hybrid monomers: Part I: Comparison of the performance of selected photoinitiators in cationic and free-radical polymerization of hybrid monomers. *Polymer Testing*, 2017, vol. 64, pp. 313–320. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.10.020.
- Mucci V., Vallo C. Efficiency of 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone for the photopolymerization of methacrylate monomers in thick sections. *Journal Applied Polymer Science*, 2012, vol. 123, pp. 418–425. DOI: 10.1002/app.34473.
- Babkin O.E. *3D modeling: technologies, equipment, materials*. St. Petersburg: Publ. House of St. Petersburg State Univ. of Cinematography and Television, 2013, 97 p.
- Sarychev I.A., Butuzov A.V., Serkova E.A., Dolgova E.V. Photocurable acrylate compositions (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 9 (115), pp. 68–82. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 04, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-68-82.
- Green W.A. *Industrial Photoinitiators: A Technical Guide*. Boca Raton: CRC Press, 2010, 302 p.
- Rapid Prototyping Resin Compositions*: pat. 8293810 US; appl. 29.08.05; publ. 23.10.12.
- Photopolymerizable Compositions Containing an Alkylbisacylphosphine Oxide*: pat. 5472992 US; appl. 28.04.94; publ. 05.12.95.
- Wloka T., Gottschaldt M., Schubert U.S. From light to structure: Photo initiators for radical two-photon polymerization. *Chemistry – A European Journal*, 2022, no. 28, pp. 1–54. DOI: 10.1002/chem.202104191.
- Boddapati A., Rahane S.B., Slopek R.P. et al. Gel Time Prediction of Multifunctional Acrylates Using a Kinetics Model. *Polymer*, 2011, no. 52, pp. 866–873. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.12.024.

20. Wayner D.D.M., Clark K.B., Rauk A. et al. C-H Bond Dissociation Energies of Alkyl Amines: Radical Structures and Stabilization Energies. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, no. 119, pp. 8925–8932. DOI: 10.1021/ja971365v.
21. Crivello J.V. The Discovery and Development of Onium Salt Cationic Photoinitiators. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, 1999, no. 37, pp. 4241–4254. DOI: 10.1002/(sici)1099-0518(19991201)37:233.0.co;2-r.
22. Fouassier J.-P., Lalevee J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag and Co. KGaA, 2012, 490 p.
23. Lenshina N.A., Shurygina M.P., Chesnokov S.A. Photoreduction reaction of carbonyl-containing compounds in the synthesis and modification of polymers. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser.: B*, 2021, vol. 63, no. 6, pp. 383–418. DOI: 10.31857/S2308113921060139.
24. Yagci Y. Wavelength flexibility in photoinitiated cationic polymerization. *Macromolecular Symposia*, 2004, vol. 215, no. 1, pp. 267–280. DOI: 10.1002/masy.200451121.
25. Ligon S.C., Liska R., Stampfl J. et al. Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing. *Chemical Reviews*, 2017, vol. 117, pp. 10212–10290. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00074.
26. Bagheri A., Jin J. Photopolymerization in 3D Printing. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, vol. 1, pp. 593–611. DOI: 10.1021/acsapm.8b00165.
27. Zhiganshina E.R., Arsenyev M.V., Chesnokov S.A. Two-photon stereolithography – optical nanolithography. *Vysokomolekulyarne soedineniya. Ser.: B*, 2023, vol. 65, no. 3, pp. 163–188. DOI: 10.31857/S2308113923700468.
28. Brigo L.L., Schmidt J.E.M., Gandin A. et al. 3D Nanofabrication of SiOC Ceramic Structures. *Advanced Science*, 2018, no. 5, pp. 1–8. DOI: 10.1002/advs.201800937.
29. Bauer J., Crook C., Izard A.G. et al. Additive manufacturing of ductile, ultrastrong polymer-derived nanoceramics. *Matter*, 2019, vol. 1 (6), pp. 1547–1556. DOI: 10.1016/j.matt.2019.09.009.
30. Barroso G., Li Q., Bordia R.K., Motz G. Polymeric and ceramic silicon-based coatings – A review. *Journal of Materials Chemistry*, 2019, vol. 7 (5), pp. 1936–1963. DOI: 10.1039/C8TA09054H.
31. Al-Ajrash S.M.N., Browning C., Eckerle R., Cao L. Initial development of preceramic polymer formulations for additive manufacturing. *Materials Advances*, 2021, no. 2, pp. 1083–1089. DOI: 10.1039/d0ma00742k.
32. Dory H., Miele P., Salameh C. UV-curable inorganic precursorsenable direct 3D printing of SiOC ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2023, no. 20, pp. 141–152. DOI: 10.1111/ijac.14173.
33. Ligon-Auer S.C., Schwentenwein M., Gorsche C. et al. Toughening of Photo-Curable Polymer Networks: A Review. *Polymer Chemistry*, 2016, no. 7, pp. 257–286. DOI: 10.1039/C5PY01631B.
34. Husar B., Ligon S.C., Wutzel H. et al. The Formulator's Guide to Anti-Oxygen Inhibition Additives. *Progress Organic Coatings*, 2014, no. 77, pp. 1789–1798. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.06.005.
35. Wang X., Schmidt F., Hanaor D. et al. Additive manufacturing of ceramics from preceramic polymers: A versatile stereolithographic approach assisted by thiol-ene click chemistry. *Additive Manufacturing*, 2019, vol. 27, pp. 80–90. DOI: 10.1016/j.addma.2019.02.012.
36. Dufaud O., Marchal P., Corbel S. Rheological properties of PZT suspensions for stereolithography. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, vol. 22, pp. 2081–2092. DOI: 10.1016/S0955-2219(02)00036-5.
37. Zhang J., Wei L., Meng X. et al. Digital light processing stereolithography three-dimensional printing of yttria-stabilized zirconia. *Ceramics International*, 2020, vol. 46, pp. 8745–8753. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.12.113.
38. Shestakov A.M. Ceramics based on organosilicon polymers-precursors: methods of preparation and properties (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 11 (93), pp. 76–92. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 04, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-76-92.
39. Wang D., Klein J., Mejia E. Catalytic systems for the cross-linking of organosilicon polymers. *Chemistry – An Asian Journal*, 2017, vol. 12 (11), pp. 1180–1197. DOI: 10.1002/asia.201700304.

40. Butuzov A.V., Semina A.V. Preceramic polymers for the production of ceramic products by vat photopolymerization. Part 1. Methods of production and properties. *Trudy VIAM*, 2025, no. 3 (145), pp. 70–88. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 04, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-3-70-88.
41. Schmidt J., Colombo P. Digital light processing of ceramic components from polysiloxanes. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, vol. 38, pp. 57–66. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.07.033.
42. Brigo L.L., Schmidt J.E.M., Gandin A. et al. 3D Nanofabrication of SiOC Ceramic Structures. *Advanced Science*, 2018, no. 5, pp. 1–8. DOI: 10.1002/advs.201800937.
43. Zanchetta E., Cattaldo M., Franchin G. et al. Stereolithography of SiOC ceramic microcomponents. *Advanced Materials*, 2016, vol. 28, pp. 370–376. DOI: 10.1002/adma.201503470.
44. He C., Ma C., Li X. et al. Polymer-derived SiOC ceramic lattice with thick struts prepared by digital light processing. *Additive Manufacturing*, 2020, vol. 35, pp. 1–8. DOI: 10.1016/j.addma.2020.101366.
45. Yang J., Yu R., Li X. et al. Silicon carbide whiskers reinforced SiOC ceramics through digital light processing 3D printing technology. *Ceramics International*, 2021, vol. 47, pp. 18314–18322. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.03.152.
46. Tarasova E.M., Butuzov A.V., Cherkasova A.A., Ivanov P.V. Study of chemical assembly of macromolecules in polycondensation of difunctional dimethylsilanes. *Tonkie khimicheskie tekhnologii*, 2016, vol. 11, no. 1, pp. 59–66. DOI: 10.32362/2410-6593-2016-11-1-59-66.
47. Shitov R.O., Butuzov A.V. Commercial silicone resin (review). Part 1. *Trudy VIAM*, 2023, no. 2 (120), pp. 3–19. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 04, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-3-19.
48. Hazan Y., Penner D. SiC and SiOC ceramic articles produced by stereolithography of acrylate modified polycarbosilane systems. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, vol. 37, pp. 5205–5212. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.021.
49. Wang X., Schmidt F., Hanaor D. et al. Additive manufacturing of ceramics from preceramic polymers: A versatile stereolithographic approach assisted by thiol-ene click chemistry. *Additive Manufacturing*, 2019, vol. 27, pp. 80–90. DOI: 10.1016/j.addma.2019.02.012.
50. Li Z., Chen Z., Liu J. et al. Additive manufacturing of lightweight and high-strength polymer-derived SiOC ceramics. *Virtual and Physical Prototyping*, 2020, vol. 15, no. 2, pp. 1–15. DOI: 10.1080/17452759.2019.1710919.

Информация об авторах

Бутузов Александр Владимирович, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Alexander V. Butuzov, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 22.05.2025; одобрена и принята к публикации после рецензирования 24.06.2025.
The article was submitted 22.05.2025; approved and accepted for publication after reviewing 24.06.2025.