

## АЛИФАТИЧЕСКИЕ МОНОМЕРЫ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВОГО РЯДА КАК ОСНОВА ДЛЯ ФОТООТВЕРЖДАЕМЫХ СУСПЕНЗИЙ

Л.В. Ермакова, А.М. Сергеев, В.Г. Смыслова, Д.Е. Лелекова, Т.Б. Шаталова, П.С. Соколов

Лидия Викторовна Ермакова (ORCID 0000-0001-7263-5724)\*, Валентина Геннадьевна Смыслова (ORCID 0000-0001-8475-2602, Дарья Евгеньевна Лелекова (ORCID 0000-0001-5538-1726), Петр Сергеевич Соколов (ORCID 0000-0003-3516-3953)

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова, 1, Москва, Российская Федерация, 123182

E-mail: ermakova\_lv@nrcki.ru\*, smyslovavg@gmail.com, daria\_kyznecova@inbox.ru, sokolov\_ps@nrcki.ru

Алексей Михайлович Сергеев

Кафедра химии и технологии кристаллов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, Российская Федерация, 125047

E-mail: sergeevA111@yandex.ru

Татьяна Борисовна Шаталова (ORCID 0000-0002-4304-8624)

Кафедра неорганической химии, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ул. Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: shatalovatb@gmail.com

*Проведено систематическое исследование влияния природы алифатических мономеров диакрилатов этиленгликолевого ряда на свойства фотоотверждаемых суспензий на основе порошка сложного оксида со структурой граната состава  $(Gd, Y)_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$  для трехмерной печати методом цифровой обработки света (Digital Light Processing). Изучены реологические характеристики суспензий, а также глубина их полимеризации при использовании как модельного 1,6-гександиол диакрилата, так и указанных мономеров, при наполнении твердыми частицами 30 об.% (70 масс.%). Вязкость фотоотверждаемых суспензий систематически увеличивается от 0,627 до 2,38 Па·с в зависимости от молекулярной массы исходного мономера. Кроме того, с ростом длины цепи в ряду этиленгликоль диакрилатов наблюдается повышение глубины полимеризации по сравнению с модельным мономером. Осуществлена трехмерная печать композитов с последующим выжиганием и высокотемпературным спеканием, позволившим получить тонкостенную оксидную керамику сетчатой структуры с диаметром отверстий ~400 мкм. Установлено, что выбор мономера играет ключевую роль в достижении высокого разрешения печати и улучшении качества керамики. Оптимальные характеристики как суспензий, так и конечной керамики, продемонстрированы для составов на основе триэтиленгликоль диакрилата. На основании результатов дифференциального термogravиметрического анализа проведено сравнение процессов выжигания органического связующего в воздушной и инертной атмосферах. Показано, что даже при достаточно коротком (12 ч) режиме использование инертной среды позволяет практически полностью исключить наличие внутренних трещин и расслоений с сохранением некоторого количества пор в керамических образцах за счет ингибирования процессов окисления органических компонентов.*

**Ключевые слова:** 3D-печать, сложный оксид со структурой граната, стереолитография, акрилаты, керамика, церий

### Для цитирования:

Ермакова Л.В., Сергеев А.М., Смыслова В.Г., Лелекова Д.Е., Шаталова Т.Б., Соколов П.С. Алифатические мономеры этиленгликолевого ряда как основа для фотоотверждаемых суспензий. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2025. Т. 68. Вып. 2. С. 88–95. DOI: 10.6060/ivkkt.20256802.7131.

**For citation:**

Ermakova L.V., Sergeev A.M., Smyslova V.G., Lelekova D.E., Shatalova T.B., Sokolov P.S. Aliphatic ethylene glycol monomers as a basis for photopolymerizable suspensions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 2. P. 88–95. DOI: 10.6060/ivkkt.20256802.7131.

## ALIPHATIC ETHYLENE GLYCOL MONOMERS AS A BASIS FOR PHOTOPOLYMERIZABLE SUSPENSIONS

L.V. Ermakova, A.M. Sergeev, V.G. Smyslova, D.E. Lelekova, T.B. Shatalova, P.S. Sokolov

Lydia V. Ermakova (ORCID 0000-0001-7263-5724)\*, Valentina G. Smyslova (ORCID 0000-0001-8475-2602), Daria E. Lelekova (ORCID 0000-0001-5538-1726), Petr S. Sokolov (ORCID 0000-0003-3516-3953)

National Research Center "Kurchatov Institute", Kurchatov sqr., 1, Moscow, 123182, Russia

E-mail: ermakova\_lv@nrcki.ru\*, smyslovavg@gmail.com, daria\_kyznecova@inbox.ru, sokolov\_ps@nrcki.ru

Alexey M. Sergeev

Department of Chemistry and Technology of Crystals, D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Miusskaya sqr., 9, Moscow, 125047, Russia

E-mail: sergeevA111@yandex.ru

Tatyana B. Shatalova (ORCID 0000-0002-4304-8624)

Department of Inorganic Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory st., 1, Moscow, 119991, Russia

E-mail: shatalovatb@gmail.com

*A comprehensive study of the influence of the nature of aliphatic monomers of ethylene glycol diacrylates on the properties of photo-cured suspensions based on a complex oxide powder with a garnet structure of the  $(Gd,Y)_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$  composition for three-dimensional printing by Digital Light Processing (DLP) has been carried out. The rheological characteristics of suspensions, as well as the polymerization depth, were studied using both the model HDDA monomer and the specified diacrylates, when filled with solid particles of 30 vol.% (70 wt.%). The viscosity of the photo-cured suspensions systematically increases from 0.627 to 2.38 Pa·s, depending on the molecular weight of the initial monomer. In addition, with an increase in the chain length in the range of ethylene glycol diacrylates, an increase in the depth of polymerization is observed compared with the model monomer. 3D printing of composites was carried out, followed by debinding and high-temperature sintering, which made it possible to obtain thin-walled ceramics of a mesh structure with a hole diameter of ~ 400 μm. It is established that the choice of monomer plays a key role in achieving high print resolution and improving the quality of ceramics. The most optimal characteristics of both suspensions and final ceramics have been demonstrated for compositions based on triethylene glycol diacrylate. Based on the results of differential thermogravimetric analysis, a comparison of the processes of removing organic binder in the air and inert atmosphere was carried out. It is shown that even with a fairly short (12 h) regime, the use of an inert medium makes it possible to almost completely eliminate the presence of internal cracks and delaminations while maintaining a certain number of pores in ceramic samples due to the inhibition of the oxidation processes of organic components.*

**Keywords:** 3D-printing, complex oxide with garnet structure, stereolithography, acrylates, ceramics, cerium

### ВВЕДЕНИЕ

Оксиды редкоземельных элементов, а также керамика на их основе, представляют собой перспективные материалы для применения в современных технологиях. Они отличаются высокой

термостойкостью, что делает их идеальными для использования в качестве высокотемпературных и огнеупорных материалов [1, 2].

Трехмерная печать является одним из передовых методов формования керамики различного состава. По сравнению с традиционными способами, такими как холодное или горячее изостати-

ческое прессование [2, 3], а также искровое плазменное спекание [4], 3D-печать позволяет получать объекты сложной формы с высоким качеством поверхности без необходимости использования каких-либо форм и заготовок [5]. В литературе встречаются работы, посвященные экструзионной печати, например, робокастингу (Direct Ink Writing, DIW) [6], а также методам, основанным на полимеризации суспензий под действием УФ или видимого света [7]. Последние представляют наибольший интерес для получения высокоплотных образцов за счет высокого разрешения печати и отсутствия необходимости добавочного компактирования (в отличие от DIW).

В основе стереолитографической 3D-печати (Stereolithography, SLA) лежит послойная полимеризация фоточувствительных суспензий под действием УФ-света в виде лазерного луча. В работе используется аналогичный метод цифровой обработки светом (Digital Light Processing, DLP), в котором в качестве источника излучения используется проектор, что несколько снижает разрешение печати за счет увеличения скорости (за один шаг слой отверждается целиком) [8].

В силу особенностей процесса полимеризации используемые в стереолитографической печати керамические порошки должны обладать показателем преломления, близким к органической среде, а также не должны поглощать УФ-свет, иначе печать будет значительно затруднена или вообще невозможна [9, 10]. Например, в данной работе в качестве твердой фазы используется сложный оксид гадолиний-иттрий-алюминий-галлиевого граната, допированный  $\text{Ce}^{3+}$  (GYAGG:Ce). Наиболее распространенная в DLP-принтерах длина волны проектора составляет 405 нм, что попадает на край полосы поглощения  $\text{Ce}^{3+}$  в матрице граната. Ранее [11] это явление было показано на примере граната более простого состава (GAGG:Ce), для которого увеличение содержания Ce до 0,03 формульных единиц (ф.е.) привело к ограничению максимальной толщины слоя печати до 25 мкм, в то время как при 0,012 ф.е. она достигала 100 мкм.

Возможным способом компенсации негативного влияния церия является увеличение реактивности суспензий за счет использования акрилатов с большей длиной цепи [12]. Это также позволит снизить усадку при полимеризации [13]. Однако увеличение молекулярной массы мономера приводит к росту вязкости суспензий, что является критическим параметром для выбранного метода печати. Например, в работах часто встречается полиэтиленгликоль диакрилат ( $M_n = 250, 400, 700$ ) и

его смеси [14, 15]. Помимо высокой реактивности другими преимуществами систем на его основе являются высокая гибкость образуемого полимера, водорастворимость и биосовместимость [14].

Еще одной важной стадией получения керамики методом стереолитографии является удаление органического связующего из полученных в результате печати «сырцов». В литературе в качестве противопоставления выжиганию на воздухе приведено описание проведения процесса как в инертной атмосфере (аргон [16] или азот [17]), так и в вакууме [18], что позволяет значительно снизить количество дефектов в конечных образцах.

Целью настоящей работы является исследование влияния алифатических мономеров диакрилатов этиленгликолевого ряда на характеристики суспензий и конечной керамики на основе GYAGG:Ce. Кроме того, будет проведено сравнение выжигания органического связующего в воздушной и инертной атмосферах.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходный порошок  $\text{Gd}_{1.194}\text{Y}_{1.791}\text{Ce}_{0.015}\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  (GYAGG:Ce) был синтезирован методом обратного осаждения смесового азотнокислого раствора целевых металлов гидрокарбонатом аммония [19]. Полученный осадок затем подвергли термообработке при 1250 °С с последующим измельчением в среде изопропилового спирта в течение 1 ч.

Распределение частиц по размерам измеряли методом лазерной дифракции на приборе Mastersizer 2000 с жидкостным диспергатором HYDRO 2000G. Удельную поверхность и пористость порошка определяли методом капиллярной конденсации азота с использованием моделей BET и ВЖ на NOVA 4200e (Quantachrome Instruments, США).

В качестве акрилатной основы были выбраны мономеры этиленгликолевого ряда, их названия и свойства представлены в табл. 1. Модельный 1,6-гександиол диакрилат, часто упоминающийся в литературе, использовали в качестве объекта сравнения.

Для снижения вязкости в работе использовали коммерчески доступную диспергирующую добавку Disperbyk, представляющую собой гиперразветвленный полиэфир, в концентрации 2,5 мг/м<sup>2</sup> поверхности порошка. Согласно данным элементного анализа добавка не содержит фосфора, который может оказывать негативное влияние на функциональные свойства керамики [20]. Для инициа-

ции реакции радикальной полимеризации применяли УФ фотоинициатор дифенил (2,4,6-триметилбензоил) фосфиноксид.

Фотоотверждаемые суспензии были приготовлены следующим образом: в полипропилено-

вом стакане объемом 25 мл на магнитной мешалке готовили смесь мономера, дисперсанта и фотоинициатора, в которую затем добавляли небольшими порциями порошок граната до достижения наполнения 30 об.% (70 масс.%). После каждого шага смесь помещали в лабораторную УЗ-ванну на 7-10 мин для лучшего распределения частиц порошка.

Таблица 1

Свойства диакрилатных мономеров, использованных в данной работе

Table 1. Properties of the diacrylate monomers used in this study

Название	Аббревиатура	Молекулярная масса, а.е.м	Динамическая вязкость, мПа·с	Производитель
Диэтиленгликоль диакрилат	Di-EGDA	214	8,9	RYOJI (Китай)
Триэтиленгликоль диакрилат	Tri-EGDA	258	13,5	Abcr (Германия)
Тетраэтиленгликоль диакрилат	Tetra-EGDA	302	19,5	Polysciences Inc. (США)
Полиэтиленгликоль диакрилат 250	PEGDA-250	~250	12,1	Sigma Aldrich (США)
1,6-гександиол диакрилат	HDDA	226	7	Sigma Aldrich (США)

Измерение реологических характеристик проводили с применением реометра Physica MCR-52 (Anton Paar, Австрия) в интервале скоростей сдвига от 1 до 200 с<sup>-1</sup> (геометрия «плоскость-плоскость», диаметр диска 25 мм, ширина зазора 0,5 мм) как в прямом, так и в обратном направлениях, при фиксированной температуре 20,0 °С. Полученные зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига аппроксимировали уравнением Гершеля-Балкли [21]:

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

где  $K$  – показатель консистентности,  $n$  – индекс текучести,  $\tau_0$  – предельное напряжение сдвига.

Глубину полимеризации суспензий оценивали с помощью настольного 3D-принтера Autodesk Ember ( $W = 16$  мВт/см<sup>2</sup>,  $\lambda = 405$  нм) [13, 19] путем отверждения небольших дисков при разном времени засветки и измерения их толщины. Полученные данные обрабатывали с помощью уравнения Джейкобса, выведенного из закона Бугера-Ламберта-Бера [22]:

$$C_d = D_p \ln \left( \frac{E_{max}}{E_c} \right) \quad (2)$$

где  $C_d$  – глубина полимеризации,  $D_p$  – глубина проникновения,  $E_{max}$  – максимальная энергия воздействия,  $E_c$  – критическая (минимальная) величина энергии воздействия лазера, необходимая для полимеризации мономера.

Печать образцов также проводили с использованием принтера Ember. В качестве модели для печати была выбрана тонкостенная сетчатая структура [23] размерами 6×3,8 мм, позволяющая оценить влияние мономера на разрешение печати.

После печати образцы отмывали от остатков суспензии, используя УЗ-ванну.

Процесс термического разложения (пироллиза) органического связующего изучали на воздухе и атмосфере аргона с использованием синхронного термического анализа ТГ+ДТА на термoанализаторе STA 409 PC (Netzsch, Германия) при скорости нагревания 2,5 град/мин в интервале температур от 40 до 500 °С.

Дифференциальную сканирующую калориметрию процесса удаления органического связующего выполняли на приборе DSC3 (Mettler Toledo, Швейцария) в диапазоне температур 20-480 °С со скоростью нагревания 2,5 град/мин на воздухе.

Выжигание органического связующего из напечатанных композитов проводили путем медленного нагрева от комнатной температуры до 500 °С со скоростью около 0,66 °С/мин как на воздухе, так и в инертной атмосфере (95% Ar + 5% H<sub>2</sub>). Последующее спекание образцов протекало при 1650 °С в течение 2 ч на воздухе.

Шлифы керамики готовили путем закрепления образцов в цилиндрической отливке из эпоксидной смолы с последующей шлифовкой на шлифовально-полировальном станке Полилаб П12М (Кемика, Россия) с помощью карбид-кремниевых кругов разной дисперсности (от P600 до P2400) со скоростью вращения 100 об/мин. После этого проводили полировку с применением круга с длинным ворсом, на который предварительно наносили алмазные суспензии (Kemet, Великобритания) со средним размером частиц 500, 250 и 100 нм.

Плотность керамики измеряли методом гидростатического взвешивания в Лотоксане. Морфологию исходного порошка, «сырцов» и керамики исследовали с помощью растрового электронного микроскопа SU 1510 (Hitachi, Япония). Съемка велась в режиме обратно-рассеянных электронов. Изображения поперечных шлифов получали с использованием металлографического микроскопа МЕТ 5С (Альтаи, Россия).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным лазерной дифракции, средний размер частиц порошка GYAGG:Ce  $d_{50}$  составил 2,3 мкм. Измеренная площадь удельной поверхности 4,2 м<sup>2</sup>/г. Согласно СЭМ, первичные частицы размером около 100 нм собраны в агломераты и имеют округлую форму.

На рис. 1 приведены зависимости динамической вязкости полученных суспензий от скорости сдвига, а также глубина их полимеризации.

По мере увеличения вязкости исходного мономера, вязкость конечных суспензий также закономерно повышалась в ряду Di-EGDA – PEGDA-250 – Tri-EGDA – Tetra-EGDA. Согласно коэффициентам, полученным путем аппроксимации кривых течения уравнением Гершеля-Балкли (табл. 2), суспензии на основе Tri-EGDA и PEGDA-250 проявляли нелинейно-пластичное поведение ( $n < 1$  и  $\tau_0 > 0$ ), Di-EGDA – оптимальное псевдопластичное ( $n < 1$  и  $\tau_0 = 0$ ), а Tetra-EGDA – нелинейно-дилатантное ( $n > 1$  и  $\tau_0 > 0$ ). Несмотря на наличие предела сдвига у суспензии с Tri-EGDA, его влияние на процесс печати было незначительным, в отличие от состава с PEGDA-250.

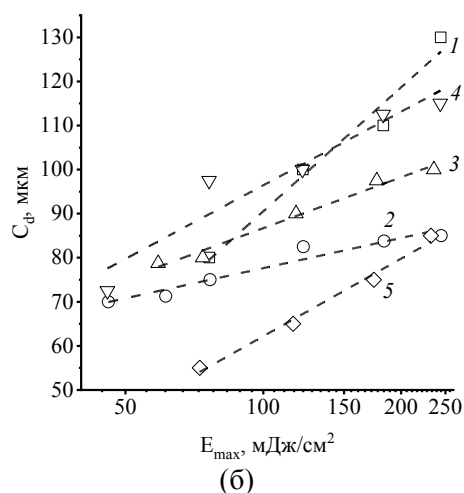
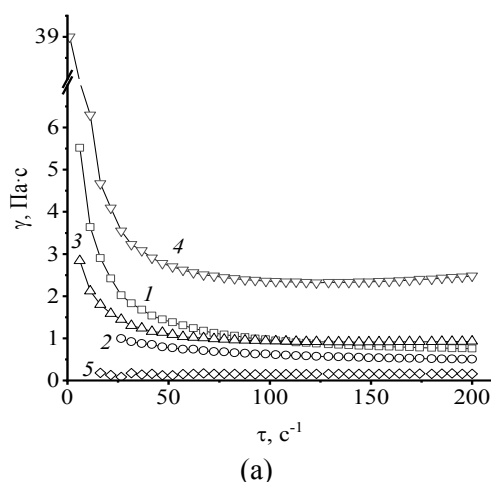


Рис. 1. Зависимости вязкости от скорости сдвига при 20,0 °С (а) и глубины полимеризации (толщины слоя) от дозы энергии (б) для фотоотверждаемых суспензий на основе PEGDA-250 (1), Di-EGDA (2), Tri-EGDA (3), Tetra-EGDA (4), HDDA (5)  
Fig. 1. Dependence of viscosity on shear rate at 20.0 °С (a) and of the polymerization depth (layer thickness) on the energy dose (b) for photocured suspensions based on PEGDA-250 (1), Di-EGDA (2), Tri-EGDA (3), Tetra-EGDA (4), HDDA (5)

Таблица 2

Коэффициенты уравнения Гершеля-Балкли ( $R^2 = 0,98$ ) для фотоотверждаемых суспензий этиленгликолевого ряда

Table 2. The coefficients of the Herschel-Bulkley equation ( $R^2 = 0,98$ ) for photocured suspensions based on ethylene glycol diacrylates

Мономер	$\tau_0$	K	n
PEGDA-250	22±2	2,9±0,5	0,71±0,03
Di-EGDA	0±1,7	2,5±0,4	0,69±0,03
Tri-EGDA	5±3	1,2±0,3	0,93±0,04
Tetra-EGDA	58±2	0,53±0,06	1,26±0,02
HDDA	0±6	0,11±0,02	1,07±0,04

Результаты измерения глубины полимеризации суспензий (рис. 1 (б), табл. 3) показывают, что с увеличением длины цепи мономера, глубина полимеризации систематически возрастает в ряду

Di-EGDA – Tri-EGDA – Tetra-EGDA, при этом их кривые лежат выше кривой для HDDA, что свидетельствует о большей реактивности. PEGDA-250 обладает наибольшими величинами  $D_p$  и  $E_c$  и требует меньшего времени засветки одного слоя за счет своей высокой реактивности, при его полимеризации даже наблюдается выделение значительного количества тепла [14, 15]. Однако в этом случае в процессе печати наиболее вероятно явление паразитной засветки и, соответственно, снижение разрешения печати. Аналогичный эффект наблюдался на примере работы с диоксидом циркония [24]. Наименьшую энергию, необходимую для полимеризации мономера, демонстрируют Di-EGDA и Tri-EGDA, при этом Tri-EGDA имеет более высокое значение  $D_p$ , что делает его предпочтительным.

**Таблица 3**  
**Коэффициенты уравнения Джейкобса ( $R^2 = 0,99$ )**  
**для фотоотверждаемых суспензий этиленгликоле-**  
**вого ряда**

**Table 3. The coefficients of the Jacobs equation**  
**( $R^2 = 0.99$ ) for photocured suspensions based on eth-**  
**ylene glycol diacrylates**

Мономер	$D_p$ , мкм	$E_c$ , мДж/см <sup>2</sup>
PEGDA-250	41±5	11±3,5
Di-EGDA	10±1	0,04±0,03
Tri-EGDA	17±1	0,6±0,2
Tetra-EGDA	24±4	2±1
HDDA	25±2	9±2

Согласно полученным данным о глубине полимеризации для каждого состава были подобраны оптимальные условия печати. Толщина слоя составила 50 мкм, а требуемая доза энергии варьировалась от 45 до 90 мДж/см<sup>2</sup> (3-6 с) в зависимости от состава. Для модельного HDDA этот показатель составил 130 мДж/см<sup>2</sup> (9 с).

Изображения как сырцов, так и керамики, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, представлены на рис. 2 на примере состава с Tri-EGDA как наиболее оптимального по совокупности реологических характеристик и глубины полимеризации.

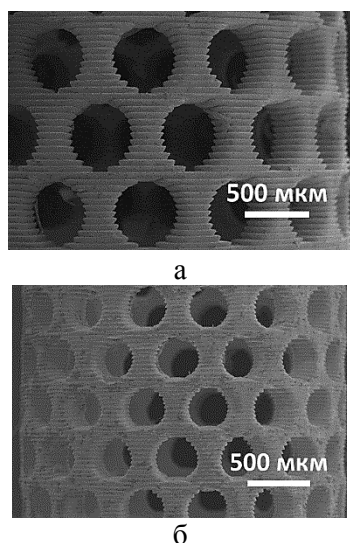


Рис. 2. Изображения электронной микроскопии 50x 3D «сырца» GYAGG:Ce/Tri-EGDA, слой печати 50 мкм (а) и соответствующей керамики GYAGG:Ce (б)

Fig. 2. SEM images of 50x with 3D "green body" GYAGG:Ce/Tri-EGDA, 50 μm printing layer (a) and corresponding GYAGG:Ce ceramics (b)

Сырцы не имели видимых дефектов, размер отверстий при этом близок к заданному в модели (около 510 мкм при заданных 550 мкм). Соответствующая керамика также не имела внешних

расслоений или трещин, ее плотность составила > 99%. В то же время наименьшее разрешение печати, как и предполагалось, продемонстрировал состав на основе PEGDA-250 (450 мкм).

Одним из наиболее важных этапов получения керамики методом стереолитографической печати является выжигание органического связующего. На примере состава с Tetra-EGDA был проведен дифференциальный термический анализ (ДТГ) как в воздушной, так и в инертной атмосфере (рис. 3). Данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были получены для всех составов этиленгликолевого ряда на воздухе.

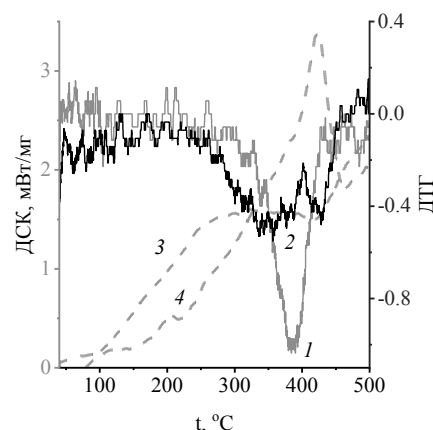


Рис. 3. Результаты ДТГ и ДСК для состава GYAGG:Ce/Tetra-EGDA, полученные в атмо-сфере аргона (1, 3) и воздуха (2, 4)  
 Fig. 3. DTG and DSC results for GYAGG:Ce/Tetra-EGDA composition obtained in an argon (1, 3) and air (2, 4) atmospheres

При выжигании органической связки на воздухе потеря массы происходит в широком диапазоне температур от ~ 100 до 450 °C в несколько стадий, которые накладываются друг на друга. В силу этого кривая ДТГ имеет скачкообразный характер с множеством максимумов, основные из которых находятся при 350 и 420 °C. Это соответствует ярко выраженному протяженному и асимметричному экзотермическому эффекту на кривой ДСК при 420 °C. Он характерен для всех исследуемых мономеров с тенденцией смещения положения на ~1 °C влево с уменьшением молекулярной массы диакрилата, например, для Di-EGDA он появляется при 417,9 °C. Небольшой пик при 200 °C, вероятно, отражает удаление влаги или летучих компонентов, на кривой, соответствующей Di-EGDA, он отсутствует. В среднем для всех составов процесс потери массы завершается при 450 °C массой ~67% от исходной.

В среде аргона картина иная, композит имеет постоянную массу примерно до 300 °C, затем происходит резкая потеря веса и на кривой ДТГ

можно наблюдать лишь один максимум при 375 °С. По данным ДСК реакция имеет эндотермический характер и в целом процесс выжигания происходит более плавно без ярко выраженных эффектов. Конечная масса образца была выше, чем на воздухе, и составила 70% от исходной за счет остаточных органических компонентов. Согласно литературным данным [25], в инертной атмосфере при нагревании они переходят в газообразную форму в процессе пиролиза и выходят из объема образца, сконцентрировавшись на поверхности, без возможности прореагировать с кислородом. Этим объясняется темно-коричневый цвет образцов сразу после выжигания. Ожидается, что для остальных составов суспензий из-за схожего строения мономеров эти эффекты будут аналогичными.

Изображения поперечных шлифов керамики, полученные методом оптической микроскопии представлены на рис. 4.

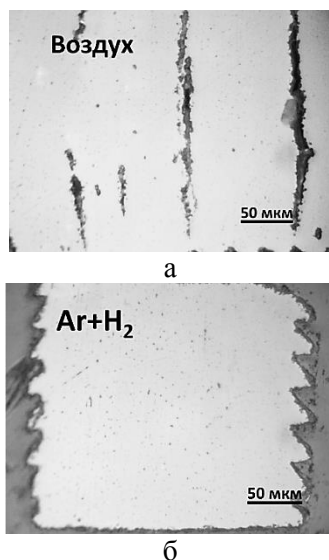


Рис. 4. Изображения оптической микроскопии 40х шлифа керамики GYAGG:Ce (состав с Tri-EGDA) после выжигания в воздушной (а) и инертной (б) среде и спеченной при 1650 °С  
Fig. 4. Images of 40x optical microscopy of GYAGG:Ce ceramics cross-section (composition with Tri-EGDA) after debinding in the air (a) and inert (b) medium and sintered at 1650 °C

При выжигании на воздухе в объеме образца наблюдаются множественные трещины (рис. 4а), не имеющие выхода на поверхность, что объясняет их отсутствие при внешнем осмотре. Уменьшение скорости нагрева с 0,66 до 0,3 °С/мин позволило снизить их число в 2-3 раза, но полностью от трещин избавиться не удалось. Проведение процесса в смеси аргона с водородом приводит к полному исчезновению внутренних дефектов с сохранением некоторого количества небольших пор, на наличие которых влияет, скорее, недостаточно высокая температура спекания.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных экспериментов было установлено, что диакрилатные мономеры этиленгликолевого ряда обладают более высокой реактивностью по сравнению с модельным HDDA. Фотоотверждаемые суспензии, содержащие данные мономеры, характеризуются большей глубиной полимеризации, однако их вязкость несколько выше. По совокупности указанных характеристик оптимальным выбором является триэтиленгликоль диакрилат, с ним же наблюдалось наилучшее разрешение трехмерной печати. В результате исследования влияния атмосферы выжигания органического связующего на образование дефектов показано, что использование инертной атмосферы позволяет предотвратить образование трещин и расслоений в объеме керамических образцов даже при достаточно быстром нагреве, благодаря отсутствию скачкообразных изменений скорости процесса за счет ингибирования окисления органических компонентов.

## БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Авторы выражают благодарность Салыкину С.Ю. за измерение динамической вязкости исходных мономеров, Федорченко С.И. за измерение вязкости фотоотверждаемых суспензий и Комротову И.С. за проведение дифференциальной сканирующей калориметрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-13-00172, <https://rscf.ru/project/22-13-00172/>. Аналитические исследования проведены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ Курчатовский институт».

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors gratefully acknowledge Salykin S.Yu. for measuring the dynamic viscosity of the initial monomers, Fedorchenko S.I. for measuring the viscosity of photocured suspensions and Komrotov I.S. for conducting differential scanning calorimetry.

The research was supported by of Russian Science Foundation (project No. 22-13-00172), <https://rscf.ru/en/project/22-13-00172/>. Analytical studies were carried out using the equipment of Research Chemical and Analytical Center NRC «Kurchatov Institute» Shared Research Facilities.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА  
REFERENCES

1. Мясников Д.А., Потураев П.С., Красновских М.П., Мокрушин И.Г. Цирконат празеодима: фазообразование при термической обработке и электрохимическое поведение. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 9. С. 6–12. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6510. **Myasnikov D.A., Poturaev P.S., Krasnovskikh M.P., Mokrushin I.G.** Praseodimum zirconate: phase formation during heat treatment and electrochemical behavior. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 9. P. 6–12. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6510.
2. Li X., Yin J., Lai Y., Zhang X., Yu S. Improved microstructure and optical properties of Nd:YAG ceramics by hot isostatic pressing. *Ceram. Int.* 2023. V. 49. N 19. P. 31939–31947. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.07.156.
3. Marulcuoglu H., Kara F. Microstructure and mechanical properties of dense Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics prepared by direct coagulation casting and cold isostatic pressing. *Mater. Sci. Eng. A*. 2022. V. 854. P. 143782. DOI: 10.1016/j.msea.2022.143782.
4. Stuer M., Bowen P., Zhao Z. Spark plasma sintering of ceramics: From modeling to practice. *Ceramics*. 2020. V. 3. N 4. P. 476–493. DOI: 10.3390/ceramics3040039.
5. Chen Z., Li Z., Li J., Li J., Liu C., Lao C., Fu Y., Liu C., Li Y., Wang P., He Y. 3D printing of ceramics: A review. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. V. 39. N 4. P. 661–687. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013.
6. Shahzad A., Lazoglu I. Direct ink writing (DIW) of structural and functional ceramics: recent achievements and future challenges. *Compos. B Eng.* 2021. V. 225. P. 109249. DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.109249.
7. Lube T., Staudacher M., Hofer A.-K., Schlacher J., Bermejo R. Stereolithographic 3D printing of ceramics: challenges and opportunities for structural integrity. *Adv. Eng. Mater.* 2023. V. 25. N 7. P. 2200520. DOI: 10.1002/adem.202200520.
8. Truxova V., Safka J., Seidl M., Kovalenko, I., Volesky L., Ackermann M. Ceramic 3D printing: Comparison of SLA and DLP technologies. *MM Sci. J.* 2020. V. 2020. P. 3905–3911. DOI: 10.17973/MMSJ.2020\_06\_2020006.
9. Zou W., Yang P., Lin L., Li Y., Wu S. Improving cure performance of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> suspension with a high refractive index resin for stereolithography-based additive manufacturing. *Ceram. Int.* 2022. V. 48. N 9. P. 12569–12577. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.01.124.
10. Huang X., Dai H., Hu Y., Zhuang P., Shi Z., Ma Y. Development of a high solid loading β-TCP suspension with a low refractive index contrast for DLP-based ceramic stereolithography. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. V. 41. N 6. P. 3743–3754. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.12.047.
11. Ermakova L.V., Dubov V.V., Saifutayarov R.R., Kuznetsova D.E., Malozovskaya M.S., Karpyuk P.V., Dosovitskiy G.A., Sokolov P.S. Influence of luminescent properties of powders on the fabrication of scintillation ceramics by stereolithography 3D printing. *Ceramics*. 2023. V. 6. N 1. P. 43–57. DOI: 10.3390/ceramics6010004.
12. Bynum S., Tullier M., Morejon-Garcia C., Guidry J., Runnoe E., Pojman J. The effect of acrylate functionality on frontal polymerization velocity and temperature. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2019. V. 57. N 9. P. 982–988. DOI: 10.1002/pola.29352.
13. Kurdikar D.L., Peppas N.A. The volume shrinkage, thermal and sorption behaviour of polydiacrylates. *Polymer*. 1995. V. 36. N 11. P. 2249–2255. DOI: 10.1016/0032-3861(95)95304-J.
14. Tikhonov A., Evdokimov P., Klimashina E., Tikhonova S., Karpushkin E., Scherbackov I., Dubrov V., Putlayev V. Stereolithographic fabrication of three-dimensional permeable scaffolds from CaP/PEGDA hydrogel biocomposites for use as bone grafts. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2020. V. 110. P. 103922. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2020.103922.
15. Klimaschewski S. F., Küpperbusch J., Kunze A., Vehse M. Material investigations on poly (ethylene glycol) diacrylate-based hydrogels for additive manufacturing considering different molecular weights. *J. Mech. Energy Eng.* 2022. V. 6. N 1. P. 33–42. DOI: 10.30464/jmee.2022.6.1.33.
16. Li H., Liu Y., Liu Y., Zeng Q., Hu K., Lu Z., Liang J. Effect of debinding temperature under an argon atmosphere on the microstructure and properties of 3D-printed alumina ceramics. *Mater. Charact.* 2020. V. 168. P. 110548. DOI: 10.1016/j.matchar.2020.110548.
17. Fu X., Zou B., Xing H., Li L., Li Y., Wang X. Effect of printing strategies on forming accuracy and mechanical properties of ZrO<sub>2</sub> parts fabricated by SLA technology. *Ceram. Int.* 2019. V. 45. N 14. P. 17630–17637. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.05.328.
18. Li H., Liu Y., Liu Y., Wang J., Zeng Q., Hu K., Lu Z. Influence of vacuum debinding temperature on microstructure and mechanical properties of three-dimensional-printed alumina via stereolithography. *3D Print. Addit. Manuf.* 2020. V. 7. N 1. P. 8–18. DOI: 10.1089/3dp.2019.0060.
19. Dubov V., Gogoleva M., Saifutayarov R., Kucherov O., Korzhik M., Kuznetsova D., Komendo I., Sokolov P. Micro-Nonuniformity of the Luminescence Parameters in Compositionally Disordered GYAGG: Ce Ceramics. *Photonics*. 2023. V. 10. N 1. P. 54. DOI: 10.3390/photonics10010054
20. Ermakova L.V., Smyslova V.G., Dubov V.V., Kuznetsova D.E., Malozovskaya M.S., Saifutayarov R.R., Karpyuk P.V., Sokolov P.S., Komendo I.Yu., Bondarou A.G., Mechinsky V.A., Korzhik M.V. Effect of a Phosphorus Additive on Luminescent and Scintillation Properties of Ceramics GYAGG:Ce. *Ceramics*. 2023. V. 6. N 3. P. 1478–1489. DOI: 10.3390/ceramics6030091
21. Hershell W.H., Bulkey R. Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollösungen. *Kolloid. Zeitschrift*. 1926. V. 39. P. 291. DOI: 10.1007/BF01432034
22. Jacobs P.F. Rapid prototyping & manufacturing: fundamentals of stereolithography. Society of Manufacturing Engineers. 1992. 434 p.
23. Komissarenko D.A., Sokolov P.S., Evstigneeva A.D., Slyusar I.V., Nartov A.S., Volkov P.A., Lyskov N.V., Evdokimov P.V., Putlayev V.I., Dosovitskiy A.E. DLP 3D printing of scandia-stabilized zirconia ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. V. 41. N 1. P. 684–690. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.09.010
24. Ermakova L.V., Кузнецова Д.Е., Поплевин Д.С., Смыслова В.Г., Карпюк П.В., Соколов П.С., Досовицкий Г.А., Чижевская С.В. Влияние акрилатного мономера на характеристики фотополимеризуемых суспензий для получения керамики из стабилизированного ZrO<sub>2</sub>. *Стекло и керамика*. 2022. Т. 95. Вып. 10. С. 03–10. DOI: 10.14489/glc.2022.10.pp.003–010. Ermakova L.V., Kuznetsova D.E., Poplevin D.S., Smyslova V.G., Karpyuk P.V., Sokolov P.S., Dosovitskiy G. A., Chizhevskaya S.V. Effect of Acrylate Monomer on the Characteristics of Photopolymerizable Suspensions for Obtaining Ceramic from Stabilized ZrO<sub>2</sub>. *Glass Ceram.* 2023. V. 79. N 9. P. 395–400. DOI: 10.1007/s10717-023-00520-w.
25. Zhang L., Huang J., Xiao Z., He Y., Liu K., He B., Xiang B., Zhai J., Kong L. Effects of debinding condition on microstructure and densification of alumina ceramics shaped with photopolymerization-based additive manufacturing technology. *Ceram. Int.* 2022. V. 48. N 10. P. 14026–14038. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.01.288.

Поступила в редакцию (Received) 20.08.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 07.10.2024