

Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
Synthesis and processing of polymers and polymeric composites

УДК 66.085.3+547.599.6

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-137-145>

EDN JYMQMK



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

***N*-[(1*RS*)-камфан-2-илиден]анилин — новый эффективный жидкий УФ-абсорбер для 3D-печати в условиях фотохимического инициирования**

Н.В. Сидоренко¹✉, М.А. Ваниев¹, Ю.М. Мкртчян¹, Н.А. Салыкин², А.А. Вернигора¹, И.А. Новаков¹

¹ Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, 400005 Россия

² ООО «СИБУР-Инновации», ПАО «СИБУР Холдинг», Томск, 634058 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: nvsidorenko@vstu.ru

Аннотация

Цели. Оценка эффективности применения *N*-[(1*RS*)-камфан-2-илиден]анилина в качестве ультрафиолетового (УФ) абсорбера при 3D-печати методом цифровой обработки света (digital light processing, DLP).

Методы. Параметры процесса полимеризации определялись на дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC 204 F1 Phoenix с приставкой УФ-облучения OmniCure S2000 (светофильтр 400–500 нм). Образцы печатали на 3D-принтере Minicube ULTRA со светодиодным источником излучения 405 нм. Линейную точность при печати оценивали по ГОСТ Р 59586-2021 (ISO 52902:2019). Прочностные характеристики определяли с использованием универсальной испытательной машины Zwick/Roell Zwicki Z5.0, деформационную теплостойкость — на приборе Gotech HDT-HV-2000-3.

Результаты. Значения степени превращения двойных связей, определенные по результатам дифференциальной сканирующей калориметрии для фотополимеризующейся композиции (ФПК), содержащей анилы камфоры, практически совпадают с таковыми для композиции без УФ-абсорбера. Высокое содержание гель-фракции в образцах свидетельствует о получении густосетчатых полимеров. Уровень достигаемых физико-механических свойств, определяемых показателями при растяжении и изгибе, практически не зависит от типа рассматриваемых УФ-абсорберов. Значения прочности при растяжении близки к характеристикам материалов на основе олигокарбонатметакрилата ОКМ-2, получаемым в условиях радиационной полимеризации. Отклонение от линейных размеров для материалов, содержащих анилы камфоры, меньше, чем при отсутствии в составе ФПК УФ-абсорбера или при использовании в качестве такового производного триазола.

Выводы. Подтверждена эффективность применения анилов камфоры в составе ФПК в качестве УФ-абсорбера. При высокой линейной точности печати реализуемо получение густосетчатых полимеров с высоким уровнем физико-механических характеристик и деформационной теплостойкости.

Ключевые слова

УФ-абсорбер, анилы камфоры, 3D-печать, дифференциальная сканирующая калориметрия, олигокарбонатметакрилат

Поступила: 21.10.2024

Доработана: 10.12.2024

Принята в печать: 20.02.2025

Для цитирования

Сидоренко Н.В., Ваниев М.А., Мкртчян Ю.М., Салыкин Н.А., Вернигора А.А., Новаков И.А. *N*-[(1*RS*)-камфан-2-илиден]анилин — новый эффективный жидкий УФ-абсорбер для 3D-печати в условиях фотохимического инициирования. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(2):137–145. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-137-145>

RESEARCH ARTICLE

N-[(1*RS*)-camphane-2-ylidene]aniline: A novel efficient liquid UV absorber for 3D printing

Nina V. Sidorenko^{1,✉}, Marat A. Vaniev¹, Iurii M. Mkrtchyan¹, Nikita A. Salykin², Andrey A. Vernigora¹, Ivan A. Novakov¹

¹ Volgograd State Technical University, Volgograd, 400005 Russia

² SIBUR-Innovations, SIBUR Holding, Tomsk, 634058 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: nvsidorenko@vstu.ru

Abstract

Objectives. To investigate the effectiveness of *N*-[(1*RS*)-camphanyl-2-ylidene]aniline as an ultraviolet (UV) absorber in 3D printing using digital light processing.

Methods. Polymerization process parameters were determined using a Netzsch DSC 204 F1 Phoenix differential scanning calorimeter equipped with an OmniCure S2000 UV irradiation attachment (400–500 nm filter). Samples were printed on a Minicube ULTRA 3D printer using a 405-nm LED light source. Dimensional accuracy during printing was evaluated according to ISO 52902:2019. Mechanical properties were determined using a Zwick/Roell Zwicki Z5.0 universal testing machine, while heat deflection temperature was measured on a Gotech HDT-HV-2000-3 device.

Results. The conversion degree of double bonds determined from differential scanning calorimetry results for a photopolymerizable composition containing camphor anil are almost identical to that for the composition without a UV absorber. The high gel fraction content in the samples indicates the formation of cross-linked polymers. The level of physical and mechanical properties, as determined in tensile and flexural parameters, is largely unaffected by the use of the type of UV absorbers considered. Tensile strength values are comparable to those of oligocarbonate methacrylate OCM-2-based materials produced under radiation polymerization conditions. Dimensional deviation for materials containing camphor anils is smaller than for compositions without a UV absorber or for compositions using a triazole derivative as an absorber.

Conclusions. The effectiveness of camphor anils as UV absorbers in the photopolymerizable composition is confirmed. With high dimensional accuracy in printing, it is possible to produce densely cross-linked polymers offering desirable physicochemical properties and heat deflection temperatures.

Keywords

UV absorber, camphor anils, 3D printing, differential scanning calorimetry, oligocarbonate methacrylate

Submitted: 21.10.2024

Revised: 10.12.2024

Accepted: 20.02.2025

For citation

Sidorenko N.V., Vaniev M.A., Mkrtchyan Iu.M., Salykin N.A., Vernigora A.A., Novakov I.A. *N*-[(1*RS*)-camphane-2-ylidene]aniline: A novel efficient liquid UV absorber for 3D printing. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(2):137–145. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-137-145>

ВВЕДЕНИЕ

Получившие широкое распространение современные технологии 3D-печати, основывающиеся на применении олигомерных композиций, реакционноспособных в условиях фотоинициированной полимеризации (VAT Photopolymerization) [1–4], предполагают использование компонента, либо комбинации компонентов, выполняющих роль ограничителя толщины слоя полимера при послойном наращивании изделия под действием УФ-облучения. В качестве таких компонентов применяют красители и пигменты [5–8], в том числе изначально предназначенные для производства печатных

плат [9, 10]. Кроме того, следует отметить ультрафиолетовые (УФ) абсорберы, традиционные для лакокрасочных материалов и термопластов [1, 11, 12]. Поиск новых эффективных УФ-абсорберов для использования в технологии печати методом цифровой обработки света (digital light processing, DPL) является актуальной задачей, поскольку распространенные в настоящее время компоненты не лишены недостатков. В частности, красители могут мигрировать в полимерные оптически прозрачные элементы принтеров, контактирующие с фотополимеризующимися композициями (ФПК), а пигменты склонны к седиментационному оседанию при длительной печати. Промышленные УФ-абсорберы, как

правило, представляют собой порошки различной дисперсности и ограниченно растворимы в многокомпонентных олигомерных композициях.

Ранее на основе камфана и анилина были синтезированы соединения, химическая структура которых давала основание предположить их потенциальную применимость в качестве УФ-абсорберов для 3D-печати [13]. Вместе с тем, в научно-технической литературе отсутствует информация такого рода, что предопределило цель настоящей работы, которая заключалась в комплексной оценке эффективности применения одного из представителей жидких анилов камфоры (N-[(1RS)-камфан-2-илиден]анилина) в качестве УФ-абсорбера в рецептурах ФПК.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Модельная ФПК состояла из олигокарбонатметакрилата ОКМ-2 (бис-(метакрилоксиэтиленкарбонат)-диэтиленгликоля, ООО «Поликетон», Россия), фотоинициатора bis-acylphosphine oxide (ВАРО) (фенилбис(2,4,6-триметилбензоил)-фосфиноксид, Omnirad 819, IGM Resins, Нидерланды), в качестве сравнительного образца УФ-абсорбера использовали производное триазола (далее триазол) (2-(2-гидрокси-5-метилфенил)бензотриазол, Tokyo Chemical Industry Co., Япония). Для определения теоретического теплового эффекта термическую полимеризацию инициировали очищенным перекристаллизацией пероксидом бензоила (ООО «Вектон», Россия). Растворителем при УФ-спектроскопии служил циклогексан марки х.ч. (ООО «Вектон», Россия). Экспериментально определенные концентрации ВАРО и УФ-абсорберов, позволяющие осуществлять 3D-печать при одинаковых настройках принтера, составили 1.0 и 0.5% от массы олигомера соответственно.

ФПК получали смешением ингредиентов, смеси выдерживали при температуре 50°C в течение 1–3 ч до формирования гомогенных растворов. Характеристические параметры процесса полимеризации полученных ФПК определялись в соответствии с ГОСТ Р 56755-2015¹ (ISO 11357-5) на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия)

с компрессорной системой охлаждения и приставкой УФ-облучения OmniCure S2000, оснащенной светофильтром, пропускающим в области 400–500 нм; при мощности облучения 1 Вт/см² в стандартных алюминиевых тиглях. Суммарный поток инертного газа (аргона) составлял 90 мл/мин.

Теоретический тепловой эффект полимеризации, значение которого использовалось для расчета степени превращения, определяли с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в динамическом режиме (режиме сканирования по температуре), нагревая навеску олигомера ОКМ-2, содержащего растворенный пероксид бензоила (0.5%), до 170°C при скорости 5°C/мин. Среднее из 5 измерений составило 271.7 Дж/г, что достаточно хорошо согласуется с расчетными данными (271.0 Дж/г) на базе известных для метакрилатов тепловых эффектов [14]. Тепловые эффекты фотополимеризации определяли, выполняя два измерения, эквивалентные по условиям засветки образца, и вычитая затем второе измерение из первого. Аналогичный метод расчета использовался в [15].

Все образцы печатали на 3D-принтере MiniCube ULTRA (ООО «Миникуб», Россия) оснащенном светодиодным источником излучения 405 нм. Подготовка и слайсинг заданий для печати осуществлялась в специализированном программном обеспечении MiniCube Studio. Заданная толщина слоя составляла 0.03 мм, количество слоев с учетом поддержек 2375. Образцы после печати отмывали изопропанолом, удаляли поддержки механическим путем, затем сушили при комнатной температуре в течение 30 мин. Дополимеризацию осуществляли при 60°C в течение 60 мин с каждой стороны на установке FormCure (Formlabs, США), снабженной светодиодами с длиной волны излучения 405 нм. УФ-спектры снимали на приборе UV-2600 (Shimadzu, Япония) в стандартных кварцевых кюветках с длиной оптического пути 10 мм.

Интенсивность светодиодного источника 3D-принтера на дне стандартного контейнера измеряли с помощью УФ-радиометра UVpad E (Opsytec Dr. Gröbel, Германия).

Линейную точность при печати оценивали по ГОСТ Р 59586-2021² (ISO 52902:2019).

¹ ГОСТ Р 56755-2015. Национальный стандарт Российской Федерации. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 5. Определение характеристических температур и времени по кривым реакции, определение энтальпии и степени превращения. М.: Стандартинформ; 2016 г. [GOST R 56755-2015. National Standard of the Russian Federation. Plastics. Differential scanning calorimetry (DSC). Part 5. Determination of characteristic reaction-curve temperatures and times, enthalpy of reaction and degree of conversion. Moscow: Standartinform; 2016 (in Russ.).]

² ГОСТ Р 59586-2021. Национальный стандарт Российской Федерации. Аддитивные технологии. Образцы для испытаний. Оценка геометрических способностей систем аддитивного производства. М.: Российский институт стандартизации; 2022 г. [GOST R 59586-2021. National Standard of the Russian Federation. Additive technologies. Test artifacts. Geometric capability assessment of additive manufacturing systems. Moscow: Russian Institute of Standardization; 2016 (in Russ.).]

Для определения количества гель-фракции проводили экстракцию кипящим толуолом в течение 24 ч с использованием аппарата Сокслета.

Прочностные характеристики образцов определяли с использованием универсальной испытательной машины Zwick Z5.0 (Zwick/Roell, Германия) в соответствии с ГОСТ 34370-2017³ (ISO 527-1:2012): образца типа 4 (ГОСТ 11262-2017⁴ (ISO 527-2:2012)) при скорости 100 мм/мин; образца типа брусок 80 × 10 × 4 мм (ГОСТ 4648-2014⁵ (ISO 178:2010)) — при скорости 2 мм/мин.

Определение деформационной теплостойкости (heat deflection temperature, HDT) проводили в соответствии с ГОСТ 12021-2017⁶ (ISO 75-2:2013) на приборе Gotech HDT-HV-2000-3 (Gotech Inc., Китай), образец — брусок 80 × 10 × 4 мм, скорость нагрева 2°C/мин, изгибающее напряжение 0.45 и 1.8 МПа.

Твердость по Шору Д измеряли в соответствии с ГОСТ 24621-2015⁷ (ISO 868:2003) портативным твердомером TH210 (Time Group Inc., Китай).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [16] нами методом визуального сравнения детализации была показана возможность использования анилов камфоры в качестве УФ-абсорберов для 3D-печати. Необходимым представлялось численно оценить не только детализацию при печати, но и комплекс свойств получаемых материалов. Мотивацией для выбора в качестве базового олигомера ОКМ-2 послужила возможность 3D-печати образцов без дополнительных компонентов, таких, как модификаторы адгезии или смачивания. Подробная информация, включающая сведения о синтезе, свойствах ОКМ-2 и физико-механических характеристиках полимеров на его основе, приведена, например, в [17, 18].

Методом ДСК были получены наборы значений суммарных энтальпий реакций, усредненные значения которых использовали для расчета степени превращения. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Энтальпия реакции и степень превращения ФПК при 20°C

Table 1. Enthalpy of reaction and conversion degree of the photopolymerizable composition at 20°C

УФ-абсорбер UV absorber	Суммарная энтальпия реакции, Дж/г Total enthalpy of reaction, J/g	Степень превращения, % Degree of conversion, %
Без абсорбера Without absorber	220.9	81.0
Триазол Triazole	206.3	75.9
Анил камфоры Camphor anil	219.5	80.8

Как видно из полученных данных, степень превращения при 20°C во всех случаях не достигает 90%; при этом, однако, значения для ФПК, содержащей анилы камфоры, практически совпадают с таковыми для композиции без УФ-абсорбера. Повышение температуры до значений, создающихся в зоне печати (30–40°C в зависимости от устройства) должно способствовать более глубокому протеканию полимеризации, что и демонстрируется значениями, полученными при обработке результатов экспериментов, проведенных при разных температурах (табл. 2).

С учетом того, что пост-обработка образцов включает в себя не только быстрое удаление с образцов изопропанолом остатков незаполимеризованных ФПК и сушку, но и стадию дополимеризации при повышенной температуре, предполагалось, что конечная степень превращения олигомера в полимер выше, чем рассчитанная по результатам ДСК. Определение степени отверждения, достигаемой в реальных условиях (3D-печать с последующей пост-обработкой), было реализовано с помощью гель-золь анализа. Содержание гель-фракции в образцах, составившее 98.2–98.3%, свидетельствует

³ ГОСТ 34370-2017. Межгосударственный стандарт. Пластмассы. Определение механических свойств при растяжении. Часть 1. Общие принципы. М.: Стандартиформ; 2018 г. [GOST 34370-2017. Interstate Standard. Plastics. Determination of tensile properties. Part 1: General principles. Moscow: Standartinform; 2018 (in Russ.).]

⁴ ГОСТ 11262-2017. Межгосударственный стандарт. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. М.: Стандартиформ; 2018 г. [GOST 11262-2017. Interstate Standard. Plastics. Tensile test method. Moscow: Standartinform; 2018 (in Russ.).]

⁵ ГОСТ 4648-2014. Межгосударственный стандарт. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб. М.: Стандартиформ; 2016 г. [GOST 4648-2014. Interstate Standard. Plastics. Method of static bending test. Moscow: Standartinform; 2016 (in Russ.).]

⁶ ГОСТ 12021-2017. Межгосударственный стандарт. Пластмассы и эбонит. Метод определения температуры изгиба под нагрузкой. М.: Стандартиформ; 2018 г. [GOST 12021-2017. Interstate Standard. Plastics and ebonite. Method for determination of temperature of deflection under load. Moscow: Standartinform; 2018 (in Russ.).]

⁷ ГОСТ 24621-2015. Межгосударственный стандарт. Пластмассы и эбонит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра (твердость по Шору). М.: Стандартиформ; 2018 г. [GOST 24621-2015. Interstate Standard. Plastics and ebonite. Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness). Moscow: Standartinform; 2018 (in Russ.).]

Таблица 2. Степень превращения ФПК при разных температурах

Table 2. Conversion degree of the photopolymerizable composition at different temperatures

Температура, °C Temperature, °C	Степень превращения, % Conversion degree, %	
	Без УФ-абсорберов Without UV absorbers	Анил камфоры Camphor anil
20	81.0	80.8
30	91.1	93.1
40	95.9	93.5

о получении густосетчатых полимеров и о практическом отсутствии значимого влияния УФ-абсорберов в изучаемой концентрации на формирование трехмерно сшитых продуктов.

Оценка физико-механических характеристик, полученных в условиях 3D-печати материалов (табл. 3 и 4), показала, что уровень достигаемых свойств, определяемых показателями при растяжении и изгибе практически не зависит от применяемого УФ-абсорбера, а различия в значениях находятся в пределах погрешности измерений.

Таблица 3. Свойства материалов в условиях приложения изгибающего напряжения

Table 3. Properties of materials under bending stress conditions

УФ-абсорбер UV absorber	Модуль упругости, ГПа Modulus of elasticity, GPa	Максимальное усилие, МПа Maximum force, MPa	Относительное удлинение при максимальном усилии, % Relative elongation at maximum force, %	Усилие при разрушении, МПа Force at failure, MPa	Относительное удлинение при разрушении, % Relative elongation at failure, %
Без абсорбера Without absorber	3.06	116.2	5.9	112.4	7.0
Триазол Triazole	3.09	117.6	6.1	114.2	7.0
Анил камфоры Camphor anil	3.10	117.4	5.7	115.6	6.0

Таблица 4. Свойства материалов в условиях приложения растягивающего напряжения и твердость по Шору D

Table 4. Properties of materials under tensile stress conditions and Shore D hardness

УФ-абсорбер UV absorber	Прочность при растяжении, МПа Tensile strength, MPa	Относительное удлинение, % Relative elongation, %	Твердость по Шору D, усл. ед. Shore D hardness, conventional units
Без абсорбера Without absorber	79.0	4.8	89
Триазол Triazole	80.4	5.5	89
Анил камфоры Camphor anil	78.4	4.4	89

Необходимо отметить, что полученные значения прочности при растяжении на 20% превышают аналогичные показатели для образцов, сформированных в условиях вещественного иницирования, и близки по значениям к материалам, получаемым в условиях радиационной полимеризации [17]. По-видимому, это связано с отсутствием температурного градиента при полимеризации, реализуемой в условиях используемого метода 3D-печати при выбранной толщине слоя и, как следствие, с минимизацией внутренних напряжений.

Отличия значений деформационной теплостойкости для разных компонентных составов ФПК (табл. 5) находятся в пределах ошибки эксперимента.

Таблица 5. Деформационная теплостойкость

Table 5. Heat deflection temperature

УФ-абсорбер UV absorber	Изгибающее напряжение, МПа Bending stress, MPa	T, °C
Без абсорбера Without absorber	0.45	91
	1.8	72
Триазол Triazole	0.45	88
	1.8	69
Анил камфоры Camphor anil	0.45	90
	1.8	69

Имеющая определяющее значение в аддитивных технологиях линейная точность при печати оценивалась по стандартному образцу (рис. 1).

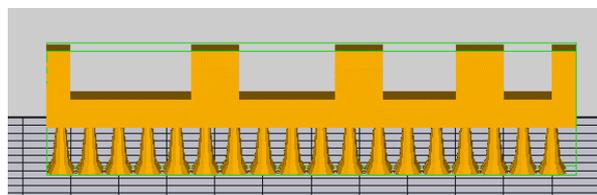


Рис. 1. Модель образца для оценки линейной точности

Fig. 1. Sample model for determining linear accuracy

Численные значения, приведенные в табл. 5, показывают, что использование анила камфоры позволяет получать образцы с меньшим отклонением от линейных размеров, чем при отсутствии в составе ФПК УФ-абсорбера или при использовании в качестве такового триазола. В целом, отклонение линейной точности не превышает 1% (табл. 6).

Необходимо отметить, что поглощение анила камфоры в УФ-диапазоне (рис. 2) в области максимума испускания (406–409 нм) меняется незначительно

(с 0.042 до 0.036), тогда как у триазола оно уменьшается более чем в два раза (с 0.056 до 0.024). Повидимому, это и является причиной большей линейной точности при печати с использованием в качестве УФ-абсорбера анила камфоры.

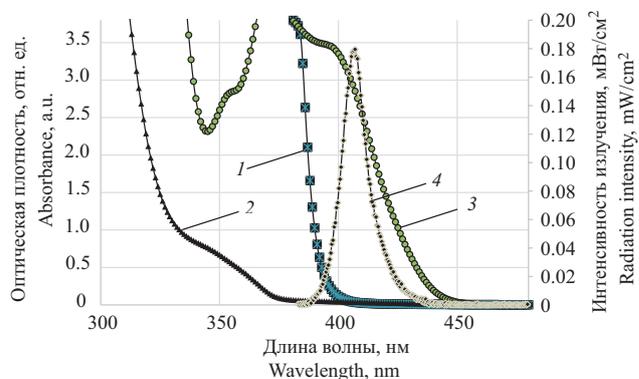


Рис. 2. УФ-спектры триазола (1), анила камфоры (2), фотоинициатора ВАРО (3) и спектр испускания источника излучения 3D-принтера (4)

Fig. 2. UV spectra of triazole (1), camphor anil (2), and photoinitiator BAPO (3); emission spectrum of the 3D printer radiation source (4)

Таблица 6. Результаты оценки линейной точности при печати

Table 6. Results of linear accuracy determination during printing

Заданный размер, мм Specified size, mm	Отклонение от заданного размера, % Deviation from specified size, %		
	Без абсорбера Without absorber	Триазол Triazole	Анил камфоры Camphor anil
Размеры блока Block dimensions			
55	1.22	1.29	1.00
5	0.93	1.00	0.09
8	1.11	1.42	0.64
Расстояние между выступами Distance between tabs			
5	-0.07	-0.11	-0.16
7.5	-0.05	-0.09	-0.05
10	-0.04	-0.05	-0.04
12.5	-0.09	-0.20	-0.04
Концевые выступы End tabs			
2.5	0.05	0.24	0.18
5	0.15	0.22	0.18
5	0.24	0.22	0.15
5	0.47	0.24	0.07
2.5	0.16	0.20	0.09

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, анализ совокупности полученных результатов подтверждает эффективность применения анила камфоры в составе ФПК в качестве УФ-абсорбера. При высокой линейной точности печати реализуемо получение густосетчатых полимеров, характеризующихся сохранением высоких уровней физико-механических характеристик и деформационной теплостойкости.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20062, <https://rscf.ru/project/22-13-20062/> и гранта Администрации Волгоградской области по соглашению № 2 от 31.05.2024 г. с использованием парка аналитических приборов Центра коллективного пользования «Физико-химические методы исследования» Волгоградского государственного технического университета.

Acknowledgments

The study was funded by the Russian Science Foundation grant No. 22-13-20062, <https://rscf.ru/project/22-13-20062/>, and the Volgograd Oblast Administration grant under Agreement No. 2 dated May 31, 2024 using the park of analytical instruments of the Center for Collective Use “Physicochemical

Research Methods” of the Volgograd State Technical University.

Вклад авторов

Н.В. Сидоренко — идея исследования, измерения на ДСК, написание первоначального текста статьи.

М.А. Ваниев — корректировка плана эксперимента, окончательный текст статьи.

Ю.М. Мкртчян — 3D-печать, пост-обработка, определение свойств и линейной точности.

Н.А. Салькин — синтез анила камфоры, приготовление ФПК, гель-золь анализ, обработка данных ДСК.

А.А. Вернигора — выделение и очистка анила камфоры.

И.А. Новаков — корректировка плана эксперимента, окончательный текст статьи.

Authors' contributions

N.V. Sidorenko — research concept, DSC measurements, initial manuscript drafting.

M.A. Vaniev — adjustment of the experimental plan, final manuscript preparation.

Iu.M. Mkrtychyan — 3D printing, post-processing, property determination, and linear accuracy determination.

N.A. Salykin — synthesis of camphor anil, preparation of photocurable composition, gel-sol analysis, DSC data processing.

A.A. Vernigora — extraction and purification of camphor anil.

I.A. Novakov — adjustment of the experimental plan, final manuscript preparation.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Al Rashid A., Ahmed W., Khalid M.Y., Koç M. Vat photopolymerization of polymers and polymer composites: Processes and applications. *Addit. Manuf.* 2021;47:102279. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102279>
2. Lalatovic A., Vaniev M.A., Sidorenko N.V., Gres I.M., Dyachenko D.Y., Makedonova Y.A. A review on Vat Photopolymerization 3D-printing processes for dental application. *Dent. Mater.* 2022;38(11):e284–e296. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2022.09.005>
3. Caussin E., Moussally C., Le Goff S., Fasham T., Troizier-Cheyne M., Tapie L., François P. Vat photopolymerization 3D printing in dentistry: A comprehensive review of actual popular technologies. *Materials.* 2024.;17(4):950. <https://doi.org/10.3390/ma17040950>
4. Dileep C., Jacob L., Umer R., Butt H. Review of Vat photopolymerization 3D Printing of Photonic Devices. *Addit. Manuf.* 2024. P. 104189. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2024.104189>

REFERENCES

1. Al Rashid A., Ahmed W., Khalid M.Y., Koç M. Vat photopolymerization of polymers and polymer composites: Processes and applications. *Addit. Manuf.* 2021;47:102279. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102279>
2. Lalatovic A., Vaniev M.A., Sidorenko N.V., Gres I.M., Dyachenko D. Y., Makedonova Y.A. A review on Vat Photopolymerization 3D-printing processes for dental application. *Dent. Mater.* 2022;38(11):e284–e296. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2022.09.005>
3. Caussin E., Moussally C., Le Goff S., Fasham T., Troizier-Cheyne M., Tapie L., François P. Vat photopolymerization 3D printing in dentistry: A comprehensive review of actual popular technologies. *Materials.* 2024.;17(4):950. <https://doi.org/10.3390/ma17040950>
4. Dileep C., Jacob L., Umer R., Butt H. Review of Vat photopolymerization 3D Printing of Photonic Devices. *Addit. Manuf.* 2024. P. 104189. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2024.104189>

- Seo J.W., Kim G.M., Choi Y., Cha J.M., Bae H. Improving printability of digital-light-processing 3D bioprinting via photoabsorber pigment adjustment. *Int. J. Mol. Sci.* 2022;23(10):5428. <https://doi.org/10.3390/ijms23105428>
- Gastaldi M., Cardano F., Zanetti M., Viscardi G., Barolo C., Bordiga S., Magdassi S., Fin A., Roppolo I. Functional dyes in polymeric 3D printing: applications and perspectives. *ACS Mater. Lett.* 2021;3(1):1–17. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.0c00455>
- Kowsari K., Zhang B., Panjwani S., Chen Z., Hingorani H., Akbari S., Fang N.X., Ge Q. Photopolymer formulation to minimize feature size, surface roughness, and stair-stepping in digital light processing-based three-dimensional printing. *Addit. Manuf.* 2018;24:627–638. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.10.037>
- Gong H., Bickham B.P., Woolley A.T., Nordin G.P. Custom 3D printer and resin for 18 μm \times 20 μm microfluidic flow channels. *Lab Chip.* 2017;17(17):2899–2909. <https://doi.org/10.1039/c7lc00644f>
- Endo A., Yamasaki S., Uno S. *Lithographic Printing Plate Precursor and Method of Producing Printing Plate*: USA Pat. US 7939240. Publ. 10.05.2011.
- Kunita K., Yamasaki S. *Planographic Printing Plate Precursor Using a Polymerizable Composition*: Pat. EP 3182204. Publ. 21.06.2017.
- Bail R., Hong J.Y., Chin B.D. Effect of a red-shifted benzotriazole UV absorber on curing depth and kinetics in visible light initiated photopolymer resins for 3D printing. *J. Ind. Eng. Chem.* 2016;38:141–145. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.04.017>
- Kolb C., Lindemann N., Wolter H., SEXTL G. 3D-printing of highly translucent ORMOCER[®]-based resin using light absorber for high dimensional accuracy. *J. Appl. Polym. Sci.* 2021;138(3):49691. <https://doi.org/10.1002/app.49691>
- Новиков И.А., Брунилин Р.В., Вернигора А.А., Давиденко А.В., Дешевов П.П., Навроцкий М.Б. *Способ получения анилов D-камфоры*: пат. 2750161 РФ. Заявка № 2020140906; заявл. 11.12.2020; опубл. 22.06.2021.
- Chesnokov S.A., Zakharina M.Y., Shaplov A., Lozinskaya E.I., Malyshkina I.A., Abakumov G.A., Vidal F., Vygodskii Y.S. Photopolymerization of Poly (ethylene glycol) dimethacrylates: The influence of ionic liquids on the formulation and the properties of the resultant polymer materials. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2010;48(11):2388–2409. <https://doi.org/10.1002/pola.24008>
- Буратов В.А., Аль-Хамзави А., Бочкарев Е.С., Гричишкина Н.Х., Борисов С.В., Сидоренко Н.В., Тужиков О.И., Тужиков О.О. Синтез новых фотоотверждаемых фосфорсодержащих олигоэфирметакрилатов со спейсером в структуре. *Тонкие химические технологии.* 2022;17(5): 410–426. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-5-410-426>
- Сидоренко Н.В., Мкртчян Ю.М., Ваниев М.А., Попов Н.И., Вернигора А.А., Давиденко А.В., Салькин Н.А., Новиков И.А. *Использование анилов D-камфоры в качестве УФ-абсорберов фотополимеризующихся композиций для 3D-печати*: пат. 2794337 РФ. Заявка № 2022132607А; заявл. 13.12.2022; Опубл. 17.04.2023.
- Сивергин Ю.М., Перникис Р.Я., Киреева С.М. *Поликарбонат(мет)акрилаты*. Рига: Зинатне; 1988. 213 с. ISBN 5-7966-0036-2
- Matveeva I.A., Shashkova V.T., Lyubimov A.V., Lyubimova G.V., Koltsova L.S., Shienok A.I., Zaichenko N.L., Levin P.P. Luminescent Properties of Polycarbonate Methacrylates Containing Organic Fluorescent Dyad. *Coatings.* 2023;13(6):1071. <https://doi.org/10.3390/coatings13061071>
- Seo J.W., Kim G.M., Choi Y., Cha J.M., Bae H. Improving printability of digital-light-processing 3D bioprinting via photoabsorber pigment adjustment. *Int. J. Mol. Sci.* 2022;23(10):5428. <https://doi.org/10.3390/ijms23105428>
- Gastaldi M., Cardano F., Zanetti M., Viscardi G., Barolo C., Bordiga S., Magdassi S., Fin A., Roppolo I. Functional dyes in polymeric 3D printing: applications and perspectives. *ACS Mater. Lett.* 2021;3(1):1–17. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.0c00455>
- Kowsari K., Zhang B., Panjwani S., Chen Z., Hingorani H., Akbari S., Fang N.X., Ge Q. Photopolymer formulation to minimize feature size, surface roughness, and stair-stepping in digital light processing-based three-dimensional printing. *Addit. Manuf.* 2018;24:627–638. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.10.037>
- Gong H., Bickham B.P., Woolley A.T., Nordin G.P. Custom 3D printer and resin for 18 μm \times 20 μm microfluidic flow channels. *Lab Chip.* 2017;17(17):2899–2909. <https://doi.org/10.1039/c7lc00644f>
- Endo A., Yamasaki S., Uno S. *Lithographic Printing Plate Precursor and Method of Producing Printing Plate*: USA Pat. US 7939240. Publ. 10.05.2011.
- Kunita K., Yamasaki S. *Planographic Printing Plate Precursor Using a Polymerizable Composition*: Pat. EP 3182204. Publ. 21.06.2017.
- Bail R., Hong J.Y., Chin B.D. Effect of a red-shifted benzotriazole UV absorber on curing depth and kinetics in visible light initiated photopolymer resins for 3D printing. *J. Ind. Eng. Chem.* 2016;38:141–145. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.04.017>
- Kolb C., Lindemann N., Wolter H., SEXTL G. 3D-printing of highly translucent ORMOCER[®]-based resin using light absorber for high dimensional accuracy. *J. Appl. Polym. Sci.* 2021;138(3):49691. <https://doi.org/10.1002/app.49691>
- Novakov I.A., Brunilin R.V., Vernigora A.A., Davidenko A.V., Deshevov P.P., Navrotskii M.B. *Method for Producing D-Camphor Anils*: RF Pat. 2750161. Publ. 22.06.2021 (in Russ.).
- Chesnokov S.A., Zakharina M.Y., Shaplov A., Lozinskaya E.I., Malyshkina I.A., Abakumov G.A., Vidal F., Vygodskii Y.S. Photopolymerization of Poly (ethylene glycol) dimethacrylates: The influence of ionic liquids on the formulation and the properties of the resultant polymer materials. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2010;48(11):2388–2409. <https://doi.org/10.1002/pola.24008>
- Buravov V.A., Al-Khamzawi A., Bochkarev E.S., Grichishkina N.Kh., Borisov S.V., Sidorenko N.V., Tuzhikov O.I., Tuzhikov O.O. Synthesis of new photo-cured phosphorus-containing oligoester methacrylates with a spacer in the structure. *Fine Chem. Technol.* 2022;17(5):410–426. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-5-410-426>
- Sidorenko N.V., Mkrтчян Yu.M., Vaniev M.A., Popov N.I., Vernigora A.A., Davidenko A.V., Salykin N.A., Novakov I.A. *Use of D-Camphor Anils as UV Absorbers of Photopolymerizable Compositions for 3D Printing*: RF Pat. 2794337. Publ. 17.04.2023 (in Russ.).
- Sivergin Yu.M., Pernikis R.Ya., Kireeva S.M. *Polikarbonat(met)akrilaty (Polycarbonate(met)acrylates)*. Riga: Zinatne; 1988. 213 p. (in Russ.). ISBN 5-7966-0036-2
- Matveeva I.A., Shashkova V.T., Lyubimov A.V., Lyubimova G.V., Koltsova L.S., Shienok A.I., Zaichenko N.L., Levin P.P. Luminescent Properties of Polycarbonate Methacrylates Containing Organic Fluorescent Dyad. *Coatings.* 2023;13(6):1071. <https://doi.org/10.3390/coatings13061071>

Об авторах

Сидоренко Нина Владимировна, к.т.н., доцент кафедры «Химия и технология переработки эластомеров», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: nvsidorenko@vstu.ru. ResearcherID A-9544-2014, Scopus Author ID 16308435400, SPIN-код РИНЦ 5155-3692, <https://orcid.org/0000-0002-6113-290X>

Ваниев Марат Абдурахманович, д.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Химия и технология переработки эластомеров», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: vaniev@vstu.ru. Scopus Author ID 14063995400, SPIN-код РИНЦ 9260-2745, <https://orcid.org/0000-0001-6511-5835>

Мкртчян Юрий Мушегович, ассистент, кафедра «Химия и технология переработки эластомеров», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: m.sc.yuri@vstu.ru. SPIN-код РИНЦ 1363-6544, <https://orcid.org/0009-0008-6119-8125>

Салькин Никита Андреевич, специалист (спектроскопия и термический анализ), Центр аналитической поддержки НИОКР, ООО «СИБУР-ИННОВАЦИИ», ПАО «СИБУР Холдинг» (634067, Россия, г. Томск, Кузовлевский тракт, д. 2, стр. 270). E-mail: behefun@gmail.com. Scopus Author ID 57415508300, SPIN-код РИНЦ 7262-9636, <https://orcid.org/0000-0003-3380-0568>

Вернигора Андрей Александрович, старший преподаватель, кафедра «Органическая химия», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: vernigora.andreyu@gmail.com. Scopus Author ID 57191338560, SPIN-код РИНЦ 8776-4755, <https://orcid.org/0000-0001-6456-0910>

Новиков Иван Александрович, академик Российской академии наук, д.х.н., профессор, президент, заведующий кафедрой «Аналитическая, физическая химия и физико-химия полимеров», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: president@vstu.ru. Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, SPIN-код РИНЦ 2075-5298, <https://orcid.org/0000-0002-0980-6591>

About the Authors

Nina V. Sidorenko, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Chemistry and Processing Technology of Elastomers, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: nvsidorenko@vstu.ru. ResearcherID A-9544-2014, Scopus Author ID 16308435400, RSCI SPIN-code 5155-3692, <https://orcid.org/0000-0002-6113-290X>

Marat A. Vaniev, Dr. Sci. (Eng.), Head of the Department of Chemistry and Processing Technology of Elastomers, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: vaniev@vstu.ru. Scopus Author ID 14063995400, RSCI SPIN-code 9260-2745, <https://orcid.org/0000-0001-6511-5835>

Yurii M. Mkrтчyan, Assistant, Department of Chemistry and Processing Technology of Elastomers, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: m.sc.yuri@vstu.ru. RSCI SPIN-code 1363-6544, <https://orcid.org/0009-0008-6119-8125>

Nikita A. Salykin, Specialist (Spectroscopy and Thermal Analysis), Analytical R&D Support Center of SIBUR-INNOVATIONS LLC, SIBUR Holding (2, bld. 270, Kuzovlevsky tract, Tomsk, 634067, Russia). E-mail: behefun@gmail.com. Scopus Author ID 57415508300, RSCI SPIN-code 7262-9636, <https://orcid.org/0000-0003-3380-0568>

Andrey A. Vernigora, Senior Lecturer, Organic Chemistry Department, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: vernigora.andreyu@gmail.com. Scopus Author ID 57191338560, RSCI SPIN-code 8776-4755, <https://orcid.org/0000-0001-6456-0910>

Ivan A. Novakov, Academician at the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), Head of the Department of Analytical, Physical Chemistry and Physical Chemistry of Polymers, President of the Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: president@vstu.ru. Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, RSCI SPIN-code 2075-5298, <https://orcid.org/0000-0002-0980-6591>