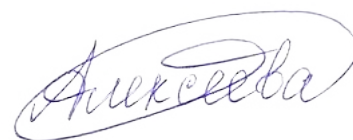


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



АЛЕКСЕЕВА ВИКТОРИЯ АНДРЕЕВНА

**ДИЗАЙН ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ
ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ 3D-ПЕЧАТИ**

1.4.4 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

академик РАН, д.х.н. Анаников Валентин Павлович

Москва – 2025

Оглавление

Список сокращений	5
1. Введение.....	6
2. Литературный обзор	12
2.1 Технологии 3D-печати	12
2.1.1 Экструзионные методы 3D-печати (FFF, DIW)	13
2.1.2 Фотополимеризационные методы 3D-печати (SLA, DLP, LCD).....	15
2.1.3 Порошковые методы 3D-печати (SLS, SLM)	16
2.2 Материалы для 3D-печати.....	17
2.2.1 Термопластичные материалы общего назначения.....	17
2.2.2 Инженерные и суперконструкционные термопласты	18
2.2.3 Композиционные материалы на основе термопластов.....	20
2.2.4 Фотополимерные композиции для 3D-печати	22
2.2.5 Конструкционные металлические сплавы для 3D-печати	23
2.3 3D-печать для производства химического оборудования.....	25
2.3.1 Химические реакторы для органического синтеза	25
2.3.2 Автоматизация/цифровизация органического синтеза	36
2.3.3 Вспомогательное лабораторное оборудование (мешалки, центрифуги, компоненты приборов)	40
2.3.4 Каталитические реакции с использованием каталитических систем, изготовленных аддитивными методами	44
2.3.5 Заключение по литературному обзору.....	53
3. Обсуждение результатов	54
3.1 FFF-технология для производства реакторов из материалов общего назначения и инженерных пластиков	54
3.1.1 Общая характеристика материалов общего назначения и инженерных пластиков	56
3.1.2 Химическая устойчивость тестовых образцов, изготовленных методом FFF, в различных растворителях	56
3.1.3 Химическая устойчивость тестовых образцов, изготовленных методом FFF, при нагревании	60
3.1.4 Термостойкость изделий, изготовленных методом FFF	62
3.1.5 Механические испытания.....	63
3.1.6 Исследование герметичности изделий, изготовленных методом FFF.....	66
3.1.7 Трансферное гидрирование в реакторах периодического действия, изготовленных методом FFF.....	67
3.1.8 Трансферное гидрирование в проточном реакторе, изготовленном методом FFF	68
3.1.9 Заключение по разделу	70
3.2 FFF-технология для производства реакторов из суперконструкционных пластиков.....	72

3.2.1 Общая характеристика суперконструкционных материалов.....	72
3.2.2 Химическая устойчивость FFF-образцов в различных растворителях при комнатной температуре	73
3.2.3 Определение химической устойчивости FFF-образцов в среде органически растворителей при повышенной температуре.....	76
3.2.4 Механические испытания.....	82
3.2.5 Определение герметичности FFF-изделий	84
3.2.6 Эксперимент на вымывание компонентов из РЕЕК посредством МСВР-ИЭР анализа.....	85
3.2.7 Оценка устойчивости РЕЕК-реактора в реакции трансферного гидрирования	87
3.2.8 Заключение по разделу	88
3.3 FFF-технология для получения реакторов, использующихся в системе жидкость-газ	89
3.3.1 Разработка и производство химических реакторов для работы при повышенных давлениях	90
3.3.2 Физические испытания реакторов, изготовленных методом FFF	96
3.3.3 Применение FFF-реакторов в органическом синтезе.....	106
3.3.4 Заключение по разделу	111
3.4 FFF-технология для производства каталитических картриджей из инженерных и суперконструкционных пластиков	112
3.4.1 Получение каталитических картриджей с нанесёнными на поверхность наночастицами Pd	113
3.4.2 Заключение по разделу	123
3.5 SLM технология для производства реакторов из металлов	124
3.5.1 Оценка химической устойчивости и каталитической активности поверхности SLM-реакторов.....	125
3.5.2 Применение SLM-технологии для изготовления каталитических картриджей, интегрируемых в проточную реакторную систему	130
3.5.3. Заключение по разделу	140
4. Экспериментальная часть	141
4.1 Экспериментальная часть к разделу 3.1	141
4.1.1 3D-печать тестовых образцов	141
4.1.2 Испытания на химическую устойчивость	142
4.1.3 Механические испытания.....	142
4.1.4 Трансферное гидрирование дифенилацетилена в реакторе периодического действия.....	142
4.1.5 Трансферное гидрирование дифенилацетилена в проточном реакторе	143
4.1.6 Интервальная съёмка	144
4.2 Экспериментальная часть к разделу 3.2.....	144
4.2.1 3D-печать образцов	144
4.2.2 Определение химической устойчивости FFF-образцов в среде органических	

растворителей при повышенной температуре.....	144
4.2.3 Механические испытания.....	145
4.2.4 Эксперименты с использованием МСВР-ИЭР	145
4.2.5 Проведение реакции трансферного гидрирование в реакторе, изготовленном из РЕЕК	145
4.3 Экспериментальная часть к разделу 3.3.....	146
4.3.1 Общая информация.....	146
4.3.2 Винилирование S-, O- и N-нуклеофилов	146
4.3.3 Синтез 4-метил(хлор)фенил-1,2,3-триазолов	146
4.3.4 Синтез мезитил-1,2,3-триазола	147
4.4 Экспериментальная часть к разделу 3.4.....	147
4.4.1 FFF-печать подложек для изготовления каталитических картриджей	147
4.4.2 Термически инициированная иммобилизация палладия на полимерный носитель	147
4.4.3 Кислотно-индуцированное осаждение палладия на полимерный носитель	148
4.4.4 Проведение реакции трансферного гидрирования дифенилацетилена	148
4.4.5 Растровая электронная микроскопия (РЭМ)	148
4.5 Экспериментальная часть к разделу 3.5.....	149
4.5.1 SLM-печать реакторов из нержавеющей стали.....	149
4.5.2 Реакция Бухвальда–Хартвига в стальном реакторе периодического действия	149
4.5.3 Реакция Сузуки в стальном реакторе периодического действия	149
4.5.4 Реакция S–Н присоединения в стальном реакторе периодического действия	150
4.5.5 Синтез винилсульфида в стальном реакторе периодического действия.....	150
4.5.6 Синтез катализатора Pd/C в стальном реакторе периодического действия	150
4.5.7 Растровая электронная микроскопия (РЭМ)	151
4.5.8 Проведение модельных реакций для оценки каталитической активности SLM-подложек.....	151
Выводы	152
Благодарности.....	154
Список литературы	155
Список публикаций по теме диссертационного исследования	164
Приложение 1.	166
Приложение 2.	169
Приложение 3.	173

Список сокращений

FFF (Fused Filament Fabrication) – технология послойного наплавления материала;
DIW (Direct Ink Writing) – прямая экструзия материала;
SLA (Stereolithography) – стереолитография;
LCD (Liquid Crystal Display) – фотополимеризация с использованием жидкокристаллического дисплея в качестве маски;
SLS (Selective Laser Sintering) – селективное лазерное спекание порошка;
SLM (Selective Laser Melting) – селективное лазерное плавление порошка;
ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene) – сополимер акрилонитрил-бутадиен-стирол;
PA (Polyamide) – полиамид;
PLA (Polylactic acid) – полилактид;
POM (Polyoxymethylene) – полиоксиметилен;
PP (Polypropylene) – полипропилен;
TPU (Thermoplastic polyurethane) – термопластичный полиуретан;
PETG (Polyethylene Terephthalate Glycol) – полиэтилентерефталатгликоль;
PC (Polycarbonate) – поликарбонат;
HIPS (High Impact Polystyrene) – ударопрочный полистирол;
POM (Polyoxymethylene) – полиоксиметилен, ацеталь;
PEEK (Polyetheretherketone) – полиэфирэфиркетон;
PPS (Polyphenylene Sulfide) – полифениленсульфид;
PEEK-CF (Polyetheretherketone with Carbon Fibers) – полиэфирэфиркетон, армированный углеволокном;
PP-GF (Polypropylene with Glass Fibers) – полипропилен, армированный стекловолокном;
PP-CF (Polypropylene with Carbon Fibers) – полипропилен с добавлением нанотрубок;
PPS-GF (Polyphenylene Sulfide with Glass Fibers) – полифениленсульфид, армированный стекловолокном;
PA-CF (Polyamide with Carbon Fibers) – полиамид, армированный углеволокном;
PA6-CF (Polyamide-6 with Carbon Fibers) – полиамид-6, армированный углеволокном;
ДМФА – диметилформамид;
ДХМ – хлористый метилен;
ДМСО – диметилсульфоксид.

1. Введение

Актуальность и степень разработанности темы исследования

В настоящее время аддитивные технологии представляют собой один из наиболее динамично развивающихся методов цифрового производства, обеспечивающий эффективное изготовление изделий из широкого спектра материалов: полимеров, композитов, металлов, керамики и др. Технология применяется как для создания конечных изделий и прототипов, так и в научно-исследовательской практике, включая химию, материаловедение и инженерные науки [1,2,3].

Для химической технологии и лабораторной практики представляет интерес метод послойного наплавления термопластичного материала (Fused Filament Fabrication, FFF). Этот метод зарекомендовал себя как надёжный и гибкий инструмент для изготовления экспериментальных лабораторных химических реакторов и вспомогательного оборудования. FFF обеспечивает возможность печати изделий из широкого ряда полимеров, включая материалы с высокой химической и термической стойкостью. Использование данного метода позволяет производить в лабораторных условиях реакторы, включающие разнообразные функциональные элементы: реакционные ёмкости и каналы, теплообменные и термостатирующие блоки, адаптеры для датчиков и электронных компонентов и др. [4,5,6].

Благодаря широкой доступности материалов и простоте настройки процессов печати, технология FFF открывает новые перспективы в области создания структурированных катализаторов. Напечатанные из термопластов подложки с заданной геометрией и пористостью служат удобной платформой для иммобилизации каталитически активных частиц различной природы, что обеспечивает возможность точной оптимизации каталитических систем под конкретные задачи органического синтеза [7,8].

В последние годы всё большее распространение приобретают порошковые методы 3D-печати, в частности, технология селективного лазерного плавления (Selective Laser Melting, SLM). Этот метод позволяет изготавливать изделия из металлических порошков (нержавеющая сталь, титановые, никелевые и алюминиевые сплавы) с высокой точностью, позволяя получать изделия с высокой плотностью и механической прочностью. Технология SLM позволяет изготавливать полностью герметичные конструкции, способные работать при повышенных давлении и температуре. Это делает данную технологию особенно перспективной для изготовления реакторов и каталитических систем, работающих в агрессивных химических средах при нагревании. Кроме этого, SLM-технология позволяет с высокой точностью изготавливать изделия со сложной внутренней геометрией, включая канальные и пористые структуры, что

открывает новые возможности для интеграции каталитически активных компонентов, как в виде нанесённых покрытий, так и в составе композитных порошков.

Несмотря на достигнутые успехи, возможности применения SLM в химической инженерии остаются недостаточно исследованными. Основные ограничения связаны с высокой стоимостью оборудования и сложностью аддитивного производства. Тем не менее, растущий интерес к гибридным подходам, совмещающим полимерную 3D-печать для прототипирования и металлическую SLM-печать для создания рабочих модулей, подчёркивает значимость развития этого направления.

Таким образом, совершенствование и интеграция методов FFF и SLM создают основу для перехода от традиционных стеклянных и металлических реакторов к интеллектуальным, цифровым и функционально адаптивным системам. Это направление представляет собой ключевой этап в развитии концепции «умной лаборатории» и способствует дальнейшей автоматизации и цифровизации процессов тонкого органического синтеза.

Цель и задачи исследования

Цель работы – развитие и экспериментальное обоснование методологии применения аддитивных технологий (FFF и SLM) для проектирования, изготовления и использования химических реакторов и каталитических систем нового поколения для процессов тонкого органического синтеза.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Изучить технологические возможности метода послойного наплавления термопластичных материалов (FFF) для изготовления химических реакторов различной конструкции с учётом физико-химических свойств используемых полимеров. Провести комплекс исследований эксплуатационных характеристик (химическая стойкость, термостойкость, герметичность, механическая прочность) FFF-реакторов и оценить их пригодность для проведения реакций тонкого органического синтеза.

2. Отработать методику проектирования и методику изготовления химических реакторов методом селективного лазерного плавления металлических порошков (SLM), обеспечивающую создание термостойких, химически инертных и герметичных систем. Оптимизировать условия каталитических процессов для их эффективной реализации в SLM-реакторах.

3. Разработать технологию производства каталитических картриджей методом экструзионного наплавления с использованием термопластичных материалов, модифицированных каталитически активными частицами. Исследовать морфологию,

химическую устойчивость и каталитическую активность полученных структур в модельных реакциях трансферного гидрирования и других процессах тонкого органического синтеза.

4. Создать и исследовать каталитические системы, изготовленные методом SLM с введением или нанесением каталитически активных компонентов на металлические подложки. Изучить их структурные, физико-химические и каталитические свойства, а также эффективность в типичных реакциях гетерогенного катализа.

Научная новизна

Впервые разработан комплексный подход к созданию химических реакторов и каталитических систем на основе аддитивных технологий, обеспечивающий переход от традиционных стеклянных и металлических аппаратов к цифровым, модульным и функционально интегрированным реакционным устройствам. Установлены закономерности влияния технологии 3D-печати (FFF и SLM), вида применяемых материалов (инженерные и суперконструкционные термопласты, металлические сплавы) на физико-химические и эксплуатационные характеристики реакторов. Предложены и реализованы новые методики создания nano-/микро-структурированных 3D-структур с иммобилизованными наночастицами палладия, обеспечивающие эффективное проведение реакций трансферного гидрирования в проточном и периодическом режимах. Впервые продемонстрирована возможность прямого использования термостойких полимеров (PEEK) и металлических сплавов, полученных методом селективного лазерного плавления, для синтеза органических соединений в условиях повышенного давления и температуры. Разработаны методологические подходы для проектирования и интеграции каталитических картриджей и реакторов с адаптируемой внутренней геометрией, что открывает новые направления в автоматизации, миниатюризации и цифровизации химического синтеза.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость работы заключается в развитии научных основ применения аддитивных технологий для изготовления химических реакторов и каталитических систем. Установлены взаимосвязи между параметрами процесса аддитивного производства, физико-химическими свойствами конструкционных материалов и эксплуатационными характеристиками полученных реакторов. На основе систематического изучения термостойкости, химической устойчивости, герметичности и механической прочности изделий сформулированы принципы выбора материалов и технологических режимов аддитивного производства для обеспечения стабильности химических процессов. Разработаны подходы к иммобилизации каталитических частиц на полимерных и металлических подложках.

Практическая значимость исследования определяется созданием воспроизводимых методик проектирования и аддитивного производства реакторов, пригодных для проведения широкого спектра органических реакций в лабораторных условиях. Предложенные конструкционные решения позволяют существенно сократить время и стоимость изготовления реакционного оборудования, обеспечивая при этом его химическую и термическую устойчивость. Разработанные каталитические картриджи на основе термопластов и металлических сплавов демонстрируют высокую активность и стабильность, что открывает перспективы для их интеграции в проточные синтетические установки, модули автоматизированного синтеза и образовательные лабораторные комплексы. Полученные результаты создают научно-техническую основу для цифровизации и индивидуализации химического оборудования с использованием аддитивных технологий.

Положения, выносимые на защиту:

- Разработан научно-обоснованный подход к проектированию и изготовлению химических реакторов с использованием аддитивных технологий (FFF и SLM), обеспечивающий создание функциональных, герметичных и химически устойчивых реакторов, пригодных для проведения органических синтезов в проточном и периодическом режимах.
- Установлены закономерности влияния вида полимерных и металлических материалов на эксплуатационные характеристики реакторов, изготовленных аддитивным методом, включая термостойкость, химическую устойчивость, прочность и герметичность. Показана возможность применения инженерных и суперконструкционных термопластов (PEEK) и сплавов (нержавеющая сталь 316L) для химического синтеза в агрессивных средах при повышенных температуре и давлении.
- С применением аддитивных технологий разработаны методики производства каталитических картриджей с иммобилизованными частицами палладия, обеспечивающие проведение реакций трансферного гидрирования с высокой конверсией и стабильностью катализатора.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов диссертационной работы обеспечена использованием комплекса современных физических, физико-химических и аналитических методов исследования, включая растровую электронную микроскопию (РЭМ), энергодисперсионный анализ (EDS/PCMA), механические испытания на растяжение и герметичность, масс-спектрометрию с электроспрей-ионизацией (МСВР-ИЭР), а также оценку химической устойчивости материалов в широком диапазоне растворителей и температур. Чистота и строение известных соединений,

использованных в данной работе, подтверждены методами спектроскопии ЯМР и ГХ-МС на аккредитованном оборудовании. Достоверность результатов экспериментов подтверждена их воспроизводимостью и согласованностью данных, полученных различными методами. Для анализа литературных и справочных источников использованы современные информационные системы и базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service), Web of Science и Scopus, а также полные тексты научных публикаций.

Структура диссертации

Настоящая диссертационная работа включает в себя введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение полученных результатов, выводы, перечень основных публикаций по теме исследования, список использованных источников, благодарности и приложение. Общий объём работы составляет 174 страниц и содержит 43 рисунка, 20 таблиц, 6 схем, 186 библиографических ссылок и приложение в 3-х частях.

Личный вклад автора

Автор диссертации принимал активное и непосредственное участие на всех ключевых этапах исследования: от формулировки научных задач и разработки методологии до сбора и критического анализа литературных данных, обработки экспериментальных результатов, формулирования выводов, а также подготовки научных публикаций и тезисов докладов. Значительная часть экспериментальной работы выполнена лично автором. В её рамках проведены разнообразные физико-химические испытания материалов, включая оценку механической прочности, химической стойкости и термостабильности тестовых образцов. Автор самостоятельно осуществлял аддитивное производство образцов и реакторов, проводил химические реакции как в периодическом, так и в проточном режимах, выполнял анализ реакционных смесей (регистрацию и интерпретацию спектров ЯМР), а также осуществлял осаждение наночастиц палладия на поверхности подложек.

Апробация работы

По результатам проведённого исследования опубликовано 3 статьи в ведущих рецензируемых зарубежных научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также представлено 9 докладов на всероссийских, региональных и международных научных конференциях. Основные результаты работы докладывались на 6-м Северо-Кавказском симпозиуме по органической химии (Ставрополь, 2022), XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2022), XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2023), X Молодежной

конференции ИОХ РАН (Москва, 2023), XXV Международной конференции по химическим реакторам (ХимРеактор-25) (Тюмень, 2023), XXV Юбилейной Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2024), Международном симпозиуме «2nd Sino-Russian Symposium on Chemistry and Materials» (Москва, 2024), VI Всероссийской конференции по органической химии (Москва, 2024) и на Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение» (YOUNG ISC) (Санкт-Петербург, 2024). Часть работы (раздел 3.2 настоящего диссертационного исследования) выполнена в рамках проекта РНФ № 22-73-00060, часть работы (раздел 3.4 настоящего диссертационного исследования) выполнена в рамках проекта РНФ № 24-73-10165, часть работы (раздел 3.5 настоящего диссертационного исследования) выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2024-531).

2. Литературный обзор

В данной главе рассматриваются современные достижения в области проектирования и изготовления 3D-печатных реакторов, химических устройств, нанесённых катализаторов, обзор основных материалов, методов функционализации, подходов к оптимизации их геометрии и оценка эффективности таких систем в модельных химических реакциях.

Современная химическая инженерия активно переходит от традиционных макромасштабных установок к миниатюризированным, высокоэффективным и управляемым системам, в частности, к микрореакторам и компактным каталитическим устройствам. Этот переход обусловлен стремлением повысить селективность, безопасность и энергоэффективность химических процессов, а также обеспечить возможность точного контроля условий реакции и быстрого масштабирования. В этом контексте всё большее значение приобретает аддитивное производство (3D-печать), поскольку оно предоставляет принципиально новые возможности для проектирования и создания сложных трёхмерных структур, изготовление которых невозможно или крайне затруднительно с использованием традиционных методов механической или химической обработки.

Особый интерес представляет применение 3D-печати для создания микрореакторов – устройств, в которых химические превращения происходят в тонких каналах. Такие системы обеспечивают высокую площадь поверхности на единицу объёма, эффективный тепло- и массоперенос, а также возможность интеграции нескольких функциональных зон в едином корпусе. Ещё более перспективным является сочетание 3D-печати с технологиями нанесения активных катализаторов: иммобилизация наночастиц, формирование структурированных носителей с заданной пористостью и геометрией. Это позволяет не просто «встраивать» катализатор в реактор, а проектировать его как неотъемлемую часть реакционной среды, оптимизированной под конкретный процесс [9,7].

2.1 Технологии 3D-печати

В последние годы аддитивное производство вышло за рамки прототипирования, найдя применение в химических науках, в частности, в органическом синтезе, где 3D-печать используется для создания кастомизированных реакторов, микрожидкостных устройств (чипов), каталитических структур и разнообразной лабораторной оснастки. Благодаря отсутствию ограничений на геометрию, быстрому процессу производства и совместимости с химически стойкими материалами, технологии 3D-печати открывают новые возможности для автоматизации, миниатюризации и оптимизации химических процессов. В данном разделе

рассматриваются ключевые аддитивные технологии, адаптированные для нужд органического синтеза (Рисунок 1).

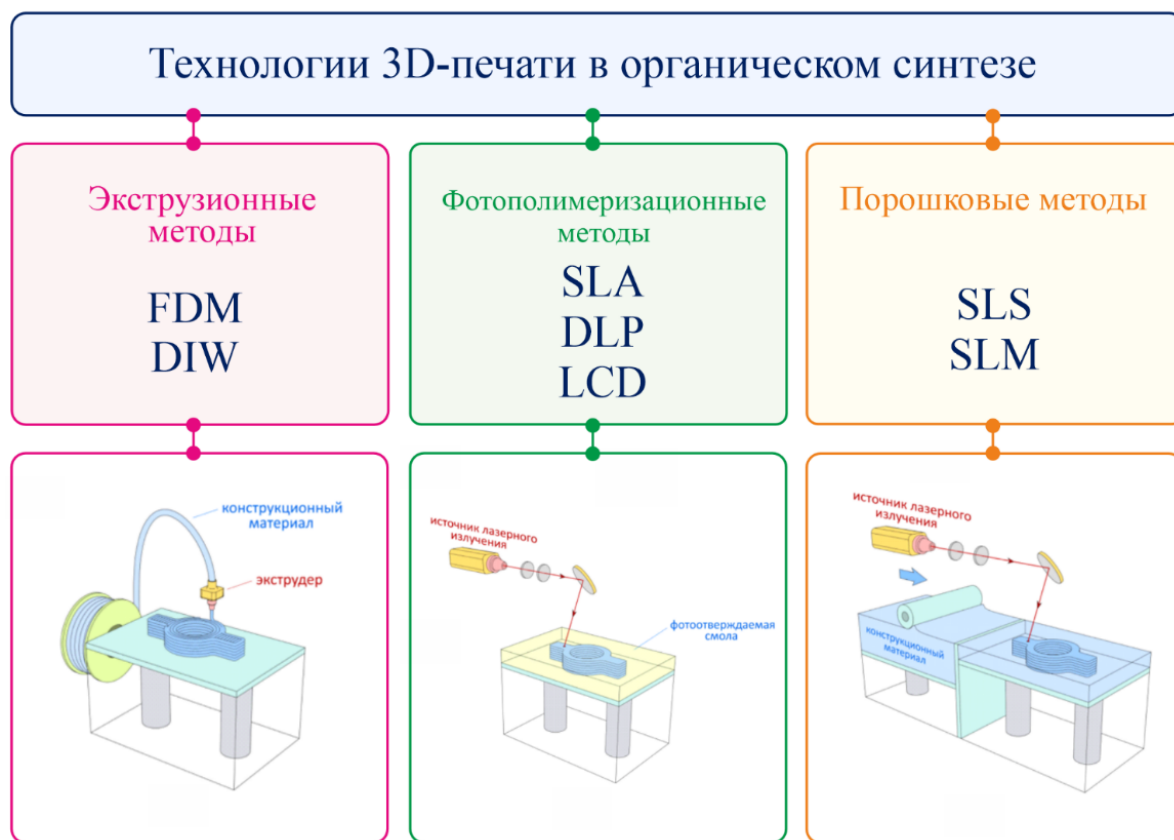


Рисунок 1. Основные группы процессов аддитивного производства, применяемые в органическом синтезе. Адаптировано из [10].

2.1.1 Экструзионные методы 3D-печати (FFF, DIW)

- Метод послойного наплавления (FFF)

Наиболее доступным методом аддитивного производства является технология послойного наплавления материала (Fused Filament Fabrication, FFF), позволяющая быстро и экономично изготавливать реакторы из термопластов. В этом методе термопластичный филамент подается через экструдер, где он нагревается до температуры плавления и экструдировается на платформу 3D-принтера через сопло. После охлаждения термопластичный полимерный материал застывает, образуя слой, который обеспечивает высокую адгезию к ранее нанесенному слою. Технология FFF известна своей простотой, экономичностью и совместимостью с широким спектром термопластичных материалов, включая материалы общего назначения (PLA, PP, ABS, PETG, HIPS), инженерные (PC, PA, POM) и суперкострукционные (PEEK, PPSU, PEI) пластики [11].

Преимуществами метода FFF являются высокая доступность и низкая стоимость оборудования и расходных материалов, а широкий выбор термопластичных полимеров позволяет подбирать материал под конкретные условия эксплуатации. Простота эксплуатации и обслуживания принтеров обеспечивает быстрое освоение технологии даже без специальной подготовки. Возможность печати крупногабаритных изделий и лёгкая интеграция пластиковых деталей с другими материалами (металл, стекло, силикон) расширяют функциональные возможности готовых изделий. Открытые платформы и гибкость настроек позволяют адаптировать процесс под нестандартные задачи, включая использование композитных филаментов с каталитически активными или проводящими наполнителями.

К недостаткам метода FFF (Fused Filament Fabrication) относятся сравнительно низкое разрешение печати (как правило, не превышающее 0,1 мм по высоте), что ограничивает его применение в микрофлюидике и других задачах, где критически важна высокая точность геометрии каналов. Кроме этого, пористая и слоистая структура готовых изделий могут приводить к утечкам реагентов и снижению химической устойчивости, что делает необходимой дополнительную постобработку, например, пропитку или нанесение защитных покрытий. Ограниченная химическая и термическая устойчивость большинства термопластичных полимеров делает их непригодными для работы с агрессивными средами или при повышенных температурах без модификации поверхности конечных изделий. Низкая адгезия функциональных покрытий и катализаторов к полимерной поверхности требует предварительной активации (например, травления). Также недостатком FFF-технологии является анизотропия механических свойств изделий из-за послойного наложения материала, что может снижать прочность изделий в направлении, перпендикулярном слоям.

- Робокастинг (DIW)

Робокастинг (Robocasting), также известный как прямая экструзия материала (Direct Ink Writing, DIW) – это экструзионный метод для создания структур из вязкой суспензии. Процесс включает в себя экструзию высоковязких «чернил», состоящих из наночастиц или микрочастиц, взвешенных в связующем веществе, через сопло. В зависимости от состава материала «чернила» затвердевают в результате испарения растворителя, термического отверждения или спекания. Робокастинг позволяет изготавливать сложные структуры из широкого ряда материалов, недоступных для FFF-технологии, что делает его идеальным для применения в микроэлектронике, устройствах хранения энергии и биомедицинских целях [12,13,14].

2.1.2 Фотополимеризационные методы 3D-печати (SLA, DLP, LCD)

3D-печать на основе фотополимеризации представляет собой группу технологий аддитивного производства, использующих светоиндуцированные химические реакции для отверждения жидких фотополимеров. Этот процесс включает в себя отверждение фоточувствительных смол за счет поглощения ультрафиолетового (УФ) или видимого света, что позволяет создавать объекты с высокой точностью и сложной геометрией [15].

- **Стереолитография (SLA)**

Стереолитография (Stereolithography, SLA) – это метод послойной фотополимеризации, появившийся в конце 1980-х годов. Он основан на использовании сфокусированного ультрафиолетового излучения для выборочного послойного отверждения жидкой фотополимерной смолы. Платформа для построения изделия постепенно опускается в резервуар с фотополимерной смолой (либо поднимается из него), при этом лазерный луч, сканируя поперечное сечение модели, инициирует локальную фотополимеризацию материала, приводящую к его отверждению и формированию твёрдого слоя. По завершении отверждения текущего слоя платформа смещается на заданную высоту (вниз или вверх, в зависимости от архитектуры системы), открывая доступ к неотверждённой смоле для формирования последующего слоя [16].

- **3D-печать с помощью DLP-проекции**

DLP-печать – метод аддитивного производства, основанный на послойном отверждении фотополимерной смолы с помощью проецируемого цифрового изображения, формируемого микрозеркальной матрицей (Digital Micromirror Device, DMD). Метод DLP основан на принципах SLA, но вместо лазера используется цифровой проектор. Проектор отображает каждый слой как 2D-изображение, отверждая весь слой одновременно. Такой подход значительно ускоряет процесс печати по сравнению с SLA, где лазер должен отслеживать геометрию точно (векторное сканирование) [17].

- **Фотополимеризация с использованием жидкокристаллического дисплея в качестве маски (LCD)**

Фотополимеризация с использованием жидкокристаллического дисплея в качестве маски (Liquid Crystal Display, LCD) – метод 3D-печати, который относится к технологии стереолитографии. В отличие от классической SLA, где используется лазер для отверждения фотополимерной смолы, в LCD-печати источником света служит матрица светодиодов. Эта матрица испускает УФ-излучение через маску, которая соответствует слою модели, и одновременно отверждает целый слой смолы [18].

Фотополимеризационные методы 3D-печати активно используются для создания микрореакторов и микрофлюидных устройств со сложной внутренней архитектурой, лабораторий-на-чипе, катализаторов, моделей молекул и корпусов для датчиков, биосовместимых устройств, форм и шаблонов для литья. Фотополимеризационные методы обеспечивают высокую точность, экономию времени и возможность кастомизации под конкретные задачи [19].

2.1.3 Порошковые методы 3D-печати (SLS, SLM)

- Селективное лазерное спекание (SLS)

Селективное лазерное спекание (Selective Laser Sintering, SLS) – это аддитивный метод производства, в котором используется лазер для спекания порошкового материала. В процессе печати лазер нагревает частицы порошка до температуры их спекания (не плавления), создавая твердую структуру слой за слоем. После завершения печати изделие извлекается из неспечённого порошка.

В качестве материалов для SLS-печати используются полимерные порошки (например, полипропилен, полиамид, полиэфирэфиркетон), а также композитные материалы с добавлением металлов или керамики [20,21]. Достоинствами данной технологии является высокая прочность готовых изделий и их химическая стойкость. SLS-технология позволяет изготавливать изделия со сложной геометрией без использования поддерживающих структур. Эта особенность востребована в химии при изготовлении реакторов сложной формы [22].

- Селективное лазерное плавление (SLM)

Селективное лазерное плавление (Selective Laser Melting, SLM) – это аддитивная технология, в которой объёмные монолитные металлические детали создаются путём послойного селективного сплавления частиц металлического порошка под действием лазерного луча. В отличие от методов спекания, в SLM достигается полное плавление материала, что обеспечивает получение изделий с высокой механической прочностью, минимальной пористостью и свойствами, сопоставимыми с изделиями, изготовленными литьём, штамповкой и механической обработкой.

В химии технология селективного лазерного плавления находит применение при изготовлении реакторов, каталитических систем, теплообменников, фильтров, корпусов для аналитического оборудования и электродов [23]. Благодаря высокой точности воспроизведения геометрии, отличной механической прочности даже при повышенных давлениях и способности формировать сложные пространственные структуры, SLM-изделия оказываются особенно

востребованными для эксплуатации в экстремальных химических и физических условиях. В качестве материалов используются металлические порошки, такие как нержавеющая сталь, алюминий, титан, инконель и другие сплавы [24].

2.2 Материалы для 3D-печати

Выбор материала в аддитивном производстве определяет не только технологическую реализуемость изделия, но и его функциональные, механические и эксплуатационные характеристики. В условиях стремительного развития 3D-печати спектр используемых материалов расширился: фотополимерные смолы, базовые термопласты, инженерные и суперконструкционные полимеры, металлические порошки и различные композиты (Рисунок 2), что открывает возможность производства функциональных изделий с заданными эксплуатационными характеристиками [25 , 26]. В данном разделе представлен систематизированный обзор основных классов материалов, применяемых в современных аддитивных технологиях, с акцентом на их свойства в химической области применения.



Рисунок 2. Материалы для 3D-печати, активно использующиеся в основных аддитивных технологиях при производстве изделий, применяемых в органическом синтезе.

2.2.1 Термопластичные материалы общего назначения

В аддитивном производстве, особенно в методе FFF, ключевую роль играют термопластичные полимеры – материалы, способные многократно размягчаться при нагревании и затвердевать при охлаждении без изменения химической структуры. Среди них выделяется группа материалов общего назначения, которые отличаются доступностью, простотой печати, низкой стоимостью и широкой совместимостью с большинством 3D-принтеров, включая профессиональное

промышленное оборудование. К таким материалам относятся: PLA (полилактид), ABS (акрилонитрилбутадиенстирол), PETG (гликоль-модифицированный полиэтилентерефталат), PP (полипропилен), SBS (стирол-бутадиен-стирол), PVA (поливиниловый спирт), TPU (термопластичный полиуретан). Эти материалы используются не только для создания прототипов, но и для производства функциональных изделий, в частности, корпусов, держателей, штативов, подставок, применяемых в химических исследованиях и технологиях [27].

Свойства этих материалов достаточно разнообразны и во многом определяют области их практического использования: PLA является жёстким полимером с низкой термостойкостью (~55–60°C), идеально подходит для визуальных моделей и образовательных целей. ABS – ударопрочный, умеренно термостойкий (до 90–100°C), но даёт усадку и требует печати с закрытой камерой; подходит для функциональных деталей техники. PETG – прочный, влагостойкий, с хорошей адгезией и минимальной усадкой, что делает его универсальным для изготовления корпусов и резервуаров. PP является химически инертным, гибким и усталостно-стойким материалом, с низкой адгезией к платформе принтера в ходе печати, широко применяется в производстве химического оборудования. SBS – материал с высокой эластичностью и ударной вязкостью, легко печатается, подходит для амортизирующих элементов и мягких прототипов. PVA – водорастворимый материал, который используется исключительно как поддерживающий материал при печати изделий со сложной геометрией из PLA или других совместимых полимеров. TPU обладает высокой эластичностью, износостойкостью и устойчивостью к многократным деформациям, идеален для уплотнителей и прокладок, не контактирующих с агрессивной средой [28,29].

2.2.2 Инженерные и суперконструкционные термопласты

В рамках современных исследований в области аддитивного производства значительное внимание уделяется применению инженерных и суперконструкционных термопластов, обладающих комплексом физико-механических, термических и химических свойств, позволяющих использовать их не только для прототипирования, но и для изготовления функциональных конечных изделий, используемых в условиях повышенных эксплуатационных нагрузок.

Среди инженерных термопластов, активно используемым в аддитивных технологиях, в частности, в методах FFF и SLS, особое место занимают материалы, сочетающие высокие механические, термические и химические характеристики, что определяет их широкое применение в промышленности и научных областях применения. Поликарбонат (PC) выделяется среди прочих благодаря своей исключительной ударопрочности и высокой температуре

стеклования ($T_g \approx 145\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$). Эти свойства делают его подходящим для изготовления деталей, требующих одновременно прочности и умеренной теплостойкости, например, защитных экранов, корпусов приборов, а также компонентов, используемых в аэрокосмической и автомобильной отраслях, где важна стабильность при повышенных температурах.

Различные полиамиды, такие как PA6, PA66 и особенно PA12, характеризуются высокой износостойкостью, упругостью, низким коэффициентом трения и устойчивостью к воздействию масел, растворителей и других агрессивных химических сред. Благодаря этим качествам они широко применяются при производстве функциональных механических элементов: зубчатых колёс, подшипников, направляющих втулок, а также пористых или волокнистых структур, имитирующих текстильные материалы. В SLS-печати PA12 особенно популярен благодаря хорошей текучести порошка и стабильности спекания. Ударопрочный полистирол (HIPS), хотя и уступает перечисленным материалам по термостойкости и прочности, играет важную вспомогательную роль в аддитивном производстве. Он часто используется в качестве растворимого поддерживающего материала при FFF-печати сложных геометрических форм, особенно в сочетании с такими материалами, как ABS. HIPS легко удаляется после печати с помощью органических растворителей (например, лимонена), что значительно упрощает постобработку и позволяет реализовывать конструкции с внутренними полостями и тонкими деталями.

Акрилонитрилстиролакрилат (ASA) по механическим характеристикам близок к ABS, однако превосходит его по устойчивости к ультрафиолетовому излучению и атмосферным воздействиям; полиоксиметилен (POM, ацеталь) отличается низким коэффициентом трения, высокой жесткостью и размерной стабильностью, что позволяет применять его для точных механических компонентов, таких как подшипники и втулки [30].

К категории суперконструкционных термопластов относятся полимеры с выдающимися эксплуатационными характеристиками: высокой термостойкостью, исключительной химической инертностью, механической прочностью и, зачастую, биосовместимостью. Их применение в аддитивном производстве требует специализированного оборудования: экструдеры с возможностью нагрева до $350\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$, подогреваемые рабочие камеры ($180\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$) и, в ряде случаев, поддержание инертной атмосферы для предотвращения термодегradации материала. В частности, поливинилиденфторид (PVDF) отличается высокой устойчивостью к агрессивным химическим средам (включая кислоты, щёлочи и органические растворители), отличными электроизоляционными свойствами и стабильностью при длительной эксплуатации. Благодаря этому он находит применение в химическом машиностроении, производстве лабораторного оборудования, а также в микроэлектронике и системах водоподготовки.

Полиэфирэфиркетон (PEEK) является одним из наиболее изученных и востребованных высокотемпературных полимеров. Его рабочая температура достигает 250 °С, при этом материал сохраняет высокую механическую прочность, устойчивость к радиации и износу, а также биосовместимость. Эти качества обусловили широкое использование PEEK в медицине (хирургические инструменты, ортопедические импланты), аэрокосмической промышленности и нефтегазовом секторе. Полиэфиркетонкетон (PEKK) является аналогом PEEK, обладающим схожим набором свойств, но с повышенной прочностью на сжатие, более высоким модулем упругости и улучшенной технологичностью в аддитивном производстве. Это делает PEKK особенно привлекательным для высоконагруженных компонентов в авиации и космической технике. Полифениленсульфид (PPS) демонстрирует выдающуюся термо- и химическую стойкость, не поддерживает горение и сохраняет стабильность даже при длительном воздействии температур до 240 °С. Он широко применяется в условиях, где требуется устойчивость к агрессивным реагентам и высоким температурам, например, в насосах, клапанах и компонентах выхлопных систем. Полифенилсульфон (PPSU) отличается высокой ударной вязкостью, стойкостью к стерилизации паром и гамма-излучению, используется в медицинских многоразовых инструментах и авиации; полиэфиримид (PEI, коммерческое название Ultem) – материал с температурой стеклования около 217 °С, обладает огнестойкостью, высокой жесткостью и стабильностью в широком диапазоне температур, что делает его предпочтительным для электроники и пищевой промышленности [31,³²].

Применение данных материалов в аддитивных технологиях требует не только технической адаптации оборудования, но и глубокого понимания реологических характеристик, кинетики кристаллизации, адгезии между слоями, остаточных напряжений и усадки [33,34,35].

2.2.3 Композиционные материалы на основе термопластов

Композиционные материалы на основе термопластов, армированные волокнами (углеволокно – CF, стекловолокно – GF), представляют собой важный класс материалов для аддитивного производства, направленный на преодоление ограничений чистых полимеров по прочности, жёсткости, ползучести, термостойкости и химической стойкости. Такие композиты, как PA-CF (полиамид, армированный углеродным волокном), PP-CF и PP-GF (полипропилен, армированный углеродным- и стекловолокном), PEEK-CF (полиэфирэфиркетон с углеродным волокном) и PPS-GF (полифениленсульфид со стекловолокном), позволяют существенно повысить модуль упругости (на 50–300% по сравнению с матрицей), предел прочности при растяжении, теплостойкость и химическую устойчивость, теплопроводность и размерную стабильность, а также снизить коэффициент линейного теплового расширения. Особенно ценными являются композиты на основе суперконструкционных термопластов, например,

PEEK-CF и PPS-GF, которые сочетают исключительную термостойкость (до 250–260°C), химическую инертность и огнестойкость с высокой удельной прочностью, что делает их незаменимыми в авиакосмической отрасли, энергетике и медицине для изготовления лёгких, но прочных деталей, таких как кронштейны, теплообменники, корпуса электроники, имплантаты. Армирование также снижает склонность к усадке и деформации при охлаждении, что критично для точности геометрии изделий [36,37].

Преимущества таких композитов заключаются не только в улучшении механических характеристик, но и в повышении функциональности изделий. Например, PA-CF обеспечивает высокую износостойкость и демпфирующие свойства, что востребовано в машиностроении; PP-GF сохраняет химическую стойкость полипропилена, но приобретает жёсткость, необходимую для корпусов химической аппаратуры; PEEK-CF демонстрирует биосовместимость и радиационную стойкость, открывая путь к производству имплантов и деталей для МРТ-оборудования. При этом использование армированных материалов требует адаптации технологических параметров печати – повышенной температуры экструзии, износостойких сопел (твердосплавных или сапфировых), а также контроля ориентации волокон в слое для минимизации анизотропии свойств [38,39].

Кроме этого, одним из перспективных подходов является использование нанокompозитов, в которых в качестве наполнителей выступают углеродные наноматериалы, такие как графен, углеродные нанотрубки (CNTs) и технический углерод. Такие нанонаполнители обеспечивают высокую электропроводность, большую удельную поверхность и химическую стабильность, что делает их идеальными для создания проводящих термопластичных филаментов, совместимых с методом FFF.

Наиболее часто в качестве полимерной матрицы используются такие термопласты, как PA, PLA, ABS, полиимид (PI) и полиуретан (PU). Эффективность проводимости таких композитов определяется достижением перколяционного порога – минимальной концентрации нанонаполнителя, при которой формируется непрерывная проводящая сеть в полимерной матрице. Например, в системе PLA/нанографит перколяционный порог достигается при содержании наполнителя около 20–25 мас. %, тогда как в коммерчески доступных филаментах содержание углеродного наполнителя часто не превышает 8 %, что ограничивает электрохимическую активность получаемых изделий [40].

Помимо углеродных наноматериалов, в качестве наполнителей могут применяться металлические (Au, Ag, Cu, Pt) и оксидные (ZnO, TiO₂, WO₃, Ni(OH)₂) наночастицы, которые придают композитам каталитические, оптические или биосенсорные свойства. Следует

отметить, что выбор типа и концентрации наполнителя позволяет целенаправленно модифицировать функциональные характеристики термопластичных композитов для широкого спектра приложений, от электрохимических сенсоров до биомедицинских устройств [41,42].

Таким образом, композитные термопласты позволяют получать функциональные, лёгкие, термически и механически стойкие изделия с высокой сложностью геометрического дизайна, что определяет их ключевую роль в современных исследованиях по применению 3D-печати [43].

2.2.4 Фотополимерные композиции для 3D-печати

Фотополимерные композиции представляют собой класс материалов, используемых в аддитивных технологиях на основе фотополимеризации, таких как стереолитография (SLA), DLP и LCD-печать. Эти композиции представляют собой жидкие олигомерно-мономерные смеси, содержащие фотоинициаторы, чувствительные к УФ-излучению определённой длины волны (обычно 365–405 нм), и способные к быстрой полимеризации под действием света. Фотополимеры позволяют достигать высочайшего разрешения (до 10–25 мкм), гладкой поверхности и точного воспроизведения геометрии, что делает их незаменимыми в ювелирном деле, стоматологии, микрофлюидике, биомедицинском прототипировании и производстве мастер-моделей для литья. В зависимости от функционального назначения выделяют стандартные (жёсткие, прозрачные), инженерные (высокопрочные, термостойкие), биосовместимые (для хирургических имплантов), гибкие (эластомерные) и фотополимеры с низкой зольностью после выжигания [44,45].

Научный интерес к фотополимерным композициям обусловлен необходимостью управления их реологией, кинетикой полимеризации, объёмной усадкой и остаточными напряжениями, которые напрямую влияют на точность, стабильность размеров и долговечность изделий. Актуальными направлениями исследований являются: разработка гибридных систем с нанонаполнителями (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2) для повышения прочности и термостойкости, создание двухфотонных и тиксотропных смол для биопечати, а также постфункционализация напечатанных структур, например, путём последующей термообработки или УФ-отверждения для улучшения химической стойкости [46].

Среди наиболее распространённых фотополимерных композиций, применяемых в промышленной и исследовательской 3D-печати, выделяются: стандартные акрилатные смолы, обеспечивающие высокое разрешение и гладкую поверхность для визуальных прототипов; инженерные фотополимеры, предназначенные для функционального тестирования; биосовместимые смол, используемые в стоматологии и хирургическом моделировании; гибкие и эластомерные композиции, имитирующие резину и силикон; керамические и композитные

материалы, содержащие нанонаполнители (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2) для повышения прочности и термостойкости; а также смолы с низкой зольностью, предназначенные для литья металлов по выплавляемым моделям [47,48,49].

Таким образом, фотополимерные композиции формируют отдельный, динамично развивающийся сегмент аддитивного производства, требующий системного подхода к выбору, модификации и стандартизации материалов для обеспечения воспроизводимости и функциональности конечных изделий.

2.2.5 Конструкционные металлические сплавы для 3D-печати

Конструкционные металлические сплавы для 3D-печати включают титановые (например, Ti-6Al-4V), алюминиевые (AlSi10Mg), никелевые сплавы (Inconel 718, 625), нержавеющие стали (316L, 17-4PH) и кобальт-хромовые сплавы [50]. Эти материалы обладают высокой прочностью, коррозионной стойкостью и термостойкостью, что позволяет применять их в аэрокосмической, медицинской и машиностроительной отраслях. Благодаря аддитивным технологиям возможно изготовление сложных изделий с оптимизированной структурой, недостижимых традиционными методами литья или механической обработки.

Сплавы для 3D-печати подбираются с учётом требований к механическим, термическим и коррозионным свойствам конечных изделий [51]. Так, например, титановые сплавы (например, Ti-6Al-4V) отличаются высоким отношением прочности к плотности, биосовместимостью и устойчивостью к коррозии, что делает их идеальными для аэрокосмической промышленности и медицины [52]. Алюминиевые сплавы (в первую очередь AlSi10Mg) обладают низкой плотностью, хорошей теплопроводностью и достаточной прочностью после термообработки, применяются в лёгких конструкциях автомобилей и авиации. Никелевые сплавы, такие как Inconel 718 и Inconel 625, отличаются способностью сохранять высокую механическую прочность при экстремальных температурах в диапазоне от 700 до 1000 °C. Кроме того, они обладают отличной устойчивостью к окислению, коррозии и ползучести, что делает их незаменимыми при изготовлении деталей, работающих в условиях интенсивного теплового и механического нагружения: лопаток газовых турбин, компонентов реактивных двигателей, элементов теплообменного и энергетического оборудования.

Нержавеющие стали, в частности 316L и 17-4PH, также находят широкое применение в аддитивном производстве благодаря своим сбалансированным эксплуатационным характеристикам. Сталь 316L обеспечивает высокую коррозионную стойкость даже в агрессивных средах (включая хлоридсодержащие растворы), хорошую свариваемость и биосовместимость, что делает её подходящей для химического и фармацевтического

оборудования, лабораторных реакторов и медицинских имплантов. Сталь 17-4PH, в свою очередь, после термической обработки (старения) достигает высокой твёрдости и прочности при сохранении достаточной коррозионной устойчивости, что позволяет использовать её для производства прецизионных инструментов, формирующих элементов, а также ответственных механических узлов. Кобальт-хромовые сплавы (CoCrMo) демонстрируют исключительную износостойкость, биосовместимость и жаропрочность, широко используются в стоматологии, ортопедии и газотурбинных установках. Все эти сплавы адаптированы для аддитивного производства, позволяя получать изделия с контролируемой микроструктурой, минимальными остаточными напряжениями и свойствами, сопоставимыми или превосходящими аналоги, изготовленные традиционными методами [53].

Выбор сплава определяется не только функциональными требованиями, но и особенностями процесса 3D-печати: скоростью охлаждения, анизотропией свойств, необходимостью последующей термообработки и параметрами порошка (размер, форма, текучесть).

Размер частиц металлических порошков для 3D-печати и требования к ним строго регламентированы технологией аддитивного производства. Для SLM-метода оптимальный размер частиц порошка лежит в диапазоне от 5 до 45 мкм, иногда до 63 мкм. Мелкие фракции обеспечивают плотную упаковку слоя, хорошую текучесть и высокое разрешение печати. Для равномерного распределения слоя и стабильного процесса плавления необходим узкий гранулометрический состав и сферическая форма частиц, которая обеспечивает высокую текучесть, плотную упаковку и равномерное распределение материала по рабочей платформе 3D-принтера. Низкая влажность и отсутствие оксидов и различных примесей в составе критичны для предотвращения появления дефектов (пор, трещин) и обеспечения стабильного плавления в ходе печати. Воспроизводимость свойств порошка необходима для сохранения однородности механических характеристик изделий [54].

Способы получения конструкционных металлических сплавов для 3D-печати можно разделить на 4 основных метода. Первый – это плазменное распыление (Plasma Atomization, PA), который применяется для титана и сплавов с высокой температурой плавления. Расплавленный металл распыляется инертным газом в плазменной струе. Этот метод даёт очень чистые, сферические частицы. Часто используется для медицинских и аэрокосмических сплавов. Вторым методом является газовое распыление (Gas Atomization, GA) – наиболее распространённый метод. Расплав металла распыляется струёй инертного газа (аргон, азот), что позволяет получать порошки с контролируемым размером и хорошей сферичностью. Подходит для большинства конструкционных сплавов. Третий метод – это электродно-индукционное плавление с последующим газовым распылением (Electrode Induction Melting Gas Atomization, EIGA).

Данный метод является бесконтактным методом плавки с последующим газовым распылением и используется для активных металлов (титан, цирконий), чтобы избежать загрязнения материалом тигля. И, наконец, четвертый метод – плазменный вращающийся электродный процесс (Plasma Rotating Electrode Process, PREP). В данном методе вращающийся электрод из чистого сплава плавится плазменной дугой, капли отрываются центробежной силой и застывают в сферические частицы, что даёт очень чистый порошок с более узким диапазоном размеров и высокой стоимостью [55,56,57,58].

2.3 3D-печать для производства химического оборудования

2.3.1 Химические реакторы для органического синтеза

Химические реакторы являются центральным элементом любой синтетической установки, определяя не только эффективность и селективность химических превращений, но и безопасность их проведения. На протяжении десятилетий в лабораторной практике доминировали стеклянные реакторы благодаря их прозрачности, химической инертности и простоте конструкции. Однако с развитием современных направлений органического синтеза, таких как проточная химия, каталитические процессы с участием газообразных реагентов, реакции под давлением и при повышенных температурах, возникла острая необходимость в новых типах реакторов, сочетающих функциональную гибкость, механическую прочность, термо- и химическую стойкость, а также возможность быстрой адаптации под конкретные задачи [59,60,61,62,63,64,65,66].

В статье С. Дж. Фанга и соавторов (2021) представлена разработка фотокаталитического реактора, полностью изготовленного методом DLP-печати. Основной целью работы является создание устойчивой и легко масштабируемой системы для очистки сточных вод от органических загрязнителей, в частности, красителя родамина В (RhB). Особенностью подхода является не только 3D-печать корпуса реактора, но и иммобилизация фотокатализатора непосредственно на его внутренней поверхности в виде покрытия из нанокompозита на основе нитрида углерода ($g-C_3N_4$). Реактор выполнен в виде двухкомпонентной конструкции: основной корпус изготовлен из высокотемпературной фотополимерной смолы с термостойкостью до $\sim 300^\circ C$, а крышка – из прозрачной смолы, пропускающей до 92 % видимого света (Рисунок 3а,б). Такая конструкция позволяет эффективно подавать свет к активной зоне и одновременно выдерживать условия термической полимеризации покрытия при $120^\circ C$. Катализатор был модифицирован посредством фотопрививки гидроксиэтилметакрилата (HEMA), что позволило улучшить его диспергируемость и обеспечило возможность формирования на поверхности напечатанного реактора прочной полимерной плёнки, сшитой ковалентными связями. Эксперименты показали, что система достигает 95,6 % удаления RhB за 24 ч при облучении

светодиодом (50 Вт) и сохраняет 98,5 % активности после пяти циклов использования, что подтверждает высокую стабильность иммобилизованного покрытия. Важным преимуществом предложенного решения является полный отказ от стадии центрифугирования или фильтрации, необходимой при использовании порошковых катализаторов, что упрощает эксплуатацию и снижает риск вторичного загрязнения [67].

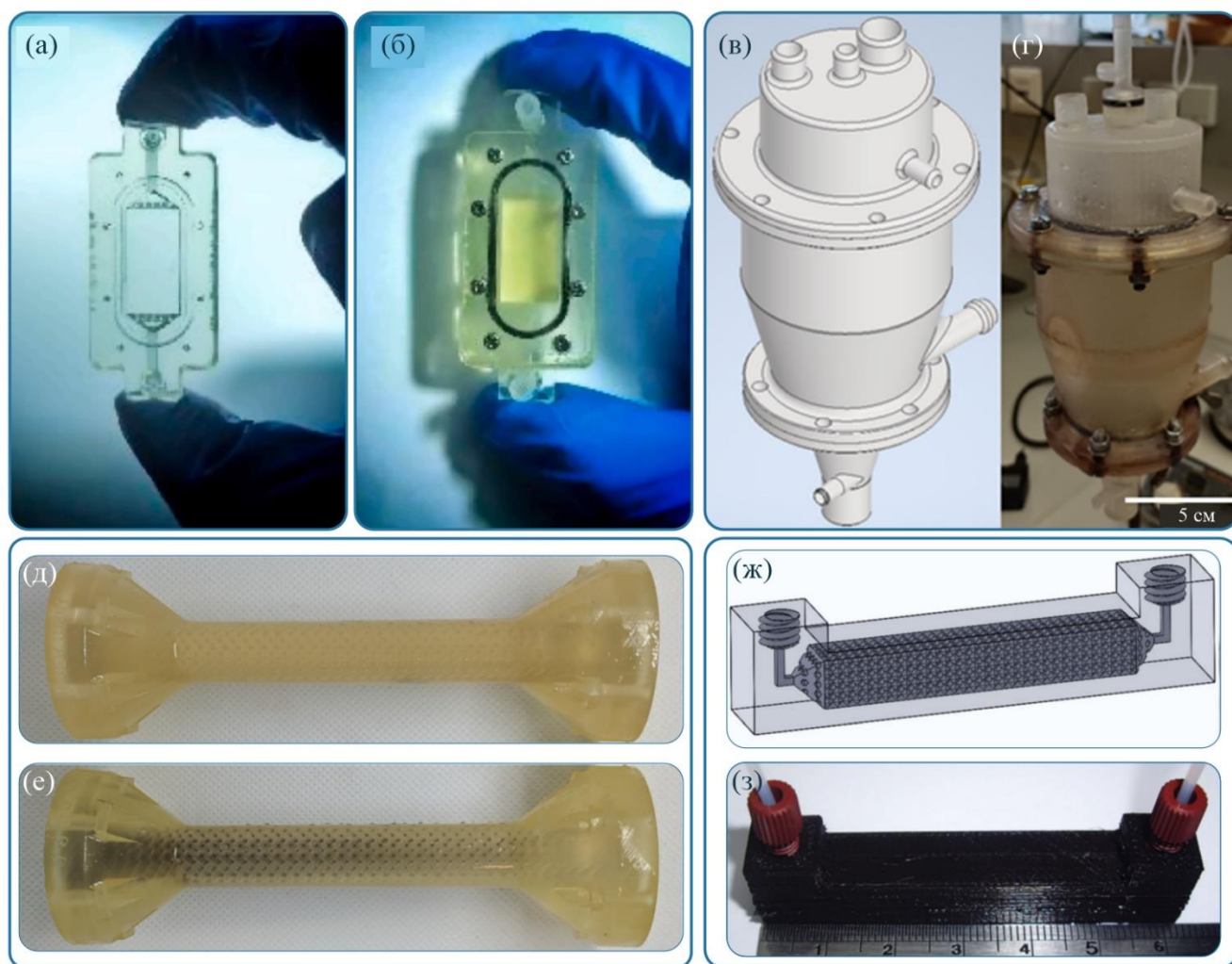


Рисунок 3. (а) Сравнение размеров фотореактора по сравнению с рукой; 3D-печатный фотореактор с нанесенной тонкой пленкой покрытия на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$; (б) собранный фотореактор, закрепленный резиновым кольцом и винтом по краю; (в) окончательный проект кристаллизатора с псевдоожиженным слоем; (г) готовый прототип, напечатанный на 3D-принтере и оснащенный перемешивающим элементом; (д) реактор POCS: до активации, (е) после активации; ж) модель проточного реактора, з) фотография изготовленного проточного реактора, функционализированного наночастицами CuO . Адаптировано из [67, 68, 69, 71].

В работе Н. Ниса и соавторов (2023) представлено исследование, посвящённое применению аддитивного производства для создания лабораторного кристаллизатора непрерывного действия (Рисунок 3в,г). Кристаллизатор был спроектирован как модульная система из трёх частей: верхней крышки с портами для подачи раствора, зондов и заправки, среднего цилиндрического корпуса с

рубашкой охлаждения и нижнего конического сегмента с патрубком отбора продукта. Изготовление всех компонентов выполнено методом стереолитографии (SLA) на принтере Form 3 с использованием термостойкой фотополимерной смолы, обеспечивающей химическую устойчивость к этанолу и воде, а также термостабильность до ~ 238 °C. В ходе разработки авторы прошли три итерации дизайна нижней части, чтобы достичь устойчивого псевдооживленного слоя кристаллов: коническая геометрия, продолжающая форму основного корпуса, обеспечила необходимое распределение потоков. Экспериментальная валидация на модели кристаллизации ацетилсалициловой кислоты в этаноле подтвердила работоспособность устройства: при низкой пересыщенности и подаче затравки (50–100 мкм) система достигала стационарного режима за 20–30 минут, выдавая кристаллы увеличенного размера с гладкой поверхностью и сохранённой призматической морфологией. Модульность конструкции и гибкость 3D-печати позволили не только быстро вносить изменения в геометрию, но и открывают перспективы для адаптации кристаллизатора под другие режимы [68].

В статье Ф. Отаолы и соавторов (2023) представлено исследование, посвящённое применению аддитивных технологий для создания микроструктурированных химических реакторов, предназначенных для проведения реакций гетерогенного катализа в проточном режиме. В качестве модельной реакции выбрано кросс-сочетание Сузуки–Мияуры, которое представляет собой важный процесс в синтезе фармацевтических соединений. Авторы сравнивают два типа реакторов: монолитный реактор с прямыми каналами и перспективную конструкцию на основе периодической открытой ячеистой структуры (Periodic Open Cell Structure, POCS) с алмазной геометрией элементарной ячейки. Оба реактора были изготовлены методом стереолитографии (SLA) из высокотемпературной фотополимерной смолы, а их внутренние поверхности функционализированы путём двухэтапной химической активации: щелочного гидролиза эфирных групп с последующим нанесением палладия из раствора Na_2PdCl_4 . Несмотря на близкую площадь контакта фаз, реактор с POCS-структурой (Рисунок 3д,е) продемонстрировал значительно более высокую конверсию по сравнению с монолитным аналогом. Это объясняется совокупностью факторов: увеличенным временем пребывания реагентов в структуре за счёт более сложной гидродинамики, повышенной пористостью (0,88 против 0,56) и, как следствие, более эффективным распределением потока, а также большим количеством иммобилизованного палладия (4,5 мг против 2,75 мг). При этом вымывание катализатора оказалось минимальным (<1% при первом запуске и <0,2% при последующих), что подтверждает стабильность иммобилизации [69].

В статье К. С. Ерохина и В. П. Ананикова (2023) представлена концепция пространственной миниатюризации химических реакторов для органического синтеза на примере компактного и герметичного картриджа для генерации ацетилена из карбида кальция (Рисунок 4). Авторы подчёркивают, что традиционные установки для получения газов из твёрдых реагентов занимают

значительное лабораторное пространство (до $\sim 1 \text{ м}^3$) и требуют длительной подготовки, что снижает эффективность и безопасность экспериментов. В отличие от этого, предложенный картридж, изготовленный методом FFF-печати из PETG-пластика, имеет объём всего около 10 см^3 и позволяет запускать генерацию ацетилена за 1 минуту простым введением воды через иглу шприца. Ключевой особенностью конструкции является плотная трёхмерная упаковка функциональных зон внутри монолитного корпуса: реакционной камеры с предварительно загруженным CaC_2 , длинного канала-ловушки для удержания капель влаги и отдельной осушительной камеры с CaCl_2 . Это обеспечивает получение сухого ацетилена, сравнимого по чистоте с газом из баллона. Благодаря герметичности, картридж пригоден для долгосрочного хранения, что подтверждено стабильностью выхода газа через месяц после печати. Материал PETG выбран из-за низкой усадки в ходе печати и достаточной термостойкости: при экзотермической реакции гидролиза температура корпуса не превышает $48 \text{ }^\circ\text{C}$, что значительно ниже точки плавления полимера ($\sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$). В целях безопасности конструкция предусматривает сброс избыточного давления через входное отверстие, предотвращая взрыв. Авторы успешно применили картридж в синтезе серосодержащих соединений – бис(арилтио)-замещённых этиленов и бутадиенов, а также в клик-реакции с получением триазолов, демонстрируя его высокую эффективность и универсальность. Кроме того, разработана новая методика получения Z-селективных 1,2-бис(алкилтио)этиленов с использованием ацетилена из картриджа [70].

Работа Ч.-К. Су и Х.-Х. Цзэн (2019) посвящена разработке функционализированного проточного реактора, изготовленного методом трёхмерной печати, однако её основное применение лежит в области аналитической химии и биосенсорики, а не в органическом синтезе. Тем не менее, работа представляет интерес в контексте аддитивного производства химических реакторов благодаря использованию нанокompозитных материалов. Авторы включили наночастицы оксида меди (CuO) непосредственно в полилактидный (PLA) филамент перед печатью, что позволило создать реактор с каталитической активностью, имитирующей ферментативные процессы (оксидазу и пероксидазу) (Рисунок 3ж,з). Такой реактор способен без участия природных ферментов катализировать окисление глюкозы с последующей генерацией активных форм кислорода, что используется для онлайн-мониторинга глюкозы в биологических жидкостях. Хотя реактор не применялся для синтеза органических соединений, методология его создания, включающая прямую интеграцию каталитически активных наноматериалов в полимерную матрицу при печати, открывает перспективы для разработки автономных каталитических систем в органическом синтезе. Подобный подход позволяет изготавливать одноразовые, стабильные и термостойкие реакторы с заданной геометрией реакционной зоны (в работе использованы упорядоченные октаэдры для увеличения поверхности контакта), что особенно актуально для проточных реакций [71].

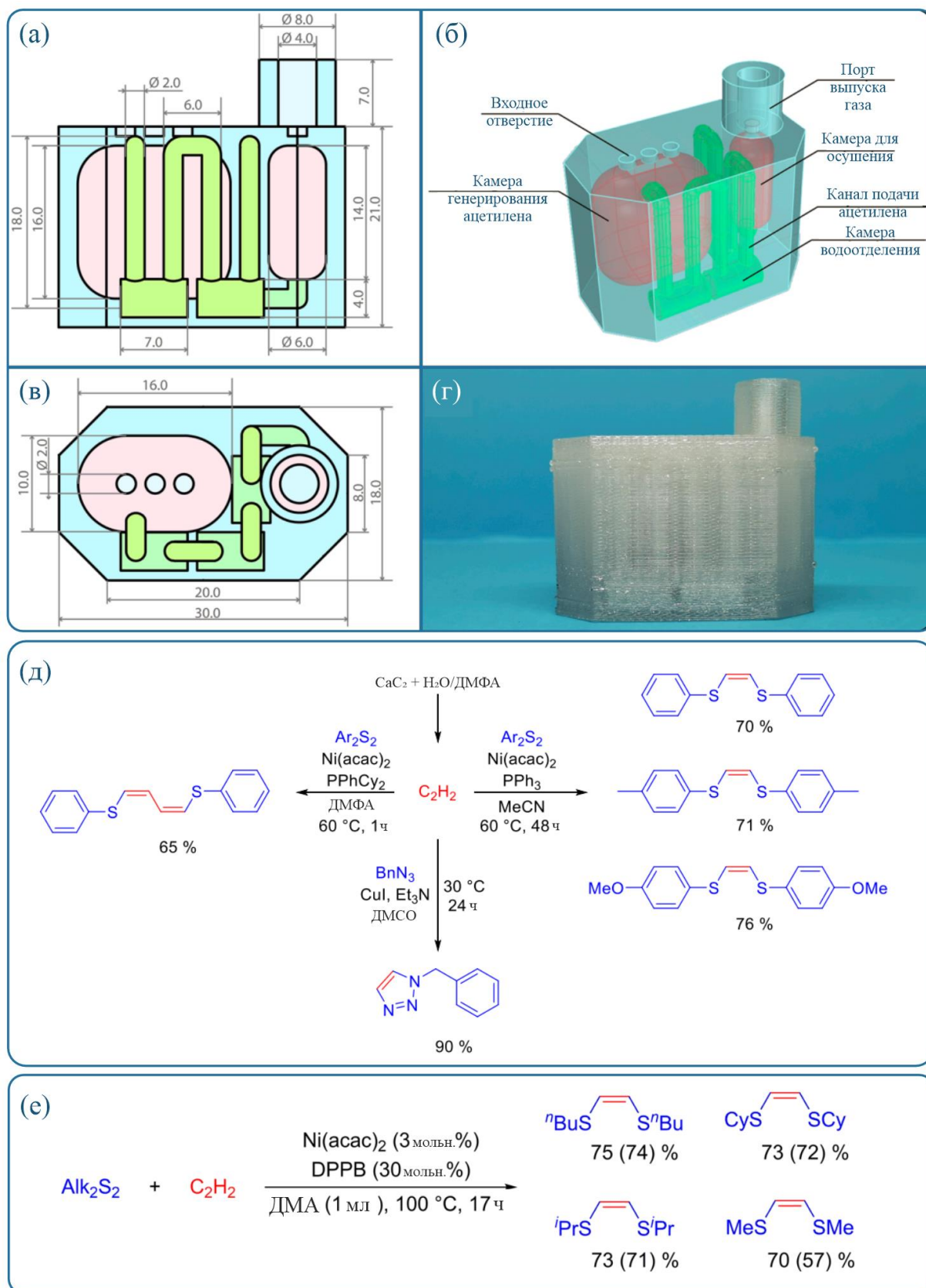


Рисунок 4. Модель и конструкция готового к использованию картриджа: (а, в) чертёж картриджа с геометрическими параметрами; (б) 3D-модель; (г) готовый ацетиленовый картридж, напечатанный на 3D-принтере из PETG; (д) синтез 1,4-бис(фенилтио)бутадиена, 1,2-бис(арилтио)этиленов и 1-бензил-1,2,3-триазола; (е) синтез 1,2-бис(алкилтио)этиленов. Адаптировано из [70].

В статье Б. Гутманна и соавторов (2017) описывается разработка и изготовление специализированного реактора непрерывного действия из нержавеющей стали, напечатанного методом селективного лазерного плавления (SLM). Реактор был спроектирован для проведения быстрой дифторметилирующей реакции с использованием фтороформа (CHF_3), дешёвого и атом-экономичного газообразного реагента, образующегося как побочный продукт при производстве фторполимеров. Особенностью процесса является необходимость работы при низких температурах ($-65\text{ }^\circ\text{C}$), использовании высокоактивного основания ($n\text{BuLi}$) и четырёх входных потоков: субстрат, основание, фтороформ и раствор для охлаждения реакции.

Конструкция реактора включает изогнутые каналы с внутренним диаметром 0,8 мм, непосредственно интегрированные в змеевиковую рубашку охлаждения, что обеспечивает эффективный отвод тепла в экзотермических стадиях реакции. Для удаления расплавленного порошка из сложной внутренней геометрии в каждый изгиб канала были введены технологические отверстия, которые после очистки герметично заваривались лазером (Рисунок 5). К входам и выходу были приварены стандартные трубки с фитингами HPLC, что позволило легко интегрировать реактор в существующую поточную установку. Использование нержавеющей стали 316L оказалось критически важным: материал обеспечивает высокую химическую стойкость к агрессивным реагентам (органические растворители, сильные основания), механическую прочность при рабочем давлении до 5 бар и, что особенно важно, высокую теплопроводность, необходимую для поддержания низкой температуры реакции. В результате в реакторе была достигнута конверсия 98 % и селективность 95 % при общем времени пребывания менее 2 минут [72].

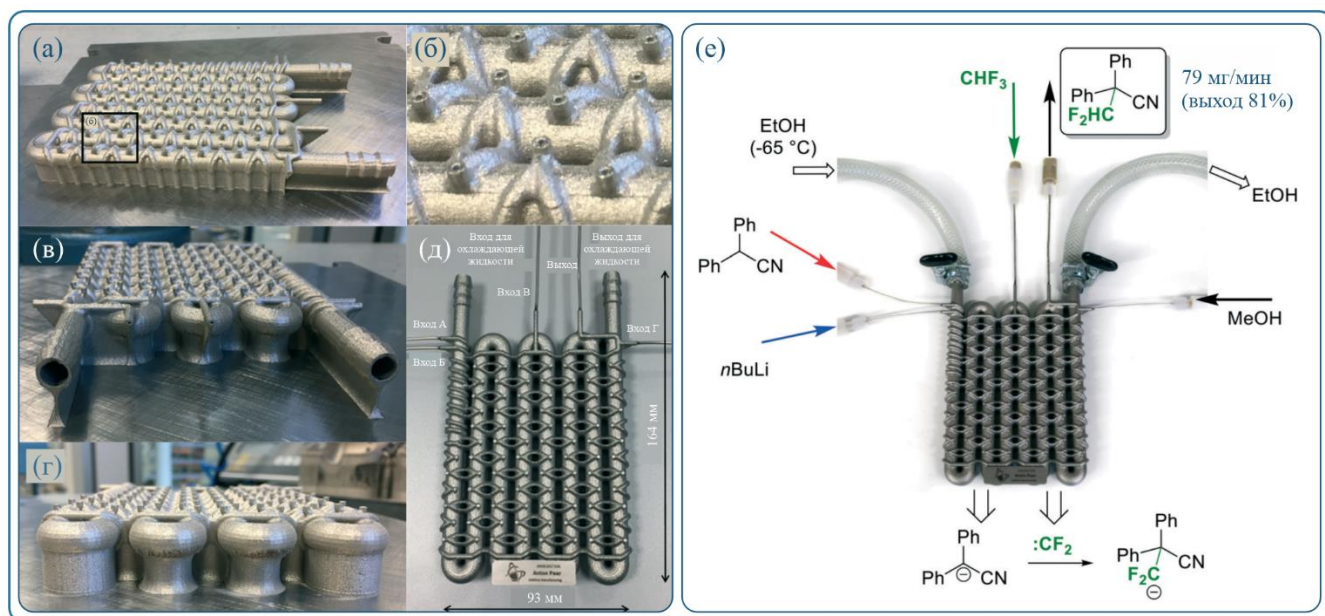


Рисунок 5. Стальной реактор, напечатанный на SLM-принтере. (а) вид сверху; (б) технологические отверстия для удаления порошка; (в) вид спереди; (г) вид сзади; (д) после доработки: очистка каналов, заваривание технологических отверстий, прикрепление трубок из нержавеющей стали и удаление части поддержки; (е) процесс непрерывного C^α -дифторметилирования в проточном режиме. Адаптировано из [72].

В работе М. К. Майера и соавторов (2019) представлен подход к разработке специализированных химических реакторов из нержавеющей стали, изготовленных методом селективного лазерного плавления (SLM). Работа посвящена исследованию и оптимизации реакции аэробного окисления реактивов Гриньяра в проточном режиме, которая характеризуется высокой экзотермичностью и чувствительностью к условиям перемешивания и массопереноса. Авторы реализовали двухэтапную стратегию проектирования. На первом этапе был создан каскад из 10 микрореакторов типа CSTR (непрерывно перемешиваемых реакторов), также напечатанный из нержавеющей стали. Ключевой особенностью этого каскада стало встраивание оптических датчиков кислорода непосредственно в корпуса реакторов через стандартные HPLC-соединения. Эти датчики, основанные на фазовой флуориметрии и устойчивые к органическим растворителям, позволили в реальном времени отслеживать потребление кислорода и, таким образом, оценить внутреннюю кинетику реакции и её зависимость от интенсивности перемешивания. На основе полученных экспериментальных данных и численного моделирования методом вычислительной гидродинамики (CFD) был спроектирован второй, оптимизированный реактор с геометрией «split and recombine». Эта трёхмерная структура обеспечивает интенсивное перемешивание за счёт многократного деления и слияния потоков, что критически важно для быстрых реакций. Конструкция реактора была параметризована, что позволяет легко масштабировать его для достижения требуемой производительности (Рисунок 6). Оба реактора были успешно протестированы в реакции окисления 4-хлорфенилмагниибромида. По сравнению с традиционной системой из PFA-трубки и Y-смесителя, напечатанные реакторы продемонстрировали значительно более высокую селективность: содержание основного побочного продукта (дихлорбифенила, образующегося при рекомбинации радикалов из-за локальных неоднородностей) снизилось с 11,5% до 2,5% в оптимизированном реакторе. Это подтверждает, что аддитивное производство позволяет не просто копировать существующие конструкции, а создавать реакторы с геометрией, специально адаптированной под физико-химические особенности конкретной реакции, что невозможно с использованием стандартных компонентов [73].

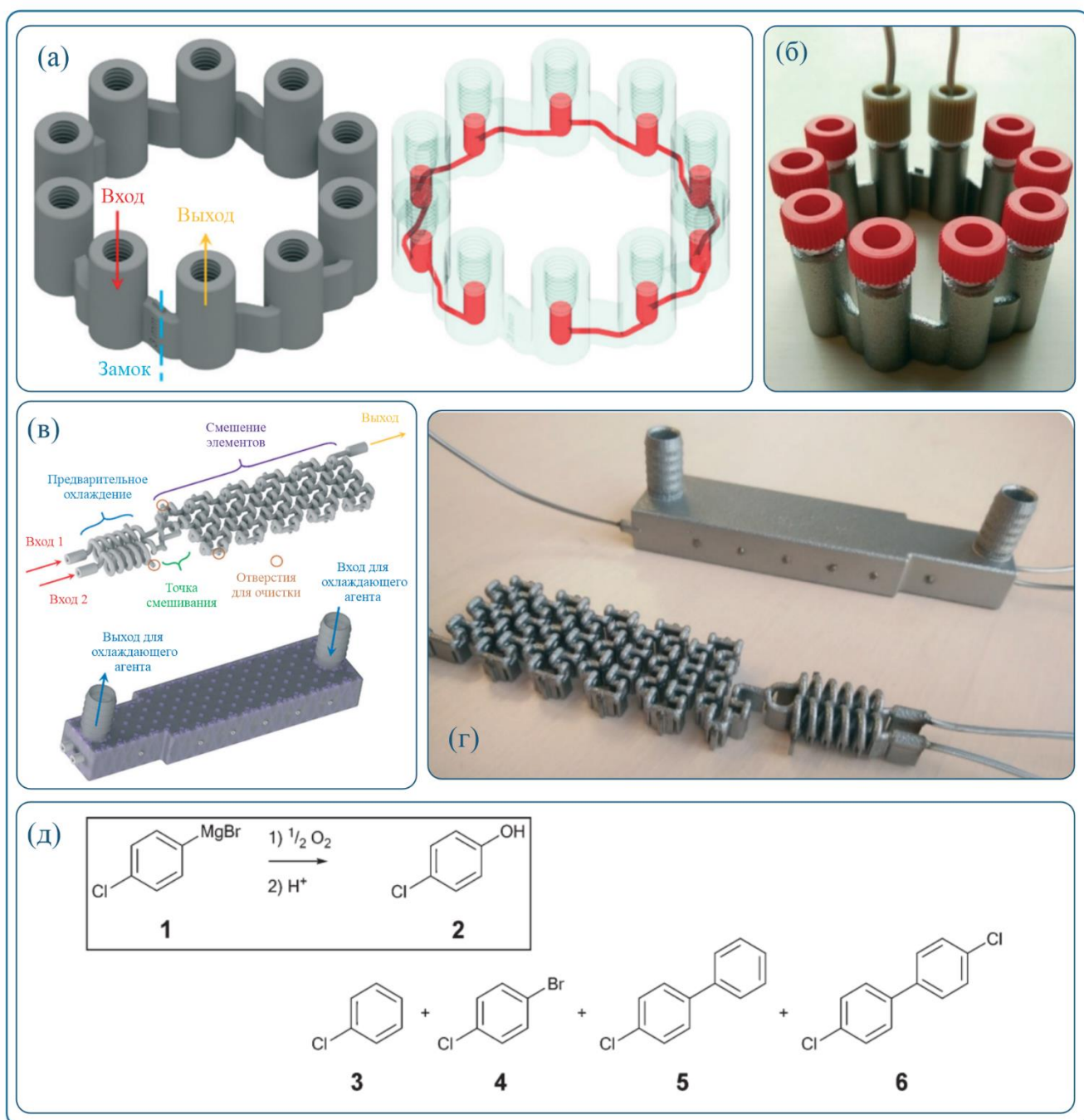


Рисунок 6. (а) Модель микро-каскада CSTR: (слева) внешний вид конструкции с обозначением заблокированных участков и входных/выходных каналов, (справа) визуализация внутренних каналов и реакционных объёмов; (б) Каскад реакторов (CSTR), изготовленный методом SLM, герметизированный стандартными ВЭЖХ-фитингами; (в) Модель реактора с разделением и слиянием: (вверху) общий вид секций реактора (повторяя элементы конструкции, реактор можно произвольно масштабировать), (внизу) реактор с охлаждающей оболочкой; (г) Напечатанный на 3D-принтере реактор с разделением и слиянием для окисления реактивов Гриньяра с охлаждающей оболочкой и без неё; (д) Аэробное окисление 4-хлорфенилмагнибромидом 1, включая целевой продукт 2, исходный 3 и побочные продукты 4, 5 и 6. Адаптировано из [73].

В статье Коста Жуниора и соавторов (2019) представлен инновационный металлический микрожидкостный реактор для производства биодизеля, полностью изготовленный методом SLM. Устройство, названное «μMIRHE» (micro Monolithic Integrated Reactor and Heat Exchanger),

представляет собой монолитную конструкцию, в которой 10 микрореакторов чередуются с 11 микротеплообменниками, которые выполнены из кобальт-хромового сплава и интегрированы в единый блок без использования клея, винтов или уплотнений. Каждый микрореактор содержит каналы квадратного сечения 400×400 мкм и длиной 432 мм, где происходит реакция трансэтерификации соевого масла с этанолом в присутствии гомогенного основного катализатора NaOH. Теплообменники, также состоящие из микроканалов, позволяют использовать отходящее тепло из внешнего источника для подогрева реакционной смеси, что особенно актуально, поскольку оптимальная температура реакции (до 60 °C) хорошо согласуется с возможностями утилизации промышленных тепловых отходов. Эксперименты показали, что устройство обеспечивает высокую эффективность синтеза при температуре 51,2 °C и времени пребывания всего 34,8 секунды, при этом выход биодизеля равен 99,6 % по массе. Авторы подчёркивают, что аддитивное производство позволило реализовать сложную трёхмерную архитектуру с плотной интеграцией функциональных элементов, недоступную традиционными методами механической обработки. Кроме этого, отсутствие сборочных соединений повышает надёжность и герметичность устройства, а возможность масштабирования открывает путь к созданию портативных микрозаводов по производству биотоплива [74].

В работе Д. Хура и соавторов (2018) представлен инновационный подход к созданию гибких микрожидкостных реакторов для органического синтеза, сочетающий аддитивное производство и микроволновое ускорение реакций (Рисунок 7). Авторы разработали полностью гибкий и прозрачный реактор из полидиметилсилоксана (PDMS), в котором микроканалы (шириной 300–570 мкм, объёмом 0,35 мл) были сформированы методом DIW растворимыми чернилами на основе Pluronic F-127 с последующей инкапсуляцией вторым слоем PDMS. Такой подход позволил преодолеть ограничения традиционной фотолитографии, обеспечив свободу дизайна и устойчивость устройства к деформации при работе с органическими растворителями. Реактор был успешно применён в условиях микроволнового ускоренного проточного органического синтеза для ацилирования различных аминов N-ацетилбензотриазолом в тетрагидрофуране при 67 °C и при мощности 100 Вт. В результате были получены ацетамиды с выходами 92–96% за время реакции всего 15 минут, что значительно превосходит как традиционный нагрев (5 ч, 73% выход), так и микроволновый синтез в режиме рефлюкса (30 мин, 90% выход). Благодаря микроволновой прозрачности PDMS и возможности многократного использования без потери эффективности, устройство демонстрирует высокую устойчивость и практичность [75].

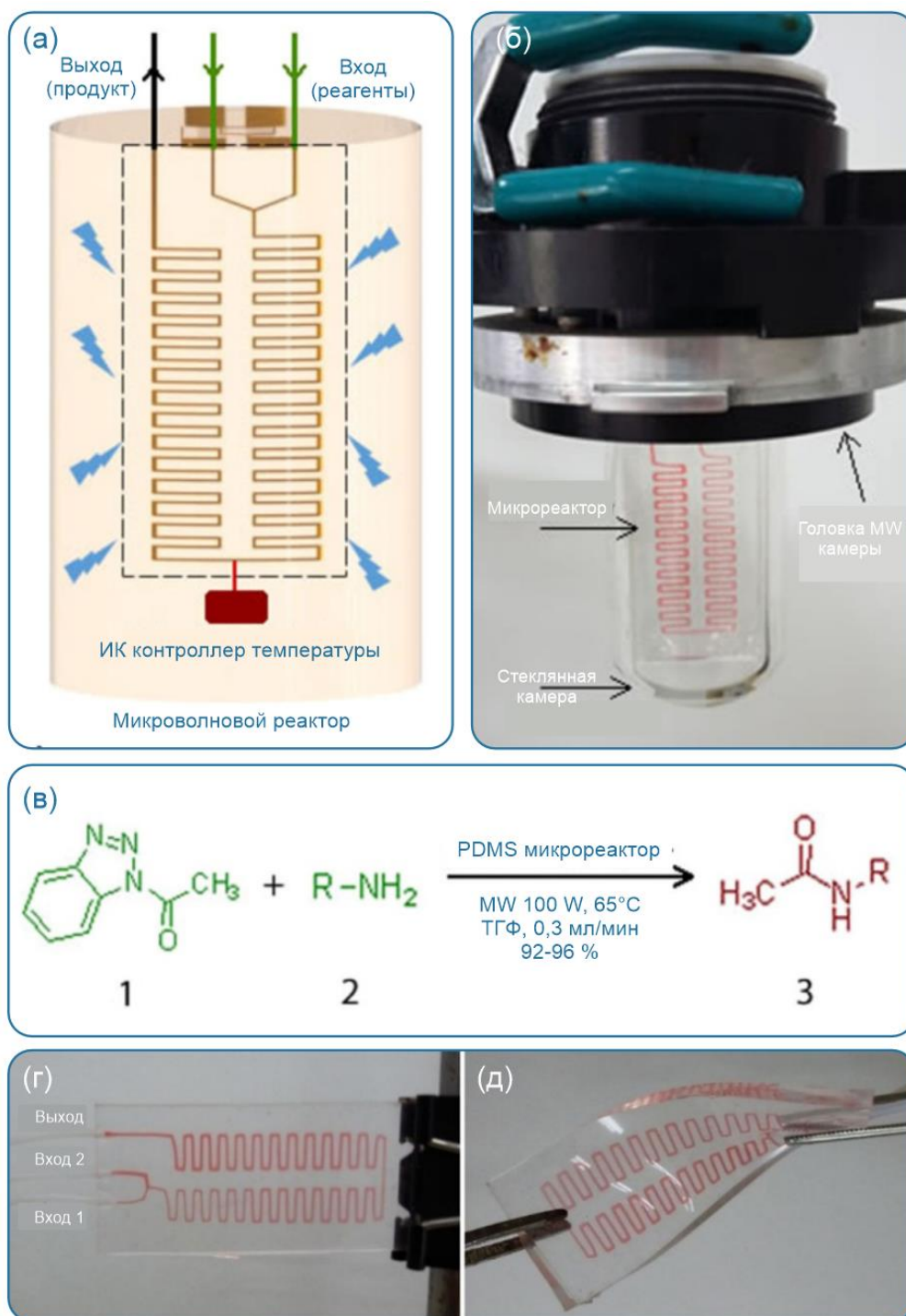


Рисунок 7. (а) Модель реактора; (б) фотография реактора; (в) общая схема синтеза ацетамидов; (г, д) фотографии гибкого микрофлюидного устройства из PDMS, заполненного раствором красного пищевого красителя. Адаптировано из [75].

В статье Ч. Ли и соавторов (2019) [76] представлен микрожидкостной реактор непрерывного действия (Рисунок 8), разработанный для синтеза перовскитных нанокристаллов ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) методом антисольвентной кристаллизации. Устройство изготовлено с использованием аддитивных технологий: корпус реактора напечатан на 3D-принтере из полимерного материала, а в качестве реакционного канала используется вставленная кварцевая или стеклянная

капиллярная трубка с регулируемым диаметром (в работе – 50 мкм). Ключевым преимуществом конструкции является возможность точного контроля над степенью пересыщения в зоне смешения за счёт независимой регулировки расходов предшественника (внутренняя фаза) и антисольвента (внешняя фаза, толуол). Численное моделирование показало, что в микрореакторе достигается однородное распределение скорости и концентрации, в отличие от стандартного синтеза с магнитной мешалкой, где возникают турбулентные зоны и неоднородности массопереноса. Это позволяет получать нанокристаллы с узким распределением по размерам, высокой квантовой эффективностью. Реактор обеспечивает непрерывный синтез в течение 24 ч с производительностью до 1 л раствора нанокристаллов в сутки. Авторы продемонстрировали возможность настройки эмиссионной длины волны от 433 до 720 нм путём варьирования состава галогенидов и растворителя предшественника. Полученные нанокристаллы были успешно интегрированы в гибкие полимерные композитные плёнки на основе полистирола, обладающие высокой устойчивостью к влаге, воздуху и ионам ртути, а также применены для создания белых светодиодов (WLED) с координатами цветности (0,28; 0,32).

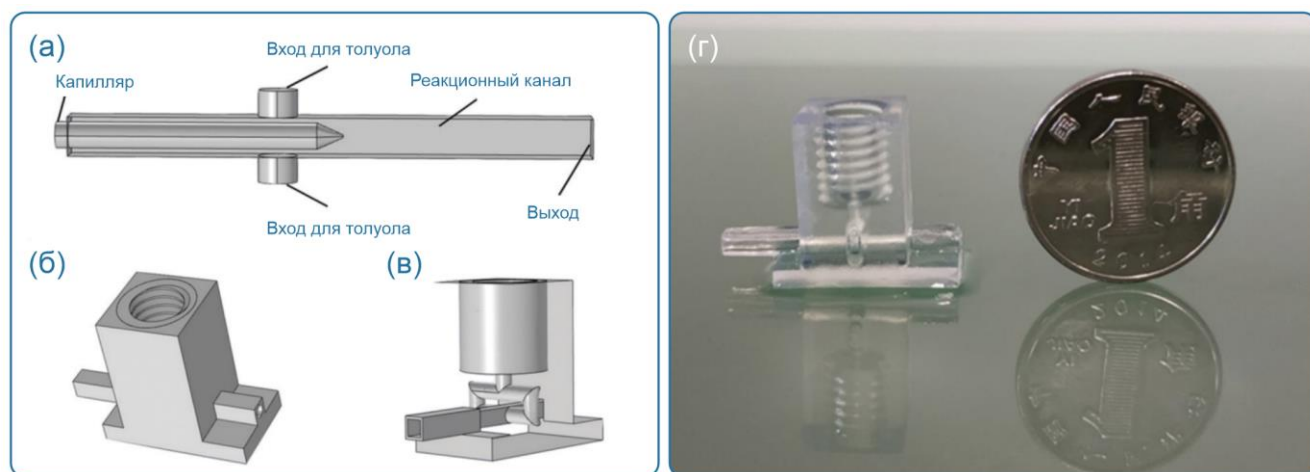


Рисунок 8. (а) Принципиальная схема функциональной структуры микрореактора. (б) и (в) 3D-модель микрореактора. (г) микрореактор, напечатанный на 3D-принтере. Адаптировано из [76].

В статье М. Дж. Хардинга и соавторов (2020) продемонстрировано применение экструзионной FFF 3D-печати для изготовления химически и термически устойчивых реакторов из полимера РЕЕК (полиэфирэфиркетон) для задач органического синтеза в проточном режиме. Авторы разработали и напечатали реактор с интегрированными статическими миксерами, способными выдерживать давления до 34 бар (с потенциалом до 60 бар) и температуры, позволяющие использовать перегретые растворители (например, ацетонитрил при 200 °С) (Рисунок 9). Благодаря высокой химической устойчивости РЕЕК, значительно превосходящей таковую у распространённых полимеров для 3D-печати, таких как PLA, ABS и даже PEI, реакторы из этого материала демонстрируют совместимость с широким спектром органических реагентов, включая хлорированные растворители, кетоны и щелочные среды. В качестве модельной реакции было

реализовано нуклеофильное замещение: взаимодействие между 2,4-дифторнитробензолом и морфолином при 80 °С с последующей жидкостно-жидкостной экстракцией, что подтвердило пригодность системы для многостадийного синтеза без разборки установки. Эффективность смешения была подтверждена экстракцией бензойной кислоты с выходом до 95 % при коротком времени контакта, что связано с оптимизированной геометрией смесителей. Качество внутренней структуры реакторов охарактеризовано методом рентгеновской компьютерной томографии, что подчеркивает потенциал данного подхода для производств, например в фармацевтике, где требуется документированное подтверждение точности геометрии оборудования.

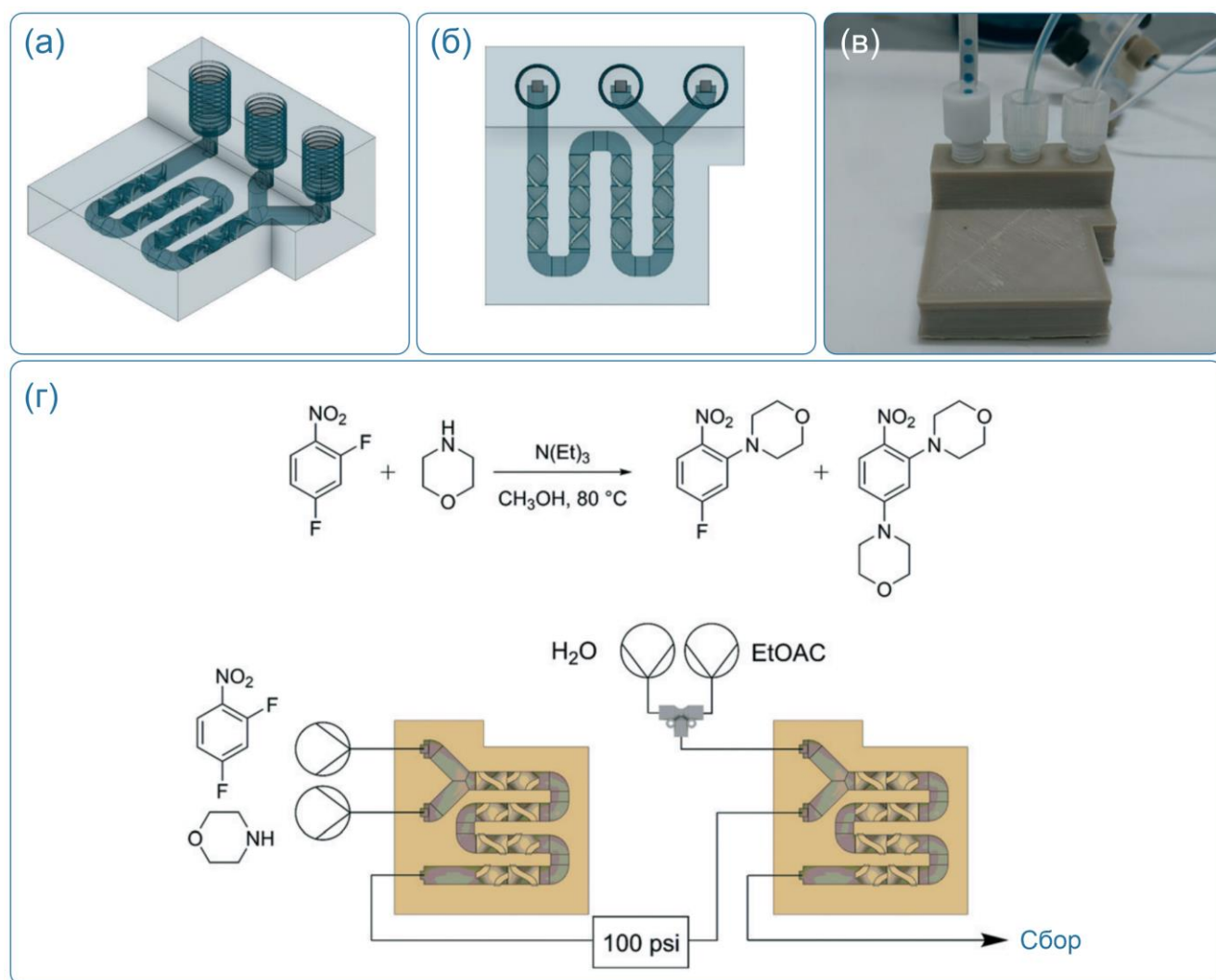


Рисунок 9. (а, б) Модель реактора; (в) готовый реактор; (г) реакция 2,4-дифторнитробензола с морфолином с последующей жидкостно-жидкостной экстракцией, реализованная в РЕЕК-реакторе. Адаптировано из [111].

2.3.2 Автоматизация/цифровизация органического синтеза

Современная химия сталкивается с трудностью реализации синтетических задач, требующих высокой точности, воспроизводимости и значительных временных затрат. Автоматизация

органического синтеза, основанная на цифровизации химических процессов и аддитивном производстве, предлагает революционный подход к решению этих проблем, позволяя трансформировать многостадийные синтезы в полностью управляемые, стандартизированные и легко воспроизводимые процессы, доступные даже для неспециалистов.

Работа П. Дж. Китсона и соавторов (2018 г.) представляет собой фундаментальный вклад в развитие цифровизации и автоматизации органического синтеза через создание так называемой «reactionware» — одноразовых реакторных картриджей, напечатанных методом FFF из полипропилена. Авторы демонстрируют возможность полной трансляции многостадийного лабораторного синтеза активного фармацевтического ингредиента ($\pm$)-баклофена в цифровой формат (Рисунок 10), где вся последовательность химических превращений, включая реакции, экстракции, смену растворителей и кристаллизацию, «вшита» непосредственно в трёхмерную архитектуру монолитного пластикового устройства. Такой подход позволяет проводить полный синтез сложного соединения с минимальным вмешательством оператора, достаточно лишь ввести исходные растворы и управлять температурой и давлением в заданные моменты времени. Ключевым достижением работы является переход от традиционной практики сборки стеклянной аппаратуры к стандартизированному, воспроизводимому и потенциально полностью автоматизируемому процессу, где химическая процедура становится цифровым объектом, который можно хранить, передавать и воспроизводить в любом месте при наличии 3D-принтера и базовых реагентов. Это открывает путь к децентрализованному производству лекарств «по требованию», особенно для препаратов с ограниченным сроком хранения или низким спросом, которые экономически невыгодно выпускать на крупных фармацевтических предприятиях [77].

Развивая эту идею, та же научная группа расширила концепцию «reactionware» за пределы классического органического синтеза. В работе К.-Г. Линь и соавторов (2018 г.) был предложен подход к цифровому управлению многостадийными гидротермальными реакциями с использованием аддитивно изготовленных реакторов. Авторы преодолели фундаментальное ограничение традиционной гидротермальной химии — невозможность проведения многостадийных превращений в замкнутой системе при высоких температурах и давлениях, разработав 3D-напечатанные из полипропилена реакторы с разделёнными камерами. Смешивание реагентов в заданный момент времени достигалось простым переворачиванием реактора, что позволило реализовать кинетический контроль и получить ранее недоступные материалы, такие как гибридные MOF–POM (металлорганические каркасы — полиядерные оксометаллаты) структуры. Хотя объектами исследования выступали неорганические и гибридные системы, сама концепция геометрического кодирования химического процесса напрямую дополняет и обобщает парадигму «reactionware», подтверждая её универсальность [78].

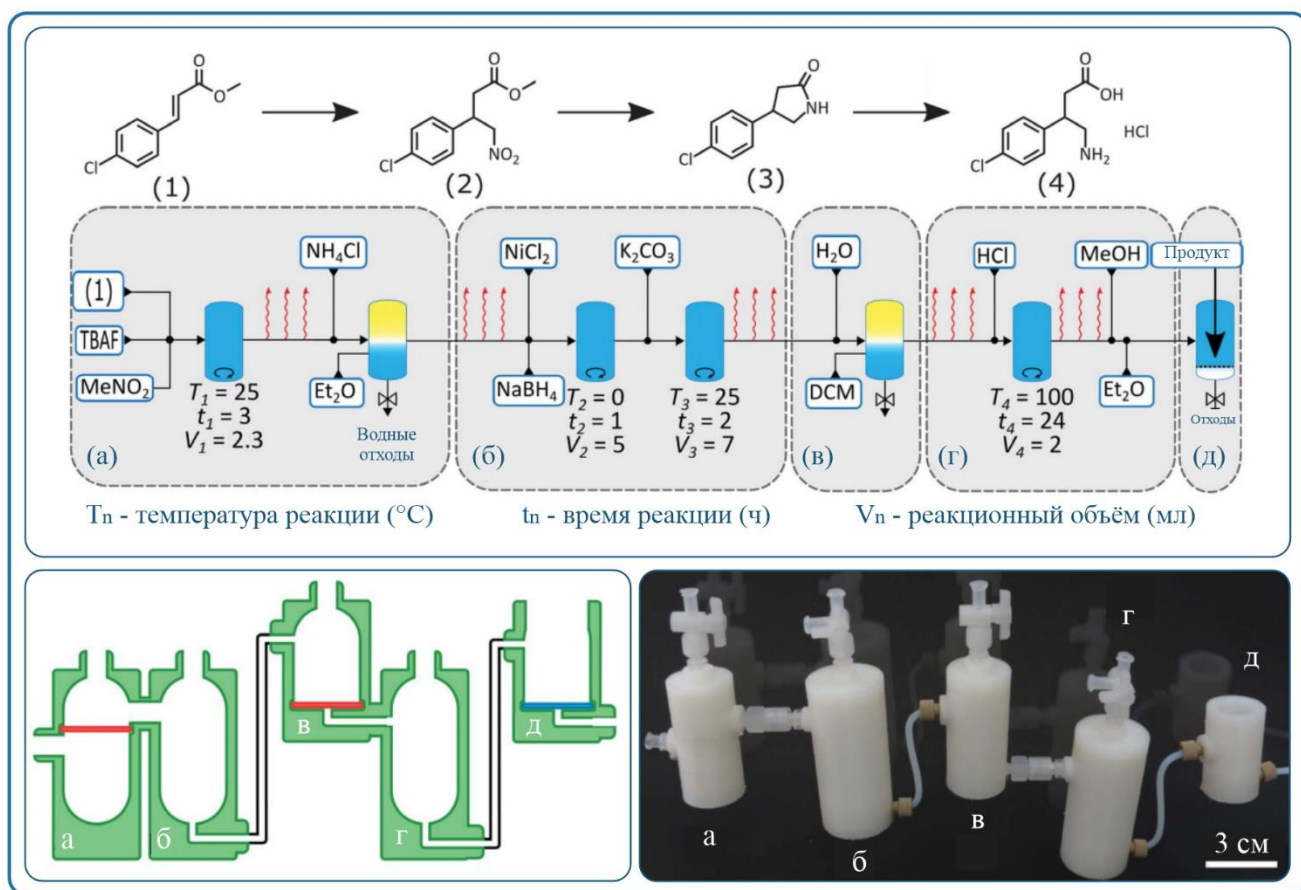


Рисунок 10. Синтез (±)-баклофена в системе реакторов-картриджей. (Вверху) Концептуальная синтетическая процедура получения (±)-баклофена с указанием необходимой последовательности операций для реализации данного синтетического маршрута. Эти операции были разделены на модули (а)–(д) (выделены серыми прямоугольниками в схеме процесса), которые затем были преобразованы в цифровую модель (внизу слева) и, наконец, изготовлены в виде модульной конструкции (внизу справа). Конструкция оснащена клапанами с коническим соединением подключения к внешним жидкостным линиям, а также к источникам давления или вакуума. Адаптировано из [78].

Продолжением исследования в направлении цифровизации та же научная группа в работе С. С. Залесского и соавторов (2019 г.) [79], провела разработку специализированных химических генераторов, представляющих собой одноразовые реакторные картриджи, напечатанные методом FFF из полипропилена и предназначенные для синтеза востребованных, но дорогих или нестабильных реагентов непосредственно «по требованию». Авторы продемонстрировали успешное получение четырёх ключевых соединений: прекурсора палладиевого катализатора Pd₂(dba)₃ (Рисунок 11), окислителя Десса–Мартина (DMP), фотоактивного биохимического реагента NHS-диазирина и полиоксометаллатного кластера {P₈W₄₈}. Преимущества предложенного подхода заключаются в значительном снижении стоимости (в отдельных случаях на несколько порядков), устранении необходимости хранения нестабильных реагентов, минимизации ручного труда и обеспечении высокой воспроизводимости за счёт полной стандартизации синтетической последовательности в виде цифрового протокола. Важно, что

полученные в картриджах реагенты показали сопоставимую эффективность с коммерческими аналогами в модельных реакциях (например, реакции Сузуки для $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$). Эта работа иллюстрирует переход от традиционной «ручной» химии к концепции «цифрового синтеза», в которой сложные многостадийные процедуры «упаковываются» в физическое устройство и могут быть воспроизведены в любой лаборатории без специализированного оборудования. Такой подход не только демократизирует доступ к передовым реагентам, но и закладывает основу для создания глобальных библиотек валидированных цифровых синтезов и полностью автоматизированных платформ для автономного проведения химических экспериментов.

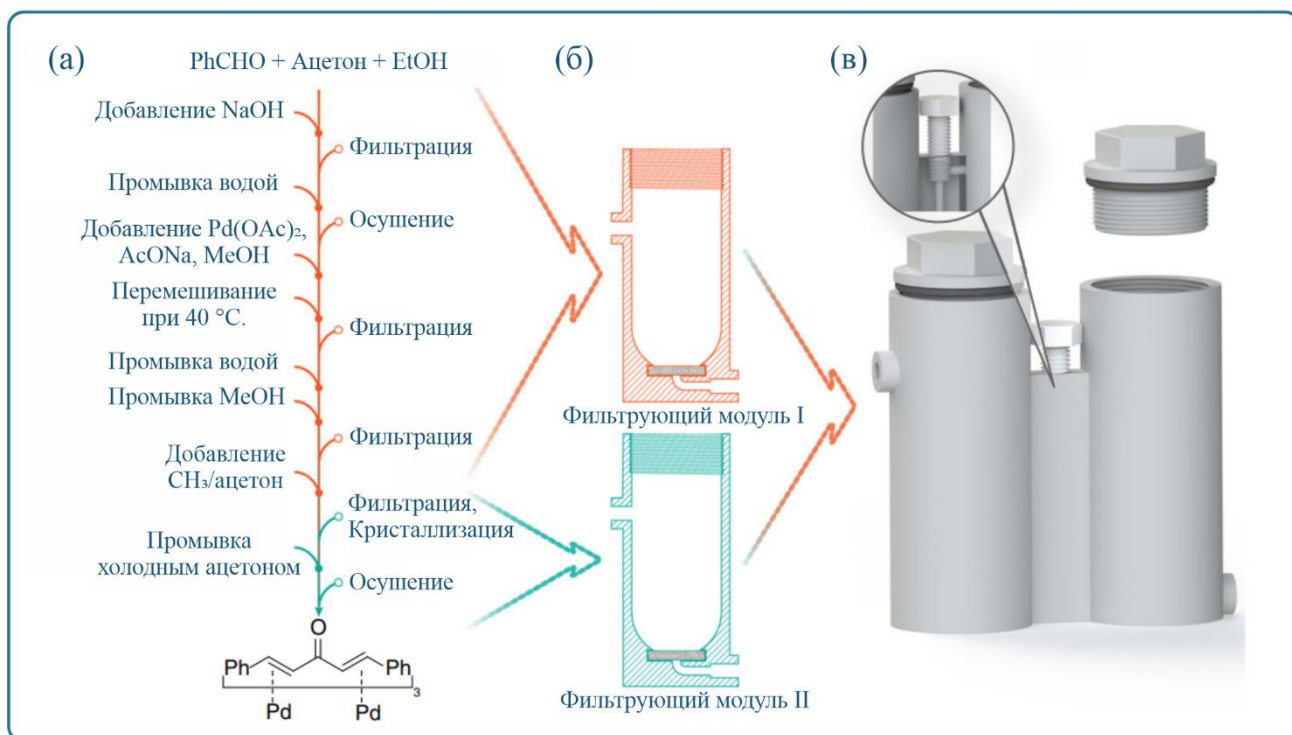


Рисунок 11. Оцифровка синтеза Pd_2dba_3 : а) Определение ключевых процессов; б) Группировка процессов и их сопоставление с реакционными модулями (в данном случае, двумя одинаковыми фильтрующими модулями); в) Окончательная конструкция монолитного картриджа с двумя модулями. Принцип работы винтового клапана показан на разрезе. Адаптировано из [79].

Однако широкое внедрение «reactionware» сдерживалось необходимостью владения CAD-навыками. Эту проблему решила следующая работа той же группы, В. Хоу и соавторов (2021 г.) [80], представившая программное обеспечение ChemSCAD. Эта платформа позволяет химику проектировать реакторы, оперируя исключительно химически значимыми параметрами: типами операций, объёмами, последовательностью стадий без необходимости работы в универсальных CAD-системах. ChemSCAD автоматически генерирует STL-файлы на основе библиотеки функциональных модулей, радикально снижая порог входа и формализуя процесс перехода синтетической процедуры в цифровую модель реактора. Успешная реализация синтезов

рибавирина, модафинила и ломустина подтвердила практическую применимость подхода и приблизила идею полностью цифрового химического производства.

Следующим этапом в развитии данной методологии стала работа А. Бубляускаса и соавторов (2022 г.) [81], где был предложен систематизированный подход к цифровизации органического синтеза на основе концепции «reactionware» – модульных реакторов, изготовленных методом 3D-печати из полипропилена. Авторы подчёркивают, что ключевым барьером для воспроизводимости и автоматизации химических процессов является наличие «неявного знания», не фиксируемого в традиционных протоколах. Для преодоления этой проблемы предлагается формализовать синтез через единицы операций – элементарные действия (нагрев, перемешивание, фильтрация, перенос и др.), каждая из которых однозначно привязана к геометрии и функциональности конкретного модуля реактора. Такой подход позволяет полностью оцифровать химический процесс: от цифровой модели реактора (в формате STL) до машиночитаемой последовательности операций. В качестве доказательства концепции авторы успешно реализовали в представленных модульных реакторах ряд фундаментальных превращений: синтез MIDA-боронатов, гидролиз эфиров, реакцию Виттига, кросс-сочетание Сузуки–Мияуры и многостадийный синтез сульфаниламида. При этом конструкция реакторов адаптировалась под специфику каждой реакции, использовались модули с фильтрами, фазоразделителями, и возможностью работы под вакуумом или инертной атмосферой. Важно, что все цифровые объекты (модели, параметры печати, инструкции) публикуются вместе с аналитическими данными, что обеспечивает полную воспроизводимость и возможность контроля версий.

Таким образом, коллектив под руководством Л. Кронины последовательно выстроил целостную и самосогласованную парадигму цифровой химии, в которой реактор перестаёт быть пассивной ёмкостью и становится активным, программируемым носителем химической информации, а синтез становится стандартизированным, воспроизводимым и потенциально полностью автономным процессом.

2.3.3 Вспомогательное лабораторное оборудование (мешалки, центрифуги, компоненты приборов)

Современные научные исследования всё чаще сталкиваются с необходимостью разработки и использования специализированного вспомогательного лабораторного оборудования, адаптированного под уникальные экспериментальные условия. Традиционные подходы к изготовлению стеклянной или металлической посуды и приборов зачастую оказываются трудоёмкими, дорогостоящими и недостаточно гибкими. В этом контексте аддитивные технологии открывают принципиально новые возможности для быстрого, экономичного и

персонализированного производства как простых лабораторных сосудов, так и сложных функциональных устройств.

В исследовании Е. Г. Гордеева и соавторов (2016) [82] рассматривается потенциал технологии трёхмерной 3D-печати, в частности, моделирования методом наплавления (FFF), для создания вспомогательного лабораторного оборудования, используемого в синтетической органической химии (Рисунок 12а). 3D-печать позволяет быстро и экономично производить как стандартную посуду (пробирки, колбы, воронки), так и индивидуализированные реакционные сосуды, адаптированные под конкретные экспериментальные задачи. В работе оценивается химическая устойчивость, герметичность и пригодность четырёх распространённых термопластов: полипропилена (PP), полилактида (PLA), АБС-пластика (ABS) и полиэтилентерефталатгликоля (PETG), при контакте с различными растворителями и в условиях проведения модельных реакций: кросс-сочетания Сузуки–Мияуры и гидротииолирования алкинов. Установлено, что PP обладает наилучшей химической стойкостью, особенно в агрессивных средах (толуол, ДМСО, ацетонитрил и др.), тогда как ABS и PETG демонстрируют низкую устойчивость к ряду органических растворителей. Кроме того, изделия из PETG оказались пористыми из-за недостаточной адгезии слоёв при печати, что привело к их негерметичности даже под небольшим избыточным давлением или вакууме. PLA, хотя и уступает PP по химической стойкости, обеспечивает хорошую герметичность и точность геометрии напечатанных изделий. Важным ограничением использования пластиковой посуды является сорбция реагентов на стенках сосудов, что может снижать выход целевого продукта, а также отсутствие прозрачности, затрудняющее визуальный контроль за ходом реакции. Тем не менее, авторы делают вывод, что 3D-печать уже сегодня может быть эффективно интегрирована в практику химических лабораторий, особенно для одноразового использования в мягких условиях (водно-спиртовые среды), а также для прототипирования уникальных реакторов.

В статье М. Б. Йохансена и соавторов (2018) описывается разработка простого, но эффективного устройства для безопасного переноса пирофорных и неустойчивых на воздухе реагентов, в частности, *трет*-бутиллития из коммерческих специализированных емкостей. Основное назначение конструкции заключается в минимизации рисков возгорания при работе в вытяжном шкафу за счёт стабилизации иглы шприца и изоляции её кончика от атмосферы на всех этапах переноса. Устройство состоит из трёх ключевых компонентов: герметичной ёмкости для переноса (изготовленной из двух соединённых верхних частей стандартных виал с крышками), 3D-напечатанного адаптера-выравнивателя крышки для ёмкости и металлического зажима, фиксирующего всю сборку (Рисунок 12б,в). Благодаря такому решению оператор освобождает обе руки для точного и устойчивого прокола иглой как защитной мембраны, так и

двойной мембраны ёскости для переноса. После набора реагента игла извлекается, но её кончик остаётся внутри инертной ёмкости для переноса, исключая контакт с воздухом. Затем вся сборка переносится к реакционной колбе, где ёмкость центрируется над септой, и реагент вводится напрямую в реакционную среду. Все нестандартные детали устройства выполнены методом 3D-печати, что подчёркивает роль аддитивных технологий в производстве вспомогательного лабораторного оборудования, предназначенного не столько для снижения стоимости, сколько для повышения безопасности и эргономики при работе с особо опасными веществами [83].

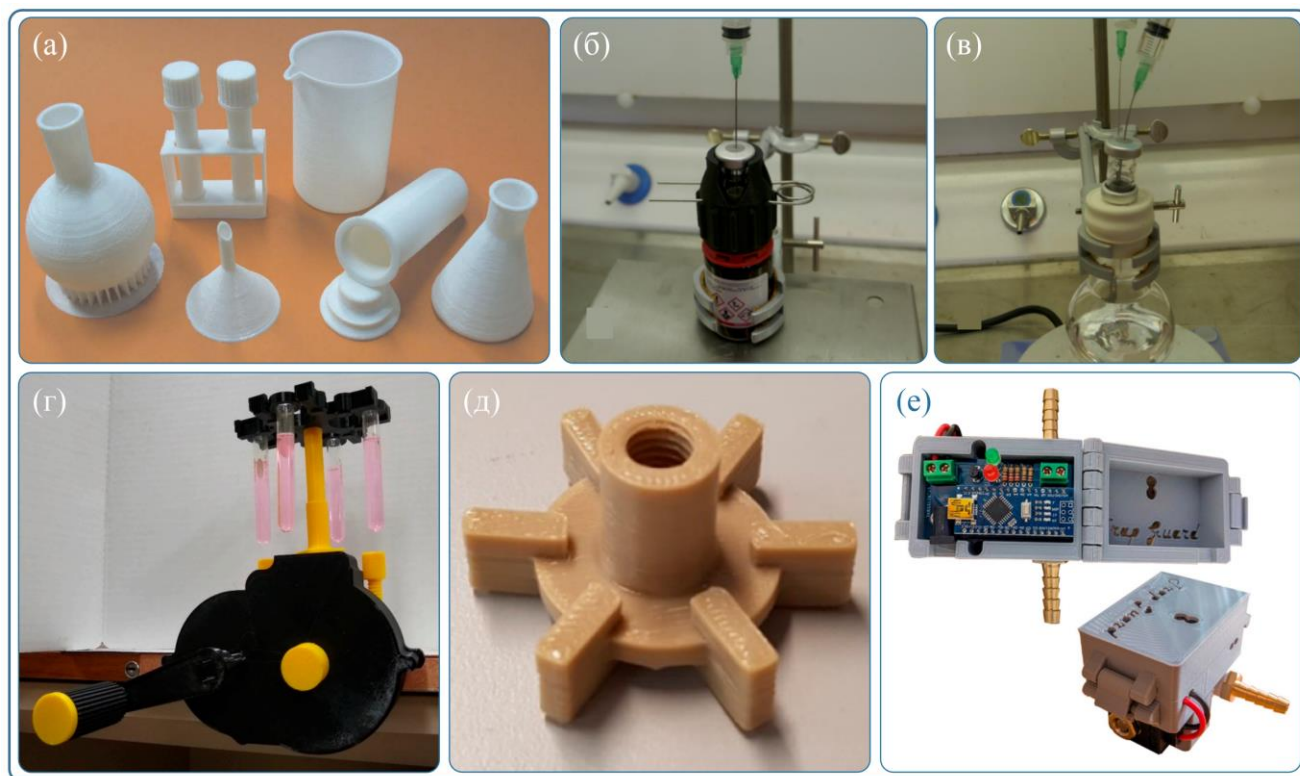


Рисунок 12. (а) Примеры типичной лабораторной посуды, изготовленной методом FFF 3D-печати с использованием PLA: колба Эрленмейера, круглодонная колба, воронка, пробирки и стакан; (б) безопасный перенос пирофорного *трет*-бутиллития из ёмкости в ёмкость для переноса, внутри выравнивателя крышки, (в) ёмкость для переноса, расположенная по центру реакционной колбы с мембраной, и подача реактива, чувствительного к воздуху; (г) полностью собранная ручная центрифуга; (д) дисковая турбина Раштона, напечатанной на 3D-принтере; (е) «TrapGuard» с печатной платой и корпусом, напечатанным на 3D-принтере. Адаптировано из [82, 83, 84, 85, 86].

В статье С.С. Суле и соавторов (2019) представлена полностью 3D-напечатанная ручная центрифуга, предназначенная для использования в условиях ограниченных ресурсов как в научных лабораториях, так и в медицинских диагностических пунктах (Рисунок 12г). Устройство спроектировано таким образом, чтобы его можно было изготовить на любом недорогом FFF-принтере без необходимости в электропитании во время эксплуатации. Конструкция основана на комбинации цилиндрических и конических зубчатых передач, обеспечивающих передаточное

отношение 10:1, что позволяет при вращении рукоятки со скоростью 150 об/мин достигать скорости ротора до 1500–1750 об/мин и относительной центробежной силы (RCF) свыше 50 g (до 377 g при радиусе 150 мм). Все компоненты устройства, от корпуса и ротора до рукоятки и зажимов, выполнены методом 3D-печати из PETG-пластика, что обеспечивает достаточную механическую прочность и герметичность при минимальной стоимости. Общая масса аппарата составляет 550 г, а стоимость при использовании коммерческого филамента –около 25 USD, что в 2–4 раза дешевле аналогичных коммерческих ручных центрифуг. При применении переработанного пластика стоимость может быть снижена до менее чем 1 USD, что открывает возможности для массового внедрения в развивающихся регионах. Особое внимание уделено валидации: авторы разработали бесплатное программное обеспечение на базе OpenCV и PyQt, позволяющее с помощью веб-камеры или смартфона отслеживать вращение рукоятки, рассчитывать скорость ротора и RCF в реальном времени. Это обеспечивает надёжный контроль за работой устройства даже в полевых условиях [84].

В работе М. Шримпфа и соавторов (2022) аддитивные технологии применяются для изготовления ключевых компонентов реактора, используемого в исследованиях бифазного гидроформилирования. В частности, мешалка в виде шестилопастной турбины Раштона (Рисунок 12д) и держатель перегородок были полностью изготовлены с помощью аддитивных технологий. Для их производства применялись два различных полимера: полилактид (PLA) для экспериментов, проводимых при комнатной температуре, и термостойкий полиэфирэфиркетон (РЕЕК) для работы в условиях повышенных температур (до 100 °C). Печать деталей из РЕЕК производилась на 3D-принтере CreatBot F160, а после печати детали подвергались термообработке (отжигу при 200 °C в течение 5 ч) для повышения механической прочности и стабильности в агрессивных химических средах. Применение аддитивного производства позволило быстро и точно изготовить геометрически сложные элементы реактора, адаптированные под специфические требования эксперимента, включая совместимость с высоким давлением (до 80 бар), коррозионно-активными средами и необходимость герметичного соединения с валом мешалки [85].

В работе М. Б. Спано и соавторов (2023) представлено открытое, полностью воспроизводимое вспомогательное лабораторное устройство под названием «TrapGuard», предназначенное для защиты масляных вакуумных насосов от загрязнения парами растворителей при случайном нагреве холодной ловушки (Рисунок 12е). Авторы подчёркивают, что несмотря на широкое использование холодных ловушек, заправляемых криогенами (например, жидким азотом), их эффективность напрямую зависит от человеческого фактора. Так при испарении криогена ловушка перестаёт конденсировать пары, и растворители попадают в масло насоса, что приводит

к снижению его характеристик и преждевременному выходу из строя. «TrapGuard» решает эту проблему автоматически, поскольку данное устройство отслеживает температуру ловушки с помощью термистора и при её повышении выше заданного порога (например, $-66\text{ }^{\circ}\text{C}$) закрывает электромагнитный клапан, установленный между ловушкой и насосом, тем самым изолируя последний от потенциально опасных паров. Устройство также упрощает ежедневное техническое обслуживание, поскольку ловушку можно разбирать и очищать при работающем насосе, так как клапан остаётся закрытым до повторного заполнения ловушки криогеном. Конструкция «TrapGuard» включает печатную плату на базе микроконтроллера Arduino Nano и корпус, напечатанный методом FFF из PLA-пластика. Общая стоимость компонентов составляет около 33 USD, что делает решение экономически выгодным по сравнению с заменой насосов или переходом на безмасляные аналоги. Все проектные файлы, как для печатной платы, так и для 3D-печати корпуса, опубликованы в открытом доступе, что соответствует принципам открытого научного оборудования [86].

2.3.4 Каталитические реакции с использованием каталитических систем, изготовленных аддитивными методами

В последние годы 3D-печать активно применяется для создания структурированных каталитических систем, обеспечивающих высокую эффективность и воспроизводимость реакций. Особый интерес представляют каталитические картриджи, изготовленные аддитивными методами, поскольку они позволяют интегрировать катализатор непосредственно в проточную реакционную установку, упрощая масштабирование и замену активных компонентов.

В статье А. С. Диас-Марта и соавторов (2018) представлен подход к созданию многокомпонентных каталитических систем с помощью 3D-печати, включающих два гетерогенных катализатора (медь- и палладийсодержащие) в виде монолитных структур для проведения многокомпонентных каталитических реакций (MMCRs). Авторы использовали метод экструзионной 3D-печати на основе коллоидного состава с частицами диоксида кремния, с последующим высокотемпературным спеканием ($1500\text{ }^{\circ}\text{C}$), что обеспечило механическую прочность и пористость ($\sim 50\%$) полученных материалов. На поверхность синтезированных керамических каркасов последовательно наносили аминопропилтриэтоксисилановые линкеры, к которым затем иммобилизовали ионы Cu(I) или Pd(II) , формируя, соответственно, катализаторы 3D- SiO_2 -APTS-Cu и 3D- SiO_2 -AAPTS-Pd (Рисунок 13). Эти устройства были применены в реакциях азид-алкин циклоприсоединения (CuAAC), а затем в палладий-катализируемом кросс-сочетании (Соногашира, Сузуки или Стилле), что позволило синтезировать функционализированные 1,2,3-триазолы за один технологический цикл. Ключевым

преимуществом разработанной системы является то, что каждый катализатор находится в отдельном монолите, что обеспечивает простое разделение и многократное использование (до 10 циклов без заметной потери активности). Исследования на вымывание показали крайне низкий уровень вымывания металлов (<1 ppm) [87].

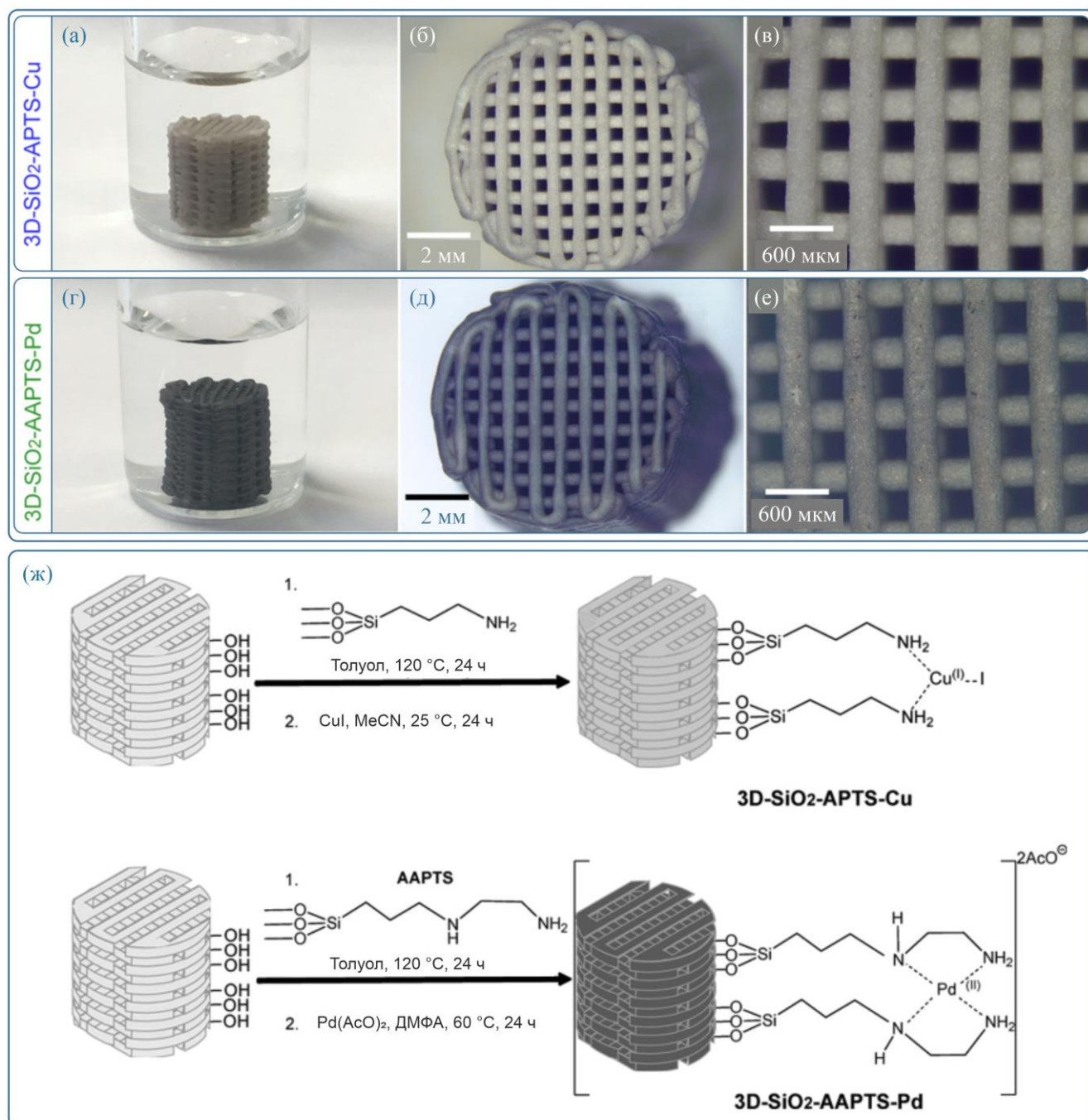


Рисунок 13. (а) Структура SiO₂ в: (а) в реакторе Кимбла, (б) вид сверху, (в) вид сверху с большим увеличением; (г) в реакторе Кимбла, (д) вид сверху, (е) вид сверху с большим увеличением; (ж) синтетический путь для 3D-SiO₂-APTS-Cu и 3D SiO₂-AAPTS-Pd. Адаптировано из [87].

В исследовании Е. Булатова и соавторов (2020) представлен пример успешного применения селективного лазерного спекания (SLS) для создания функционального 3D-печатного

гетерогенного катализатора на основе полипропилена и коммерчески доступных палладиевых наночастиц на силикагеле (SilicaCat Pd⁰). Авторы изготовили каталитически активные насадки на магнитные мешалки, которые использовались в реакции Судзуки–Мияуры (Рисунок 14). Показано, что 3D-печатный катализатор сохраняет высокую активность (выход бифенила >99% в первом цикле), при этом обеспечивает значительно более простую и надёжную регенерацию по сравнению с порошковым аналогом: его извлечение из реакционной смеси осуществляется магнитом без необходимости фильтрации, что минимизирует потери активного компонента. Кроме этого, уровень вымывания палладия в раствор при использовании 3D-печатной формы оказался в 4-7 раз ниже, чем у исходного порошка. Механистические исследования (фильтрационные тесты, хелатирование поливинилпиридином, анализ каталитической активности фильтрата) продемонстрировали, что катализ протекает по псевдогомогенному механизму: активные молекулярные формы палладия образуются в растворе в результате окислительного присоединения арильодида к наночастицам на поверхности твёрдой фазы, после чего именно эти растворимые комплексы катализируют основную реакцию. Повторное использование катализатора сопровождается увеличением индукционного периода, что объясняется постепенным истощением легко доступного поверхностного палладия. Тем не менее, структурная целостность 3D-печатного объекта сохраняется даже после 10 циклов, что подтверждается данными растровой электронной микроскопии [88].

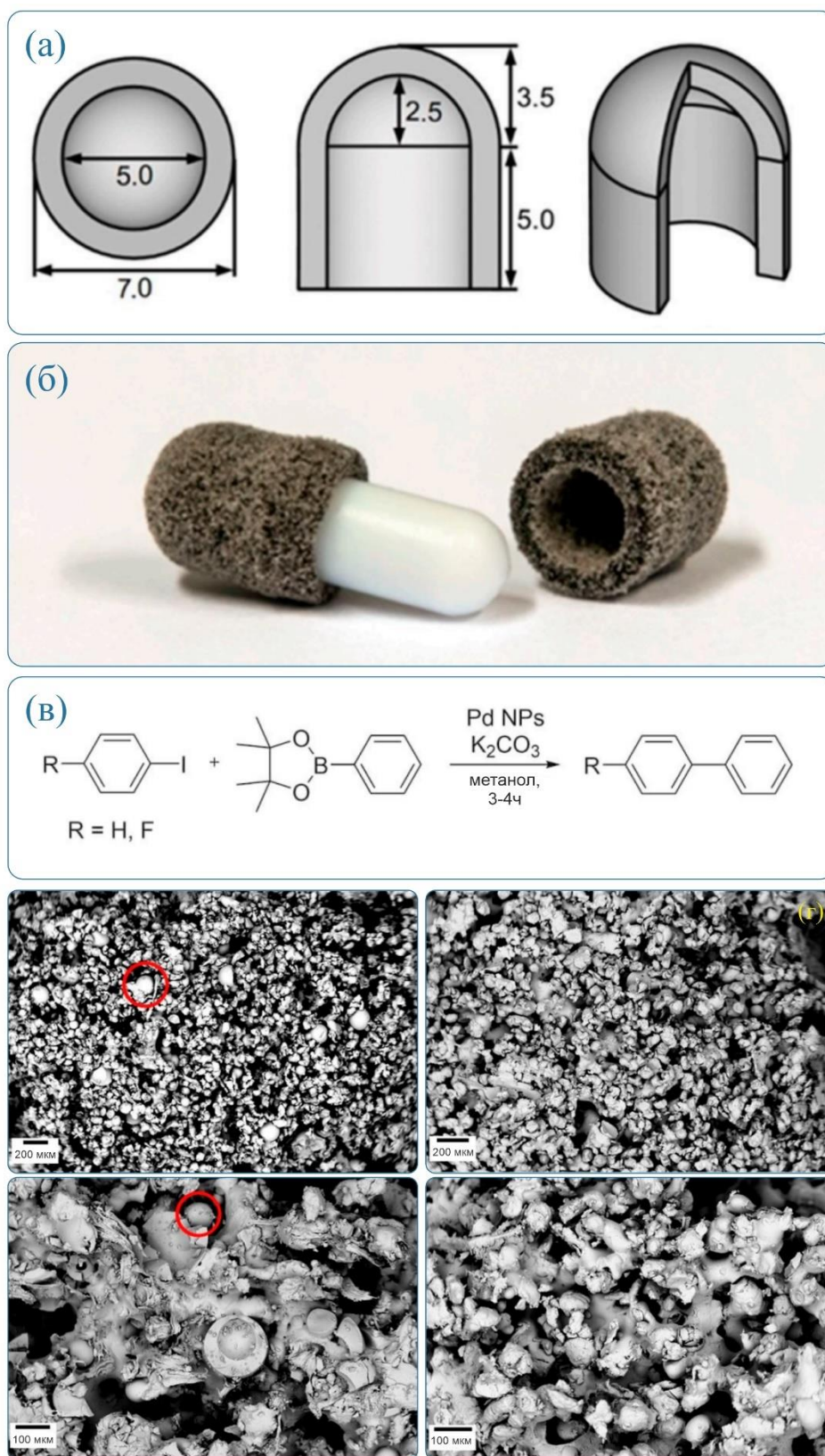


Рисунок 14. (а) конструкция (вид сверху, сбоку и в перспективе; размеры указаны в мм) 3D-печатных каталитических картриджей для магнитных мешалок; (б) напечатанные объекты; (в) реакция кросс-сочетания Сузуки-Мияуры, используемая для проверки каталитической активности 3D-печатных картриджей для магнитных мешалок; (г) снимки внешней поверхности (вверху) и внутренней структуры (внизу) 3D-печатных каталитических объектов до реакций (слева) и после 10 реакционных циклов (справа). Красным отмечены примеры неспеченных частиц полипропилена, которые исчезают после 10 реакционных циклов. Адаптировано из [88].

В статье М. Р. Пенни и С. Т. Хилтона (2020) представлен оригинальный подход к интеграции гомогенного катализатора во вспомогательное лабораторное оборудование посредством стереолитографической (SLA) 3D-печати: авторы разработали магнитную мешалку с пористым корпусом, напечатанным из фотополимерного композитного материала, содержащего 5 мас.% *p*-толуолсульфоновой кислоты (pTsOH) (Рисунок 15). Такая каталитически активная мешалка одновременно выполняет функции перемешивающего элемента и источника кислотного катализатора в реакциях Манниха между бензальдегидом, анилином и различными кетонами. Устройство обеспечивает высокие выходы целевых продуктов (до 91 %) уже при комнатной температуре, а его извлечение из реакционной смеси осуществляется магнитом. Это значительно упрощает выделение продукта и полностью исключает необходимость взвешивания и трудоёмкого отделения катализатора на последующих этапах. Ключевым преимуществом конструкции является её высокая удельная поверхность, достигнутая за счёт рационального дизайна с вертикальными рёбрами, что способствует турбулентному перемешиванию и эффективному массообмену между твёрдой и жидкой фазами. Исследования повторного использования показали, что мешалку можно применять до пяти раз без существенной потери активности, что указывает на преимущественно гетерогенный характер катализа, лишь незначительное вымывание pTsOH происходит в первом цикле [89].

В рамках данного литературного обзора был проведён систематический анализ широкого спектра химических реакций, реализованных с использованием различных технологий 3D-печати. Особое внимание уделено типам реакций (включая органический синтез, каталитическое превращение, фотохимические и электрохимические процессы), а также материалам и методам аддитивного производства, применяемым для изготовления реакторов, каталитических структур, микрореакторов и других функциональных элементов химических систем. Соответствующие примеры, включая тип реакции, используемую 3D-технологию и состав печатных материалов сведены в Таблицу 1.

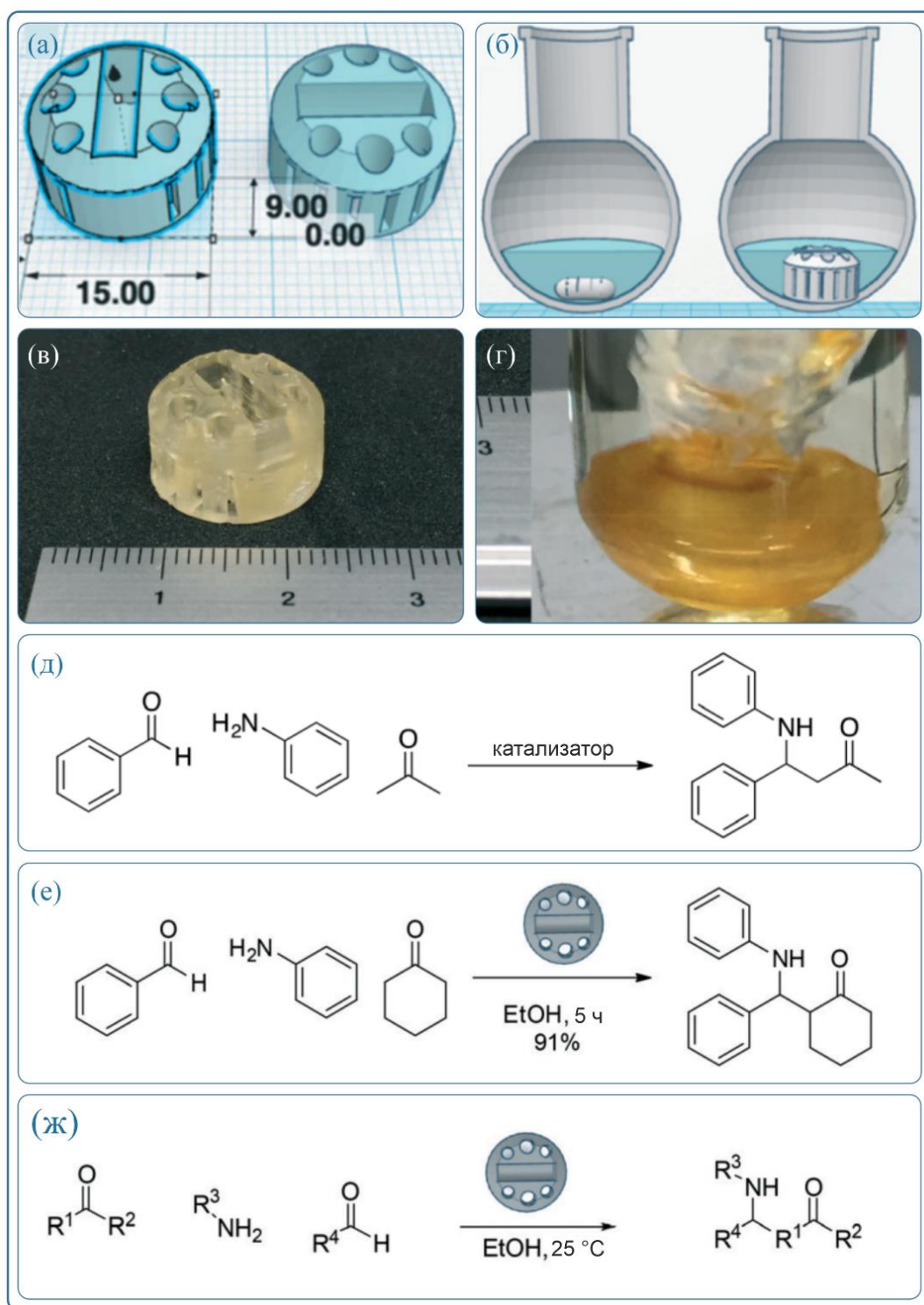


Рисунок 15. а) Модель мешалки с центральным отсеком для магнитного якоря; б) изображение, демонстрирующее разницу между обычным магнитным якорем и 3D-печатным устройством в круглодонной колбе; в) 3D-печатное устройство; г) перемешивание 3D-печатным устройством; (д) реакция Манниха между бензальдегидом, анилином и ацетоном; (е) реакция Манниха между бензальдегидом, анилином и циклогексаноном, катализируемая 3D-печатным устройством, пропитанным рTsOH. (ж) реакция Манниха между рядом кетонов, анилинами и альдегидами. Адаптировано из [89].

Таблица 1. Примеры химических реакций, реализованных с использованием аддитивных технологий.

Технология 3D-печати	Материал для производства химической системы	Реакции
FFF	PP	Реакции Сузуки–Мияуры и Хека [90]
FFF	PP	Реакции гликозилирования в проточном режиме, включая получение гликозильных доноров и различных гликозидов [64]
FFF	ABS	Безметалльная тиол–иновая клик-реакция: фотокаталитический процесс с участием эозина Y под действием видимого света для образования C–S-связей, представляющий эффективную и «зелёную» альтернативу традиционным металлокаталитическим методам [91]
FFF	PA	Декарбоксилирующее сочетание Соногаширы арилгалогенидов с арилпропионовыми кислотами [92]
FFF	PP	Синтез (±)-баклофена, включающий реакцию Михаэля, взаимодействие с нитрометаном, восстановительную лактамизацию и гидролиз [77]
FFF	PP	Многостадийный гидротермальный синтез металлоорганических каркасов (МОК) с включением кластеров полиоксометаллатов (ПОМ) [78]
FFF	PP	Получение прекурсора палладиевого катализатора – три(дибензилиден ацетона)дипалладия(0), окислителя Десса–Мартина (DMP), фотоактивного реагента для сшивания белков — сукцинимидил 4,4'-азипентаноата (NHS-диазирина) и полиоксометаллатного кластера [79]
FFF	PP	Синтез рибавирина, модафинила и ломустина с использованием операций: перегонка, перемешивание, удаление растворителя, осаждение, кристаллизация, фильтрация, активация и сульфоксидирование [80]
FFF	PP	Синтез MIDA-боронатов, гидролиз эфиров, олефинирование по Виттигу, реакция Сузуки–Мияуры и многостадийный синтез сульфаниламида [81]
FFF	PLA, ABS, PETG, PP	Pd(OAc) ₂ -катализируемое кросс-сочетание Сузуки–Мияуры; Ni(acac) ₂ -катализируемая гидротитолизация алкинов с тирфенолом [82]
FFF	PP	Восстановительное аминирование и алкилирование для органического синтеза; синтез крупных полиоксометаллатных кластеров для неорганической химии; управляемый синтез золотых наночастиц для применения в материаловедении [93]
FFF	PP	Синтез иминов из различных альдегидов и первичных аминов с последующим восстановлением иминов до вторичных аминов [94]
FFF	PP	Циклизация по Дильсу–Альдеру (ключевая реакция образования C–C-связи), последующее образование имина и его гидрирование до вторичного амина [95]
FFF	PP	Гидротермальный синтез известных МОК, включая MIL-96 и HKUST-1 [96]
FFF	PP	Опe-rot трёхстадийный синтез ибупрофена, включающий ацилирование по Фриделю–Крафтсу, 1,2-арильную миграцию и гидролиз эфира [97]
FFF	PP, ацетокси-силиконовый полимер; композитные каталитические материалы (Pd/C, монтмориллонит K10)	Реакция Дильса–Альдера; каталитическое гидрирование алкенов [98]
FFF	ABS, ABS-K (с акрилатами)	Восстановление с использованием триметилалюминия; енолизация циклогексанона; контролируемая радикальная полимеризация стирола по механизму ATRP [99]
FFF	PP	Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом кольце (S _N Ar); внутримолекулярная циклизация ацилалли (IAC) [100]
FFF	PA-6	Трансаминирование для превращения (R)-метилбензиламина в ацетофенон [101]
FFF	PLA, HIPS, PA	Трансаминирование для превращения (R)-метилбензиламина в ацетофенон [102]
FFF	PLA	Эмульсионная сополимеризация стирола с бутилакрилатом; эмульсионная сополимеризация винилацетата с виниловым эфиром неодакановой кислоты [103]
FFF	PLA	Восстановление 4-нитрофенола до 4-аминофенола [104]

FFF	PP	Окисление гептафульвена до тропона [105]
FFF	PP	Реакции нуклеофильного замещения по ароматическому кольцу (SNAr) [106]
FFF	PP	Метоксиметилирование спиртов [107]
FFF	PLA, PP	Окисление морины [108]
FFF	ABS с наночастицами Cu-TiO ₂	Фотокаталитическое разложение метиленового синего (МС); фотовосстановление 4-нитрофенола (4-NP) [109]
FFF	PLA с графеном, ABS, композит ABS с микродиамантами	Модифицированная реакция Бертелло для определения содержания аммония [110]
FFF	PEEK	Реакция SNAr между 2,4-дифторнитробензолом и морфолином [111]
FFF	PLA, PVA	Экзотермическая эмульсионная сополимеризация винилацетата (VAc) и винилового эфира неодакановой кислоты (Versa 10) [112]
FFF	PEEK, PP	Фторирование производного рибозы; бромирование фторированного производного арабинозы [113]
DLP	Модифицированный поливинилсилазан (mPVSZ); наночастицы кремнезёма (10 мас. %); фотоинициаторы; толуол	Крекинг аммиака для получения водорода [114]
DLP	Акрилатный мономер с изоцианатной функцией; изоцианурат на основе гексаметилендиизоцианата (HDI-тример); гидроксиэтилметакрилат (HEMA); мономерный диакрилат	Фотоокисление цитронеллола; фотоиндуцированное отщепление водорода (PHAT) между халконом и 1,3-диоксоланом [115]
DLP	Фотоотверждаемая смола	Ферментативное декарбоксилирование и реакция Хека для получения производных ресвератрола [116]
SLM	Нержавеющая сталь	Четвертая реакция Борна как эталон эффективности смешивания [117]
SLM	Нержавеющая сталь 316L	Диформетилирование дифенилацетонитрила [72]
SLM	Хром-кобальтовый сплав	Трансэтерификация соевого масла с этанолом [74]
SLM	Нержавеющая сталь 316L	Аэробное окисление реактивов Гриньяра до фенолов [73]
SLM	Алюминиевый сплав (AlSi7Mg0.6)	Синтез по Фишеру–Тропшу [118]
SLM	Нержавеющая сталь	Аэробное окисление реактивов Гриньяра; N-ацилирование и гидролиз для синтеза прекурсора валсартана [116]
DIW	Порошки MOF-74(Ni) и UTSA-16(Co), бентонитовая глина (связующее), поливиниловый спирт (ПВС, пластификатор)	Адсорбция CO ₂ из воздуха с акцентом на повышение эффективности контакта газ–твёрдое тело за счёт 3D-печатных монолитов на основе МОК [119]
DIW	BaMn ₂ Al ₁₀ O _{19-α} – α/Al ₂ O ₃	Окисление метана [120]
DIW	Глюкозооксидаза (GOx), пероксидаза хрена (HRP) – гидрогель	Окисление о-фенилендиамина пероксидом водорода [121]
DIW	Ацетоксисиликоновый полимер	Синтез неорганических нанокластеров состава (C ₂ H ₈ N) _m Na _n [W ₁₉ M ₂ O ₆₁ Cl(SeO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂ ·xH ₂ O; синтез органического гетероциклического соединения C ₂₁ H ₁₇ BrN ₂ O; электрохимическое восстановление фосфолибденовой кислоты (ФМК); реакция 4-метоксианилина с 5-(2-бромэтил)фенантридином бромидом (демонстрация влияния архитектуры реактора на исход реакции) [122]
DIW	Полидиметилсилоксан (PDMS); чернила на основе Pluronic F-127	Ацилирование аминов [123]
DLP/SLA	Диакрилат полиэтиленгликоля (PEGDA); пентаэритриттетраакис(3-меркаптопропионат) (PETMP); фотоинициаторы и фотоблокаторы (включая авобензон D)	Каталитическое превращение 4-нитрофенола в 4-аминофенол с использованием золотых наночастиц, иммобилизованных на поверхности 3D-печатных тиол-акрилатных объектов [124]
SLA/SLM	Смола Somos PerFORM; порошок нержавеющей стали 316L	Синтез наночастиц кремнезёма; амин- и углевод-функционализация наночастиц кремнезёма [125]
SLA	Фотополимеризуемая смола с тиомочевинным органокатализатором	Реакция Фриделя–Крафтса: алкилирование N-метилендола транс-β-нитростирола с получением 3-замещённого индола [126]

SLA	Фотополимеризуемая смола	Твёрдо-жидкостная экстракция полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) гексаном [127]
SLA	УФ-отверждаемые смолы: акрилаты, эпоксиды, уретаны	Взаимопревращение кетонных функциональных групп; синтез конденсированных гетероциклических соединений [128]
SLA	Смола Accura® 60 (циклоалифатический диэпоксид + алифатический тетраакрилат)	Синтез семикарбазона карвона; измерение абсорбции никотинамида; детекция флуоресцеина [129]
SLA	Смола Formlabs Clear FLGPCL02	Непрерывный синтез наночастиц серебра [130]
SLA	Метакрилатная фотополимерная смола	Синтез нанокристаллов $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) [131]
SLA	Смола на основе полиметилакрилата	Аэробное окисление реактивов Гриньяра до фенолов [132]
SLS	Порошок Pd/SiO ₂ , смешанный с полипропиленом	Гидрирование стирола, циклогексена и фенилацетилена [133]
SLS	Одностенные углеродные нанотрубки (ОСНТ) и ковалентно-адаптируемые сети на основе ПДМС (PDMS-CANs)	Синтез и механизмы самовосстановления полидиметилсилоксановых ковалентных адаптивных сетей (PDMS-CAN) за счёт динамических ковалентных связей [134]
SLS	PP	Селективное гидрирование 2-метил-3-бутин-2-ола (МБУ) до 2-метил-3-бутен-2-ола (МБЕ) в условиях отсутствия растворителя [135]

Анализ представленных в таблице данных позволяет сделать несколько ключевых выводов, имеющих непосредственное значение для настоящей диссертационной работы. Во-первых, экструзионная 3D-печать (метод FFF) занимает лидирующее положение среди аддитивных технологий в химических приложениях. Это обусловлено широкой доступностью оборудования, разнообразием совместимых полимерных материалов (PP, PLA, ABS, PA, PEEK и др.), а также возможностью их эффективной функционализации каталитически активными компонентами, включая Pd/C, полиметаллаты, ферменты и ряд других. Во-вторых, аддитивные технологии позволяют успешно реализовывать как простые модельные реакции (например, восстановление 4-нитрофенола), так и сложные многостадийные синтезы (включая получение фармацевтических субстанций, таких как рибавирин, модафинил или ибупрофен), что подчеркивает потенциал 3D-печатных реакторов и картриджей для интеграции в проточные и модульные химические платформы. Наконец, наблюдается устойчивая тенденция к переходу от пассивных полимерных конструкций к активным каталитическим системам за счёт иммобилизации катализаторов, введения наноматериалов или создания композитных чернил.

2.3.5 Заключение по литературному обзору

Проведённый литературный обзор демонстрирует, что аддитивные технологии уже прочно вошли в арсенал современной химической науки и инженерии, обеспечивая беспрецедентную гибкость в проектировании реакторов, каталитических систем и вспомогательного оборудования. Показано, что 3D-печать позволяет не только воспроизводить традиционные лабораторные устройства, но и создавать принципиально новые функциональные структуры, от микрореакторов с оптимизированной гидродинамикой до модульных «reactionware»-установок, в которых химический синтез становится цифровым, стандартизированным и легко воспроизводимым процессом. Особое внимание уделено развитию каталитических систем на основе 3D-печатных носителей, где сочетание геометрической настройки, точной иммобилизации активных компонентов и совместимости с проточными установками открывает путь к созданию эффективных, стабильных и масштабируемых катализаторов. В совокупности эти достижения формируют прочную основу для дальнейших исследований в области разработки и применения 3D-печатных реакторов и каталитических картриджей, что и составляет суть настоящей диссертационной работы.

3. Обсуждение результатов

В последнее время значительно возросла актуальность применения 3D-печати в химических исследованиях, особенно в области тонкого органического синтеза, аналитической химии и разработки новых каталитически активных материалов [5,3]. Эти уникальные возможности обусловлены тем, что 3D-печать позволяет организовать компактное производство непосредственно в научной лаборатории и быстро оптимизировать цифровой дизайн получаемых изделий.

Одним из наиболее интересных и актуальных направлений применения 3D-печати в химии является проектирование новых типов лабораторных химических реакторов. Быстрое изготовление сложных химических реакторов прямо в лаборатории открывает перспективы для оптимизации условий химического синтеза с высокой скоростью, разработки конструкций реакторов с последующим масштабированием, а также организации новых режимов проведения химических реакций. Изготовление химических реакторов, особенно тех, которые требуют сборки классическими методами, является трудоёмким процессом, не всегда осуществимым из-за технических ограничений традиционных методов или отсутствия соответствующего производственного участка, требует привлечения специалистов с особыми квалификациями и, как правило, оказывается значительно дороже при производстве одного экземпляра изделия.

3.1 FFF-технология для производства реакторов из материалов общего назначения и инженерных пластиков

Одним из главных факторов, определяющих границы применимости FFF-печати в химии, является подбор подходящего полимерного материала. Недостатки FFF-технологии включают наличие микропор и негерметичных стенок, анизотропию механических свойств, зависимость прочности от пространственной ориентации слоёв материала, влияние степени сплавления слоёв на герметичность и прочность изделий и др. Свойства самого полимерного материала, уже описанные в литературе, не являются определяющими для его применимости в FFF-производстве. Комплекс свойств, характерный для изделий, напечатанных методом 3D-печати, отличается от стандартного набора свойств того же исходного полимерного материала.

Ключевые эксплуатационные характеристики изделий, изготовленных методом FFF, наиболее важные для химических применений, заключаются в определении химической устойчивости в среде наиболее распространенных органических растворителей, как при комнатной температуре, так и при нагревании, в определении термостойкости, механической прочности и подборе параметров печати для получения полностью герметичных изделий.

Поскольку подавляющее большинство химических процессов протекает в жидкой фазе, к компонентам реакторов, контактирующим с реакционной массой, в первую очередь предъявляется требование химической стойкости в среде наиболее распространённых органических растворителей [136,137,138,139,140,141]. Также работа с жидкими растворами требует полной герметичности реакторов [142,143,144,145,146]. При использовании технологии FFF стенки изделия могут содержать микропоры, связанные с нестабильной подачей расплава пластика, недостаточным сплавлением слоёв материала и другими причинами. Герметичность в таких случаях достигается путём оптимизации условий печати. Поэтому перед применением реактора в синтезе рекомендуется проверять его герметичность при небольшом избыточном давлении внутри реактора.

Зачастую химический синтез требует нагрева, а тонкий органический синтез обычно проводится при умеренных температурах (70–250 °C). Следовательно, FFF-реактор должен обладать достаточной термостойкостью, для оценки которой в настоящем исследовании был предложен специальный эксперимент [147,148].

Если химический процесс осуществляется при атмосферном давлении, то в подавляющем большинстве случаев метод FFF обеспечивает достаточную прочность изделия при использовании термопластов общего назначения. Снижение механической прочности может быть обусловлено недостаточным сплавлением слоёв материала, что, в свою очередь, вызвано недостаточной температурой в печатающей головке или слишком высокой скоростью печати, то есть несоблюдением рекомендованного режима печати для данного типа термопласта. Применение повышенного внутреннего давления в реакторе делает механическую прочность его стенок важной характеристикой, оценка которой должна проводиться на количественном уровне, особенно с учётом анизотропного характера прочностных свойств изделий, изготовленных методом FFF [149,150,151,152,153,154,155,156,157].

Ниже описан комплексный подход к испытанию изделий, полученных методом FFF, позволяющий одновременно оценить влияние нескольких эксплуатационных факторов: химического и термического воздействий и механической нагрузки. В рамках единого экспериментального цикла проведён систематический анализ химической и термической устойчивости материалов, что особенно важно для химических приложений, где агрессивные растворители и повышенные температуры, как правило, действуют совместно. Параллельно выполнено детальное исследование физико-механических свойств модельных образцов, напечатанных из распространённых коммерчески доступных термопластов общего назначения (PLA+, TPU, PP, PA).

3.1.1 Общая характеристика материалов общего назначения и инженерных пластиков

В данной части диссертационной работы были исследованы следующие термопластичные материалы: полилактид (PLA+), являющийся наиболее распространённым термопластом для аддитивного производства; термопластичный полиуретан (TPU) – представитель класса термопластичных эластомеров, позволяющий изготавливать эластичные изделия, такие как прокладки и уплотнители; поликарбонат (PC+) – инженерный пластик, отличающийся высокой механической прочностью и повышенной термостойкостью по сравнению с PLA и полипропиленом; полиамид-6, армированный 15 масс.% углеродного волокна (PA6-CF); полиамид (PA), обладающий высокой термостойкостью и устойчивостью к воздействию органических растворителей; полипропилен (PP) – один из наиболее распространённых инженерных термопластов, широко применяемый, в частности, в производстве химического оборудования благодаря своей высокой химической стойкости; а также полипропилен, армированный 30 масс.% стекловолокна (PP-GF).

Такие пластики, как PP и PA, плохо подходят для 3D-печати методом FFF при использовании недорогих настольных принтеров из-за их высокой усадки. Известно, что введение в полимерную матрицу дисперсных наполнителей – таких как углеродное волокно, стекловолокно, технический углерод и др. – существенно снижает усадку термопластов и в определённой степени повышает прочность и термостойкость материала [158,159,160]; поэтому в настоящей работе также были исследованы свойства полипропилена, армированного стекловолокном (PP-GF), и полиамида-6, армированного углеродным волокном (PA6-CF).

Высокая эффективность материалов на основе полиамида-6 в машиностроении, медицине и аэрокосмической отрасли многократно подтверждена в литературе [161,162,163,164,165,166]. В исследовании проведен систематический анализ применимости полиамида-6 и композитов на его основе в органическом синтезе в качестве конструкционных материалов для изготовления лабораторных химических реакторов в сравнении с другими пластиками общего назначения.

3.1.2 Химическая устойчивость тестовых образцов, изготовленных методом FFF, в различных растворителях

Исследование химической стойкости изделий, изготовленных методом FFF, проводилось с использованием разработанной методики, успешно применённой ранее для изучения широкого спектра термопластов [167]. Тестовые FFF-образцы в виде небольших цилиндрических деталей помещались в стеклянные бюксы, на каждый образец сверху размещался металлический шарик в качестве индикаторной нагрузки. Затем бюкс заполнялся органическим или неорганическим растворителем. Образцы из всех материалов тестировались одновременно для более наглядного

сравнения их относительной стойкости. Потерей устойчивости считался момент, когда металлический шарик падал вследствие размягчения, растворения или деформации полимерного образца. Динамика изменений тестовых образцов фиксировалась методом интервальной съёмки. В качестве реперных точек для оценки химической стойкости были выбраны временные интервалы, равные 0,5; 2,0 и 24 часа (Таблица 2). В качестве сред для исследования были выбраны наиболее распространённые органические растворители: этанол (EtOH), диметилсульфоксид (ДМСО), толуол, этилацетат (EtOAc), диметилформамид (ДМФА) и дихлорметан (ДХМ). В соответствии со стандартом ASTM D543 была оценена химическая стойкость тестовых образцов в водных растворах серной кислоты и гидроксида натрия различных концентраций.

Как видно из Таблицы 2, наименее устойчивыми материалами являются PLA+, TPU и PC+. В частности, PLA+ проявляет высокую стабильность в этаноле и ДМСО и умеренную стабильность в толуоле, этилацетате и ДМФА. В среде ДМФА, одного из наиболее распространённых растворителей для каталитических процессов с участием комплексов переходных металлов, PLA+ полностью сохраняет свою стабильность и форму при испытательной нагрузке в течение непрерывного воздействия при комнатной температуре, а растворитель остаётся прозрачным.

В этилацетате (EtOAc) PLA+ сохраняет стабильность в течение двух часов, однако при длительном контакте с этим растворителем наблюдается незначительное набухание материала, локальное растрескивание и лёгкое расслоение. Ароматические углеводороды, такие как толуол, не вызывают деградации деталей из PLA+ при кратковременном воздействии; однако спустя 24 часа деталь растрескивается без заметной потери прочности или значительных изменений формы.

Тем не менее, PLA+ совершенно непригоден для изготовления химических реакторов, поскольку он обладает низкой химической стойкостью к некоторым органическим растворителям и кислотам, широко применяемым в химических процессах. При контакте с агрессивными реакционными средами материал может быстро размягчаться, деформироваться или даже растворяться, что приводит к нарушению герметичности, изменению геометрии реактора и, как следствие, к неконтролируемому протеканию реакции или утечке компонентов химического процесса. Поэтому при выборе PLA+ для 3D-печати реакторов необходимо тщательно учитывать химический состав и агрессивность используемой растворяющей среды, чтобы избежать разрушения конструкции и обеспечить безопасность эксперимента.

Таблица 2. Химическая устойчивость FFF-изделий к распространённым органическим растворителям, а также к водным растворам серной кислоты и гидроксида натрия различных концентраций.

Растворитель	Время воздействия, часы	PLA+	TPU	PC+	PA6-CF	PA	PP-GF	PP
Этанол	0.5	●	●	●	●	●	●	●
	2.0	●	●	●	●	●	●	●
	24.0	●	●	●	●	●	●	●
ДМСО	0.5	●	●	●	●	●	●	●
	2.0	●	●	●	●	●	●	●
	24.0	●	●	●	●	●	●	●
Толуол	0.5	●	●	●	●	●	●	●
	2.0	●	●	●	●	●	●	●
	24.0	●	●	●	●	●	●	●
Этилацетат	0.5	●	●	●	●	●	●	●
	2.0	●	●	●	●	●	●	●
	24.0	●	●	●	●	●	●	●
ДМФА	0.5	●	●	●	●	●	●	●
	2.0	●	●	●	●	●	●	●
	24.0	●	●	●	●	●	●	●
ДХМ	0.5	●	●	●	●	●	●	●
	2.0	●	●	●	●	●	●	●
	24.0	●	●	●	●	●	●	●
H ₂ SO ₄ (3%)	0.5	●	●	●	●	●	●	●
	2.0	●	●	●	●	●	●	●
	24.0	●	●	●	●	●	●	●
H ₂ SO ₄ (30%)	0.5	●	●	●	●	●	●	●
	2.0	●	●	●	●	●	●	●
	24.0	●	●	●	●	●	●	●
H ₂ SO ₄ (98%)	0.5	●	●	●	●	●	●	●
	2.0	●	●	●	●	●	●	●
	24.0	●	●	●	●	●	●	●
NaOH (1%)	0.5	●	●	●	●	●	●	●
	2.0	●	●	●	●	●	●	●
	24.0	●	●	●	●	●	●	●
NaOH (10%)	0.5	●	●	●	●	●	●	●
	2.0	●	●	●	●	●	●	●
	24.0	●	●	●	●	●	●	●
NaOH (50%)	0.5	●	●	●	●	●	●	●
	2.0	●	●	●	●	●	●	●
	24.0	●	●	●	●	●	●	●

● (зелёный цвет) – материал проявил полную устойчивость в данной среде в течение всего времени воздействия растворителя; ● (жёлтый цвет) – материал демонстрирует умеренную стойкость к растворителю, по истечении заданного времени воздействия наблюдаются незначительные деформации или изменения формы изделия; ● (красный цвет) – материал неустойчив в среде растворителя, после указанного времени воздействия наблюдаются значительные изменения формы изделия.

В отличие от PLA+, TPU проявляет умеренную стабильность в ДМСО и ДМФА: этот материал постепенно растворяется в данных растворителях и через 24 часа полностью теряет форму и прочность, в значительной степени переходя в раствор. В толуоле и этилацетате TPU демонстрирует достаточную стабильность и лишь незначительно набухает и размягчается спустя

24 часа, что делает этот термопластичный эластомер вполне пригодным для изготовления уплотнений при работе с указанными растворителями.

Детали из поликарбоната оказались наименее стабильными среди всех исследованных материалов. В ДМСО наблюдается незначительное изменение цвета детали, а спустя 24 часа она размягчается и растрескивается. В средах толуола и этилацетата PC+ сохраняет кратковременную стабильность; однако уже через 2 часа материал растрескивается и меняет цвет, причём фрагментация детали вследствие растрескивания значительно выражена в среде этилацетата. ДМФА вызывает помутнение материала и последующее растрескивание.

PLA+, TPU и PC+ неустойчивы в дихлорметане (ДХМ) даже при кратковременном контакте: PLA+ постепенно растворяется и размягчается, в конечном итоге образуя вязкий раствор; TPU значительно набухает уже через 30 минут, слегка расслаивается и размягчается; однако, несмотря на сильное набухание спустя 24 часа, механическая прочность детали остаётся достаточной для удержания испытательной нагрузки; PC+ постепенно растворяется и уже через 2 часа полностью переходит в прозрачный раствор.

Наибольшую химическую стойкость в органических растворителях продемонстрировали полипропилен, полиамид-6 и их наполненные модификации (PA6-CF, PP-GF). Через 24 часа детали полностью сохранили свою форму и прочность, цвет органического растворителя оставался неизменно прозрачным, а такие признаки деградации, как даже незначительное расслоение, набухание или растворение, не наблюдались.

Все исследованные материалы характеризуются высокой стабильностью в растворах гидроксида натрия любой концентрации. Кроме того, все материалы проявили высокую устойчивость в разбавленных растворах серной кислоты, однако концентрированный раствор серной кислоты вызывает быстрое разрушение образцов из большинства изученных материалов, за исключением полипропилена (Таблица 2). Важно отметить, что характер разрушения образцов под действием концентрированной серной кислоты существенно отличается от характера разрушения, вызванного органическими растворителями. В частности, серная кислота приводит к быстрой деградации поверхностных слоёв образца, но в течение достаточно длительного времени не вызывает заметной деформации образца в целом. Таким образом, несмотря на низкую химическую стойкость материала в кислой среде, металлический шарик остаётся на прежнем месте, тогда как поверхность образца быстро разрушается.

Следует также отметить, что в тонком органическом синтезе растворы сильных кислот и щелочей практически не используются в качестве растворителей. Подавляющее большинство органических реакций проводится в среде органических растворителей, в которых материалы на

основе полиамида (РА) и полипропилена (РР) продемонстрировали высокую стабильность. Введение стекловолокна в полипропиленовую матрицу незначительно повышает химическую стойкость композита, поскольку основную роль в сопротивлении к агрессивным средам играет сама полимерная матрица – полипропилен, который уже обладает хорошей устойчивостью к кислотам, щелочам и многим органическим растворителям. Стекловолокно, будучи инертным неорганическим наполнителем, не вступает в химические реакции с большинством реагентов и не ухудшает химическую стойкость композита, однако и не вносит существенного вклада в её улучшение, так как не образует защитного барьера и не изменяет химическую структуру полипропилена. Например, ненаполненный полипропилен (РР) проявляет умеренную устойчивость в толуоле, тогда как армированный стекловолокном полипропилен (РР-GF) оказывается достаточно стабильным в этом растворителе. Следовательно, композитные материалы, такие как РА6-CF и РР-GF, могут применяться в качестве конструкционных материалов для химических реакторов, контактирующих при комнатной температуре с любыми органическими растворителями из исследованного ряда.

3.1.3 Химическая устойчивость тестовых образцов, изготовленных методом FFF, при нагревании

В качестве важного практического испытания было проведено исследование устойчивости материалов к воздействию органических растворителей при нагревании (Рисунок 16), поскольку большинство процессов тонкого органического синтеза осуществляется при повышенных температурах. В этом эксперименте участвовали только те материалы, которые в предыдущем разделе продемонстрировали высокую химическую устойчивость при комнатной температуре. Для оценки термохимической стабильности были выбраны высококипящие органические растворители: ДМФА ($T_{\text{кип}} = 153\text{ }^{\circ}\text{C}$) и ДМСО ($T_{\text{кип}} = 189\text{ }^{\circ}\text{C}$). Нагрев в экспериментах осуществляли до температуры $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, после достижения которой образцы выдерживали в нагретом растворителе в течение двух часов.

Данное испытание аналогично стандартному методу определения температуры тепловой деформации (ASTM D648). Однако в отличие от стандартной методики, в нашем лабораторном эксперименте в качестве теплоносителя использовался органический растворитель, а в качестве нагрузки – металлический шарик. Такая экспериментальная установка максимально приближена к типичным условиям применения изделий, полученных методом FFF, в лабораторной химической практике: 3D-напечатанная деталь либо заполняется органическим растворителем, либо погружается в среду органического растворителя, а нагрев осуществляется с помощью нагревательной плитки.

В нагретых средах ДМФА и ДМСО детали из ненаполненного полипропилена полностью размягчились и утратили первоначальную форму и прочность, однако цвет раствора при этом не изменился. Вероятно, при нагревании растворитель абсорбируется материалом и действует как пластификатор, значительно облегчая размягчение полипропилена. Удивительно, но модификация полипропилена, армированная стекловолокном (PP-GF), даже при нагревании полностью сохранила свою форму и прочность в обоих растворителях.

Полиамид (РА) частично растворился в нагретом ДМФА, после охлаждения раствор приобрёл молочно-белый цвет, гелеобразную консистенцию и отчётливый запах аминов. В ДМСО этот материал заметно набух и частично растворился; после охлаждения раствор аналогичным образом стал белым и гелеобразным.

Воздействие ДМФА на детали из полиамида-6, армированного углеродным волокном (РА6-CF), привело к незначительному расслоению, в то время как прочность испытуемого образца изменилась незначительно. Таким образом, по устойчивости к ДМФА материал РА6-CF близок к стеклонаполненному полипропилену (PP-GF). Однако в нагретом ДМСО наблюдалось значительное набухание детали, выраженное расслоение и заметное изменение её формы.

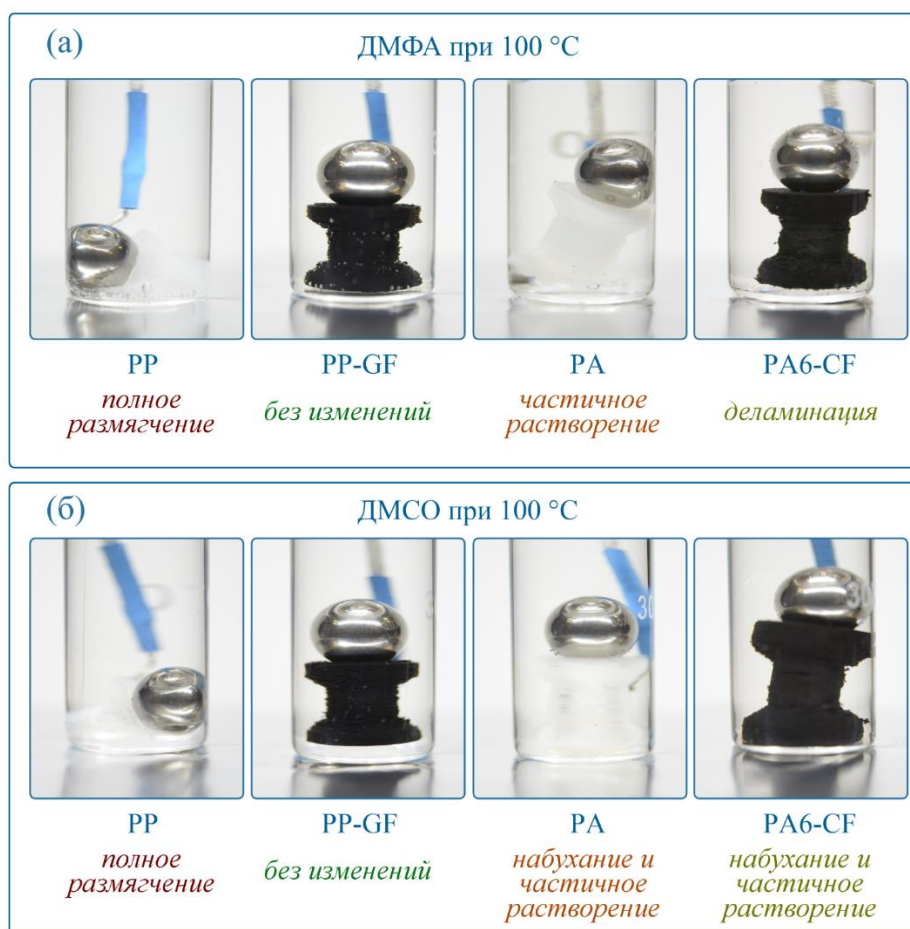


Рисунок 16. Образцы, изготовленные методом FFF из PP, PP-GF, РА, РА6-CF, после 2-часового воздействия растворителей, нагретых до 100 °C (ДМФА и ДМСО).

3.1.4 Термостойкость изделий, изготовленных методом FFF

Поскольку в большинстве случаев химический синтез проводится с нагреванием, важной характеристикой конструкционных материалов для химических реакторов является их термостойкость. Следует отметить, что полимерные материалы, в отличие от низкомолекулярных веществ, не обладают чёткой температурой плавления. Полимер представляет собой смесь макромолекул с различной длиной цепей; поэтому при нагревании материал не плавится резко, а постепенно размягчается. При этом аморфные полимеры вообще не характеризуются температурой плавления, поскольку при переходе из твёрдого аморфного состояния в размягчённое аморфное состояние не происходит фазового перехода, сопровождающегося выделением или поглощением теплоты плавления.

Для определения термостойкости изделий, полученных методом FFF, был проведён эксперимент, аналогичный испытанию на химическую стойкость: цилиндрические образцы помещали на нагревательную поверхность лабораторной плитки, а сверху на образец устанавливали индикаторную нагрузку в виде металлического шарика. Образец вместе с шариком накрывали стеклянным стаканом, чтобы удерживать нагретый воздух и обеспечить более равномерное распределение тепла по внутреннему объёму системы. Температуру контролировали с помощью термопары, прикреплённой к нагревательной поверхности под стаканом, и мультиметра. Для изучения динамики изменений образцов при нагревании в ходе эксперимента проводилась интервальная съёмка. На основе анализа полученных фотографий фиксировались первые признаки размягчения нижней части образца, что принималось за начало тепловой деформации изделия.

В результате эксперимента было установлено, что наибольшей термостойкостью обладают детали из полиамидов (РА, РА6-CF) и поликарбоната (РС+), имеющие температуры размягчения в диапазонах около 225 °С, 250 °С и 210 °С соответственно. Высокая термостойкость образцов РА6-CF в сочетании с выраженной химической устойчивостью даже в условиях нагрева определяет этот материал как наиболее перспективный для создания лабораторных химических реакторов, предназначенных для работы в агрессивных средах при одновременном воздействии органических растворителей и повышенных температур.

Экспериментальные данные показали, что введение армирующих наполнителей в полимерную матрицу значительно повышает термостойкость материала. Так, температура размягчения полиамида, армированного углеродным волокном, на 35 °С превышает аналогичный показатель неармированного полиамида, а у полипропилена, наполненного стекловолокном, она выше на 60 °С по сравнению с чистым полипропиленом.

PLA+, TPU и ненаполненный полипропилен (PP) обладают схожей термостойкостью: 180 °C, 170 °C и 140 °C, соответственно, что значительно уступает показателям PP-GF, PA и PA6-CF. Следовательно, материалы PLA+, TPU и PP могут использоваться для проектирования химических реакторов, работающих лишь в стандартных условиях или при незначительном нагреве.

Кроме того, была определена температура плавления для мелкодисперсных образцов, полученных измельчением изделий, напечатанных методом FFF. Измерения, выполненные с помощью прибора для определения температуры плавления, показали следующие значения: 230 °C для PA6-CF, 205 °C для PA, 195 °C для PC+, 180 °C для PP-GF, 167 °C для TPU, 165 °C для PLA+ и 125 °C для PP. Таким образом, полученный ряд температур плавления для мелкодисперсных образцов полностью согласуется с рядом температур размягчения, определённых для объёмных FFF-изделий в эксперименте с металлическим шариком: наиболее термостойким материалом является PA6-CF, а наименее термостойким – ненаполненный полипропилен. Более высокие температуры размягчения, наблюдаемые у объёмных образцов, вероятно, обусловлены неравномерным нагревом пластиковой детали и большим объёмом испытываемого образца.

Следует подчеркнуть, что приведённые в эксперименте значения температуры размягчения не отражают пределы длительной эксплуатации изделий из указанных полимеров. Они характеризуют лишь приблизительные температуры, при которых FFF-изделия способны сохранять свою форму и механическую целостность в течение короткого промежутка времени. Таким образом, при рабочей температуре 200 °C такие материалы, как стеклонеполненный PP-GF, PC+ и PA, не рекомендуются для изготовления реакторов. Единственным материалом из рассмотренного ряда, способным выдерживать кратковременное воздействие такой температуры, является углеродно-армированный полиамид PA6-CF.

3.1.5 Механические испытания

В большинстве лабораторных химических экспериментов не предъявляется высоких требований к прочностным характеристикам конструкционных материалов, из которых изготавливаются реакторы и вспомогательные компоненты: поскольку в лабораторных условиях работают с небольшими количествами веществ, отсутствуют тяжёлые элементы химической аппаратуры и значительные деформирующие нагрузки. Однако в химических экспериментах, проводимых под повышенным давлением, на стенки реактора может действовать существенная механическая нагрузка, и в этом случае материал стенок реактора должен обладать достаточной механической прочностью. Кроме того, некоторые виды лабораторного оборудования, такие как

настольные центрифуги, подъёмные столы, штативы, кронштейны и т.п., также требуют применения относительно прочных конструкционных материалов.

Одной из характерных особенностей технологии FFF является формирование изделий со слоистой структурой и чётко выраженной анизотропией, обусловленной направленным расположением полимерных нитей в ходе послойного аддитивного процесса изготовления изделий. В результате такие изделия характеризуются высокой анизотропией механической прочности: приложение нагрузки перпендикулярно слоям материала может привести к более лёгкому разрушению детали по сравнению со случаем, когда нагрузка прикладывается вдоль плоскости слоёв. Другие широко распространённые методы аддитивного производства, такие как стереолитография (SLA) и селективное лазерное спекание (SLS), отличаются большей однородностью структуры и меньшей концентрацией дефектов внутри объёма детали, что также влияет на её механическую прочность.

Таким образом, прочность изделия, полученного методом FFF, зависит не только от прочности исходного материала, но и в значительной степени от параметров печати и геометрии детали. Детали одинаковой формы, но с различной ориентацией слоёв материала относительно направления приложения нагрузки, могут существенно различаться по своим прочностным характеристикам.

В связи с этим в работе было проведено исследование прочности на растяжение (в МПа) FFF-изделий, напечатанных с разной ориентацией слоёв материала. Испытания на механическую прочность выполнялись на универсальной испытательной машине с использованием стандартных образцов, изготовленных в соответствии со спецификацией стандарта ASTM D638. Образцы в виде двусторонних лопаток различались углом заполнения (0° и 45°) относительно направления приложения растягивающей нагрузки. Для каждого материала было протестировано по пять образцов (Таблица 3).

Было установлено, что прочность исследованных материалов убывает в следующем порядке: PA6-CF > PC > PLA+ > PP-GF > PA > TPU > PP. Наиболее высокие механические характеристики продемонстрировал углеродно-армированный полиамид PA6-CF, максимальная удерживающая нагрузка для которого превысила 400 кг, в то время как у неармированного полипропилена (PP) этот показатель составил всего 35 кг. Кроме того, чётко прослеживается тенденция: материалы, усиленные углеродным или стеклянным волокном, обладают значительно более высокой прочностью по сравнению со своими неармированными аналогами, что подчёркивает эффективность армирования для повышения механической устойчивости FFF-изделий.

Для большинства исследованных материалов изменение угла заполнения с 0° на 45° не приводит к существенным изменениям прочности образца. Например, для PLA+, TPU, PA и PC образцы с углом заполнения 45° демонстрируют несколько более высокие значения максимальной удерживающей нагрузки по сравнению с образцами с углом заполнения при печати, равным 0° : для PLA+ это увеличение составляет около 5 %, для TPU – около 18 %, для PA – около 8 %, а для PC+ – примерно 14 %. В других случаях (PA6-CF, PP, PP-GF) переход от угла $\alpha = 0^\circ$ к $\alpha = 45^\circ$ приводит к некоторому снижению максимальной нагрузки. Наименьшие изменения прочностных характеристик при изменении угла α наблюдаются для PP и PLA+.

Таблица 3. Предел прочности при растяжении (σ) образцов, изготовленных методом FFF, при различных углах заполнения (α). Также приведены значения максимальной нагрузки, выдерживаемой образцом (P), относительное удлинение при разрыве (ε) и модуль Юнга (E). Представлены средние значения по пяти точкам и стандартные отклонения.

№	Материал	$\alpha, ^\circ$	P, кг	$\varepsilon, \%$	σ , МПа	E, МПа
1	PLA+	0	236 ± 4	5 ± 0.5	56 ± 5	1648 ± 140
		45	237 ± 4	4 ± 0.05	54 ± 1	1682 ± 29
2	TPU	0	144 ± 8	719 ± 82	36 ± 2	55 ± 7.46
		45	170 ± 8	852 ± 129	41 ± 2	58 ± 9
3	PC+	0	256 ± 18	7 ± 1	59 ± 4	1350 ± 140
		45	300 ± 9	7 ± 1	66 ± 2	1474 ± 63
4	PA6-CF	0	482 ± 15	6 ± 1	109 ± 3	4422 ± 478
		45	403 ± 19	5 ± 1	81 ± 5	3481 ± 640
5	PA	0	161 ± 3	25 ± 3	41 ± 1	933 ± 45
		45	175 ± 2	13 ± 7	40 ± 1	1030 ± 21
6	PP-GF	0	239 ± 14	6 ± 1	55 ± 4	2987 ± 399
		45	189 ± 5	5 ± 0.1	40 ± 1	2303 ± 132
7	PP	0	37 ± 0.2	22 ± 1	10 ± 0.04	195 ± 18
		45	35 ± 1	40 ± 27	9 ± 0.2	197 ± 10

Следует отметить, что в ходе испытаний образцы из некоторых материалов (TPU и PP) значительно удлинились. В то же время образцы из полиамида (PA) при растяжении разрушались с фрагментацией, что является следствием их слоистой структуры. Иными словами, при угле заполнения $\alpha = 0^\circ$ разрушение образца напоминает разрушение тела, состоящего из множества параллельно уложенных нитей материала, что приводит к неодновременному разрушению: сначала рвутся более слабые нити, затем – более прочные. Эти факторы вносят существенную погрешность в результаты измерений прочности для указанных материалов.

Таким образом, на основании комплексного анализа таких характеристик, как химическая стойкость, термостойкость и механическая прочность, можно сделать вывод, что наиболее перспективным материалом является полиамид-6, армированный углеродным волокном (PA6-CF), который демонстрирует наилучшие показатели по большинству комбинаций этих свойств.

3.1.6 Исследование герметичности изделий, изготовленных методом FFF

Поскольку изделия, полученные методом FFF, могут характеризоваться повышенной пористостью [168] из-за особенностей данной аддитивной технологии, создание герметичного (выдерживающего давление) реактора требует оптимизации параметров печати FFF для каждого конкретного материала, включая скорость печати, температуру экструзии, высоту слоя и т.д.

В наибольшей степени герметичность 3D-напечатанных деталей зависит от таких параметров, как коэффициент экструзии (k) и ширина экструзии (w). Коэффициент экструзии определяет объёмную скорость подачи материала в процессе печати: увеличение k приводит к повышению скорости подачи материала. Ширина экструзии задаёт ширину, на которую расплавленный полимер распределяется между соплом экструдера и поверхностью детали. Увеличение любого из этих параметров или обоих одновременно приводит к возрастанию количества материала, подаваемого при формировании детали за единицу времени, что, в свою очередь, способствует заполнению мелких дефектов в стенке изделия и, следовательно, позволяет получить герметичное изделие, непроницаемое для жидкостей и газов.

Для оценки герметичности изделий, полученных методом FFF, была собрана вспомогательная установка, включающая прецизионный электронный расходомер, обеспечивающий высокоточный контроль расхода газа, компрессор, создающий избыточное давление воздуха внутри испытуемого образца, и манометр. В этом эксперименте внутрь пробирки, погружённой в сосуд с водой, подавалось избыточное внутреннее давление, равное 1 атм. Появление воздушных пузырьков свидетельствовало о недостаточной герметичности стенок пробирки. Интенсивность образования пузырьков отражала размер пор в стенке трубки, а степень пористости стенки контролировалась с помощью расходомера (Приложение 1, Рисунок 3). В некоторых случаях интенсивность воздушного потока через поры была настолько мала, что находилась за пределами чувствительности расходомера, тем не менее, такие трубки также классифицировались как проницаемые на основании визуального наблюдения за выделением пузырьков.

Для каждого материала была проведена серия испытаний, в результате которой определены оптимальные параметры печати методом FFF (такие параметры, как скорость подачи и ширина экструзии при фиксированной высоте слоя и диаметре сопла), которые позволяют с высокой воспроизводимостью изготавливать герметичные сосуды, способные выдерживать избыточное внутреннее давление газа от 1 атм и выше. В частности, для всех исследованных материалов удалось изготовить герметичные сосуды при значениях коэффициента экструзии (k) близких к

1,0 или немного превышающих его, а ширина экструзии находилась в диапазоне 0,6–0,7 мм при диаметре сопла 0,5 мм.

Для полипропилена (PP) оказалось возможным получить герметичные образцы даже при $k = 0,85$, тогда как при использовании поликарбоната (PC+) потребовалось максимальное значение $k = 1,3$. Следует отметить, что с увеличением k -значения возрастает и масса изделия; поэтому, чтобы сэкономить дорогостоящие инженерные пластики, следует выбирать режим печати с минимально возможным коэффициентом экструзии, обеспечивающим герметичность.

3.1.7 Трансферное гидрирование в реакторах периодического действия, изготовленных методом FFF

Была проведена оценка применимости реакторов, изготовленных методом FFF, в реальных лабораторных химических экспериментах. В качестве модельной реакции было выбрано палладий-катализируемое гидрирование дифенилацетилена. Данный процесс селективного гидрирования алкинов имеет большое значение как в промышленности, так и в лабораторном органическом синтезе. Использование муравьиной кислоты в качестве источника водорода вместо легковоспламеняющегося газообразного водорода представляет собой безопасный вариант проведения реакции гидрирования. Применение палладиевых катализаторов позволяет избежать неселективного гидрирования алкинов и с высокой селективностью получать замещённые алкены в качестве целевого продукта.

Для проведения реакции были изготовлены реакторы из полиамида (РА) и полиамида-6, армированного углеродным волокном (РА6-CF), материалов, обладающих наибольшей термо- и химостойкостью. Гидрирование осуществлялась в соответствии с ранее описанной методикой [169]. При подготовке реакции все реагенты и растворитель помещали в FFF-трубку в потоке аргона. По завершении синтеза, через 3 часа, из реакционной смеси отбирали пробу для оценки степени превращения на основании спектров ^1H ЯМР (Схема 1).

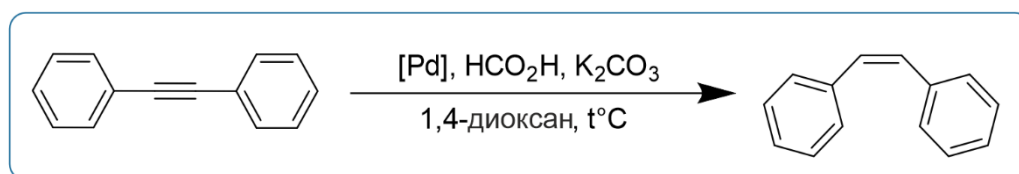


Схема 1. Схема реакции каталитического гидрирования дифенилацетилена.

В результате эксперимента степень превращения дифенилацетилена, рассчитанная на основании данных спектров ^1H ЯМР, составила 70 % в реакторе из полиамида (РА) и 46 % в реакторе из армированного углеродным волокном полиамида-6 (РА6-CF).

Полученные результаты подтверждают возможность эффективного проведения каталитических реакций в реакторах, изготовленных методом FFF из полиамидов, что свидетельствует о высоком потенциале этого термопласта для создания лабораторных реакторов и другой химической посуды, предназначенной для синтетических и аналитических задач.

3.1.8 Трансферное гидрирование в проточном реакторе, изготовленном методом FFF

Неограниченные возможности 3D-печати по изготовлению деталей сложной формы находят широкий отклик в химических приложениях, поскольку позволяют быстро создавать реакторы со сложной внутренней структурой, в частности проточные реакторы с тонкими внутренними каналами. Проточная химия продолжает привлекать внимание как методология, повышающая эффективность химического синтеза [170,171,172,173]. Использование проточных реакторов обеспечивает высокую управляемость химического процесса за счёт удобных средств контроля в непрерывном режиме, что позволяет достигать более высоких выходов продуктов и селективности по сравнению с периодическими процессами. Кроме того, проточные реакторы удобны для масштабирования и автоматизации химического синтеза, а также для создания модульных систем, состоящих из блоков различного функционального назначения.

Для сравнения с реактором периодического действия в данном исследовании был изготовлен проточный реактор для реакции гидрирования представляющий собой цилиндрический корпус с U-образным каналом внутри (Рисунок 17а,б). Размеры и форма реактора были подобраны таким образом, чтобы нагрев реакционной смеси внутри реактора можно было осуществлять с помощью стандартного лабораторного металлического термоблока. Процесс гидрирования реализовывали с использованием модульной проточной системы, состоящей из двух одинаковых проточных реакторов, соединённых силиконовыми трубками (Рисунок 17в) Реакторы были изготовлены из полиамида-6, армированного углеродным волокном (РА6-CF).

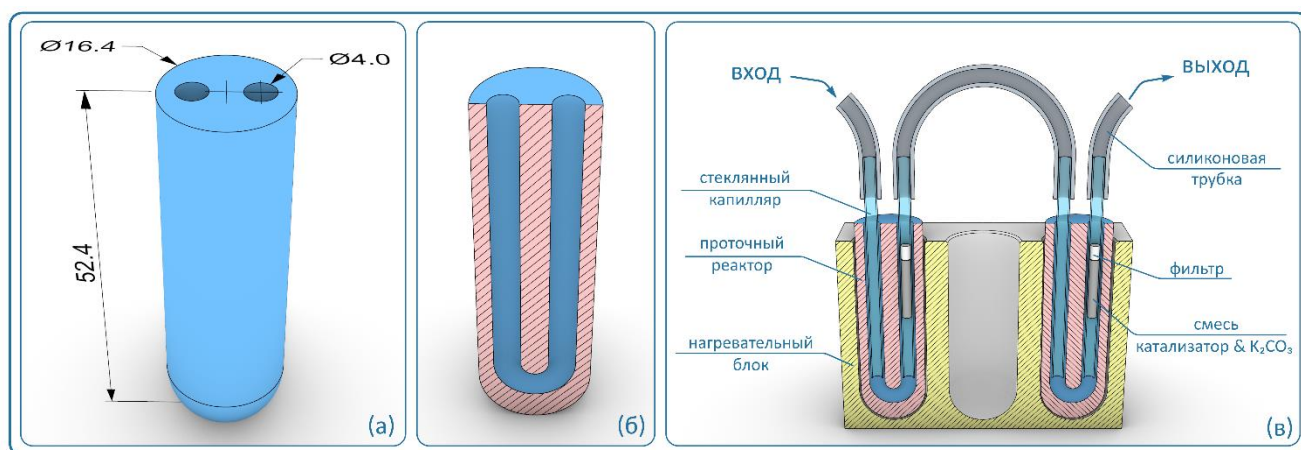


Рисунок 17. Проточный реактор для гидрирования дифенилацетилена: (а) трёхмерная модель реактора с указанием основных геометрических размеров (мм); (б) продольный разрез реактора; (в) разрез модульной проточной системы, включающей реактор.

В каждое отверстие U-образного канала был помещен стеклянный капилляр (Рисунок 18а). В данной системе капилляры выполняют двойную функцию. Во-первых, они обеспечивают удобное соединение реакторов между собой и упрощают сборку модульных систем. Во-вторых, капилляры могут использоваться в качестве ёмкости для катализатора: все или некоторые из капилляров можно заполнить каталитической массой. Это значительно упрощает эксплуатацию подобных модульных блоков. Благодаря небольшой длине капилляров их заполнение катализатором не представляет особой сложности.

В данном случае в качестве катализатора вместо хлорида палладия(II), использованного в реакторе периодического действия, применяли палладий на угле – более дешёвый, но менее активный катализатор. Твёрдый порошковый катализатор был смешан с мелкодисперсным карбонатом калия, и один из стеклянных капилляров в каждом из проточных реакторов был частично заполнен полученной смесью. Во избежание вымывания каталитической массы в капилляры были помещены небольшие кусочки фильтрующего материала (Рисунок 18в).

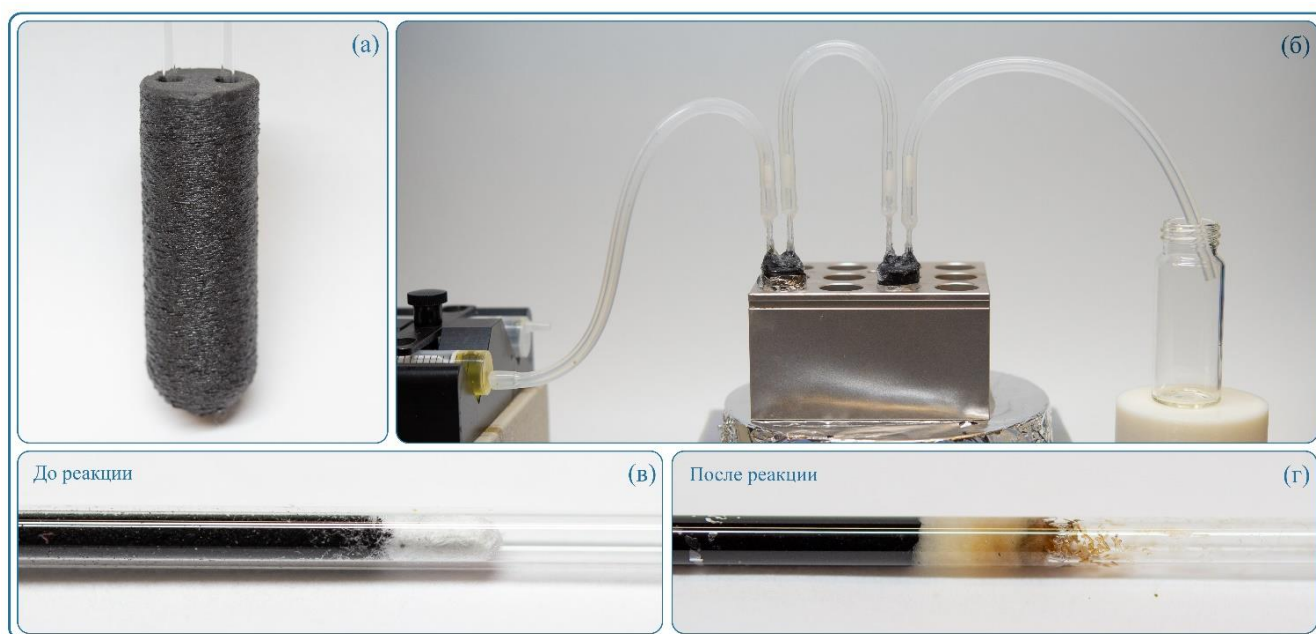


Рисунок 18. (а) Фотография проточного реактора, изготовленного из РА6-CF методом FFF с двумя стеклянными капиллярами; (б) полностью собранная система, состоящая из шприцевого насоса, двух взаимосвязанных проточных реакторов внутри металлического нагревательного блока и приемника продукта реакции, (в) каталитическая трубка до реакции, (г) каталитическая трубка после реакции.

Раствор жидких реагентов состоял из дифенилацетилена, растворённого в диоксане, с добавлением муравьиной кислоты. Данную жидкую реакционную смесь загружали в шприц для постепенной подачи в реакторную систему с помощью шприцевого насоса. Благодаря использованию металлического термоблока температура смеси внутри реактора составляла

около 95 °С даже в проточном режиме (Рисунок 186). Время контакта реакционной смеси с каталитической массой во внутреннем объёме каждого капилляра составляло всего 2 минуты, тогда как в режиме периодического синтеза требовалось три часа реакции.

В результате реакции трансферного гидрирования в проточной системе степень превращения дифенилацетилена, рассчитанная по спектрам ^1H ЯМР, составила 31,5 % после прохождения реакционной смеси через первый реактор и 88 % после прохождения через второй реактор.

Таким образом, использование проточных систем для каталитического гидрирования алкинов может быть весьма эффективным: оно позволяет достичь степени превращения, не уступающей достигаемой в реакторах периодического действия, но за значительно более короткое время. При этом стадия фильтрации реакционной смеси от частиц катализатора уже интегрирована непосредственно в проточную систему.

Следует отметить, что подобная модульная система может быть легко адаптирована для различных многостадийных процессов за счёт увеличения числа модулей. Конструкция легко собирается, обеспечивает удобный контроль температуры внутри реакционной камеры, а благодаря применению 3D-печати такие проточные модули можно изготавливать непосредственно в химической лаборатории.

РА6-CF, использованный для изготовления проточных реакторов, продемонстрировал высокую устойчивость к воздействию диоксана и других компонентов реакционной смеси. Даже при совместном воздействии этого растворителя и повышенной температуры признаков деградации полимера во время или после синтеза обнаружено не было.

3.1.9 Заключение по разделу

В ходе систематических исследований ряда термопластичных материалов, используемых в аддитивном производстве методом FFF, установлено, что наибольшей химической устойчивостью в условиях органического синтеза обладают стеклонаполненный полипропилен (PP-GF), углерод-армированный полиамид-6 (РА6-CF), а также неармированные полиамид (РА) и полипропилен (PP). Кроме того, именно полиамиды (РА и РА6-CF) характеризуются наилучшей термостойкостью среди широко доступных материалов для 3D-печати. Установлено, что введение дисперсного наполнителя способно не только снижать усадку изделий при печати, но и повышать термостойкость термопластов.

В наиболее жёстких условиях, при одновременном воздействии нагретых органических растворителей, наибольшую стабильность продемонстрировали РА6-CF и PP-GF, что делает эти

материалы наиболее перспективными для создания лабораторных химических реакторов; при этом РА6-CF дополнительно обладает выдающейся механической прочностью.

Показано, что при тщательной оптимизации параметров печати методом FFF все исследованные материалы позволяют изготавливать герметичные сосуды, пригодные для длительного удержания реакционной смеси. Эффективность реакторов из полиамида, напечатанных методом FFF, была продемонстрирована на примере каталитического процесса трансферного гидрирования замещённых алкинов.

Для интеграции аддитивных технологий с использованием новых материалов в химическую практику в настоящей работе предложена обобщённая методика испытаний, позволяющая оценивать практический потенциал каждого нового материала. Впервые в рамках комплексного исследования проведён систематический анализ устойчивости FFF-изделий к совместному воздействию химических факторов и нагревания, условиям, наиболее востребованным в химических приложениях.

В ходе работы были оптимизированы технические подходы к оценке химической стойкости, термостойкости, механической прочности и герметичности изделий, изготовленных методом FFF в лабораторных условиях. Важной особенностью настоящего исследования является разработка методики испытаний устойчивости FFF-изделий при комбинированном действии нескольких факторов одновременно. Предложенный подход имеет особое значение с учётом высокой зависимости эксплуатационных характеристик FFF-изделий от условий их применения. Например, высокая герметичность FFF-реакторов в воде при комнатной температуре может быть нарушена при их использовании в органических растворителях при нагревании.

Установлено, что по совокупности ключевых эксплуатационных характеристик, включая химическую и термическую устойчивость, механическую прочность наиболее перспективным материалом для FFF-аддитивного производства является наполненный углеродом полиамид-6 (РА6-CF). Его свойства позволяют использовать его для проектирования и изготовления химических реакторов, а также различного лабораторного оборудования, предназначенного для работы в агрессивных средах и при повышенных температурах. Практическая применимость РА6-CF в химических исследованиях была подтверждена использованием реакторов периодического и проточного типов из этого материала в реакции трансферного гидрирования алкинов.

Разработанный подход при дальнейшем развитии может лечь в основу стандартизированных методов испытаний устойчивости FFF-изделий к комплексному воздействию факторов, релевантных не только для лабораторной, но и для промышленной химической практики. Учёт

максимально возможного числа эксплуатационных факторов позволит получить более целостное представление об эксплуатационных характеристиках FFF-изделий и обоснованно оценить возможности их применения в лабораторных условиях.

3.2 FFF-технология для производства реакторов из суперконструкционных пластиков

В условиях всё более высоких требований современного химического синтеза, включая работу при повышенных температурах, давлениях и в агрессивных химических средах, пластики общего назначения и инженерные пластики зачастую не обеспечивают достаточной термо-, хемо- и механической стойкости. Это обуславливает необходимость перехода к суперконструкционным полимерам, таким как полиэфирэфиркетон (PEEK), который отличается уникальным сочетанием высокой термостойкости, устойчивости к агрессивным органическим растворителям, а также выдающейся механической прочностью и долговечностью. Такие характеристики особенно важны для обеспечения надёжной, стабильной и безопасной эксплуатации лабораторного оборудования, такого как реакторы, изготовленные методом 3D-печати.

Исследования 3D-печатных образцов на основе конструкционных материалов проводятся для оценки их пригодности в области, где недостаточно свойств материалов общего назначения (таких как PLA, ABS, PP) и даже традиционных инженерных пластиков (например, PA, PC, PETG). В задачах, связанных с химическим синтезом, работой под давлением, при повышенных температурах или в агрессивных средах, требуются материалы с повышенной термостойкостью, химической инертностью, механической прочностью и долговечностью. Конструкционные и суперконструкционные полимеры, такие как армированные композиты (PA-CF, PP-GF, PPS-GF) или высокотемпературные термопласты (PEEK), способны обеспечить необходимый уровень надёжности и безопасности, что особенно важно при создании лабораторного оборудования, реакторов и функциональных узлов, эксплуатируемых в экстремальных условиях. Сравнительный анализ позволяет выявить оптимальные материалы для аддитивного производства специализированных устройств, сочетающих сложную геометрию, функциональность и высокие эксплуатационные характеристики.

3.2.1 Общая характеристика суперконструкционных материалов

Для исследования были отобраны термопласты, охватывающие широкий спектр эксплуатационных свойств: от пластиков общего назначения до суперконструкционных полимеров, с акцентом на их химическую стойкость, термостабильность и механическую прочность в условиях проведения каталитических реакций. В состав подборки вошли: PEEK (полиэфирэфиркетон), как суперконструкционный материал с высокой термо- и

химостойкостью; PEEK-CF13 – его композит с 13 % углеволокна для повышения жёсткости и размерной стабильности; PP+ (модифицированный полипропилен) и его армированные аналоги, PP-GF30 (с 30 % стекловолокна) и PP-CF (с 1 % углеродного материала), ввиду низкой стоимости и приемлемой химической устойчивости; PPS-GF40 (полифениленсульфид с 40 % стекловолокна) – благодаря исключительной стойкости к агрессивным средам и высоким температурам; а также армированные полиамиды PA-CF (20 % углеволокна) и PA6-CF (15 % углеволокна), как инженерные пластики с хорошим сочетанием механических свойств и термостойкости.

3.2.2 Химическая устойчивость FFF-образцов в различных растворителях при комнатной температуре

Испытания химической стойкости изделий в данном блоке работы проводились в среде тех же наиболее распространённых органических растворителей и в растворах серной кислоты и гидроксида натрия различной концентрации, что и в части диссертации 3.1.2: этанол, ДМСО, толуол, этилацетат, ДМФА, ДХМ, H_2SO_4 (3%), H_2SO_4 (30%), H_2SO_4 (98%), NaOH (1%), NaOH (10%), NaOH (50%).

В ходе проведённых испытаний установлено, что образцы, изготовленные методом FFF, сохранили свою структурную целостность во всех исследованных органических растворителях даже после 24 часов воздействия. Наблюдаемых признаков деградации, таких как потеря прочности, растворение полимерной матрицы или заметное набухание, зафиксировано не было. Исключение составили образцы на основе полипропилена: ненаполненный PP и композит PP-CF продемонстрировали незначительное набухание при контакте с дихлорметаном, этилацетатом и толуолом, в то время как армированный стекловолокном полипропилен (PP-GF) проявил слабо выраженное набухание исключительно в толуоле. Указанные эффекты были выявлены лишь при детальном анализе изображений, полученных в ходе эксперимента.

Следующим этапом оценки химической стойкости FFF-образцов в рамках настоящего исследования стало изучение их устойчивости в водных растворах гидроксида натрия и серной кислоты различных концентраций.

В ходе экспериментов установлено, что тестовые образцы проявили полную химическую стойкость при 24-часовом воздействии водных растворов гидроксида натрия с концентрациями 1, 10 и 50 %. Визуальный анализ не выявил признаков деградации: набухания, частичного или полного растворения полимерной матрицы, а также изменения цвета раствора. Кроме того не произошло смещения индикаторной нагрузки в виде стеклянного шарика, что подтверждает сохранение геометрической и механической целостности образцов в щелочной среде.

В 3 % растворе серной кислоты не было выявлено признаков деградации ни у одного из исследованных FFF-образцов, даже после 24-часового воздействия сохранились их форма, механическая целостность и внешний вид, а также не наблюдалось изменения прозрачности раствора. В 30 % растворе серной кислоты было выявлено незначительное набухание PP+ после двух часов воздействия среды. Образцы из полиамида, армированного углеродным волокном (PA-CF), также начали набухать и слегка размягчаться спустя 2 часа, а после 24-часового воздействия претерпели выраженную деградацию: образец утратил структурную целостность, а на дне бюкса образовалась чёрная вязкая масса. Раствор при этом стал мутным, что свидетельствует о частичном разложении полимерной матрицы. Все остальные исследованные материалы, PP-CF, PP-GF, PA6-CF, PPS-GF, PEEK и PEEK-CF, продемонстрировали полную химическую стойкость в 30 % серной кислоте: в течение всего времени испытаний не наблюдалось ни визуальных, ни механических признаков деградации, а прозрачность раствора оставалась неизменной.

В среде серной кислоты с концентрацией 98 % все модификации полипропилена (PP+, PP-CF, PP-GF) и полифениленсульфид, наполненный стекловолокном (PPS-GF), продемонстрировали полную химическую стойкость: в течение всего времени испытаний (до 24 ч) не наблюдалось визуальных или механических признаков деградации, а прозрачность раствора оставалась неизменной. В то же время полиамиды (PA-CF и PA6-CF) значительно деградировали уже после двух часов контакта с концентрированной серной кислотой. В случае PA-CF после двух часов испытания наблюдается набухание образца и вымывание полимера в раствор с образованием черных включений в верхней части раствора; после 24 часов образец полностью перешёл в раствор с образованием черной вязкой массы, что подтверждается положением индикаторной нагрузки (стеклянного шарика), оказавшейся на дне сосуда. Деградация, по-видимому, обусловлена кислотным гидролизом амидных связей в полимерной цепи, что приводит к разрыву макромолекул и образованию низкомолекулярных фрагментов, растворимых в концентрированной серной кислоте. Образец из PA6-CF также начал набухать и деградировать уже через 2 часа, что сопровождалось образованием чёрных агломератов в верхней части раствора; при этом степень визуальной деградации оказалась более выраженной по сравнению с PA-CF. Однако после 24-часового воздействия деградация PA6-CF была неполной: часть полимера перешла в раствор с образованием чёрной массы, тогда как оставшаяся часть образца, хотя и размягчилась, сохранила свою целостность и не растворилась полностью. Соответственно, смещение индикаторной нагрузки в этом случае оказалось незначительным, что указывает на частичное сохранение устойчивости образца.

Образцы из полиэфирэфиркетона, как ненаполненного (PEEK), так и армированного углеродным волокном (PEEK-CF), продемонстрировали немедленную деградацию при контакте с 98 % серной кислотой: уже в момент погружения (0 ч) в объёме среды наблюдались желтоватые включения. Через 2 часа выдерживания в кислоте оба типа образцов начали набухать, а интенсивность жёлтой окраски растворов заметно усилилась, что свидетельствует об активном взаимодействии полимера с агрессивной средой. После 24-часового воздействия концентрированной серной кислоты ненаполненный PEEK частично перешёл в раствор: реакционная среда приобрела повышенную вязкость и окраску от оранжевого до тёмно-оранжевого цвета с наличием тёмных включений. Образец PEEK-CF также подвергся частичному растворению, о чём свидетельствует значительное увеличение вязкости раствора и его тёмно-оранжевая окраска. При этом потемнение раствора PEEK-CF было существенно выше, чем в случае с ненаполненным PEEK, что, вероятно, связано с разрушением полимерной матрицы и высвобождением диспергированного углеродного наполнителя. Следует отметить, что в обоих случаях наблюдалось смещение индикаторной нагрузки (стеклянного шарика), однако её положение оставалось в верхней части цилиндрических образцов, что указывает на частичное сохранение геометрической целостности изделий несмотря на выраженную химическую деградацию.

Для наглядного сопоставления поведения FFF-образцов из исследуемых материалов в различных химических средах при комнатной температуре была составлена Таблица 4, обобщающая результаты испытаний, проведённых в течение 2 часов. В таблице по горизонтали представлены исследуемые полимерные материалы, а по вертикали – химические среды, использованные в экспериментах. Условные обозначения в ячейках таблицы отражают степень деградации образцов: красный цвет соответствует значительной деформации или разрушению, жёлтый – незначительной деградации (например, локальное набухание, размягчение), а зелёный – полной химической стойкости, при которой не наблюдалось изменений формы, цвета образца или прозрачности среды.

Таблица 4. Устойчивость изделий, изготовленных методом FFF, к наиболее распространённым органическим растворителям, а также к растворам серной кислоты и гидроксида натрия различной концентрации, в течение двух часов.

	PP+	PP-CF	PP-GF	PA-CF	PA6-CF	PPS-GF	PEEK	PEEK-CF
ДХМ	●	●	●	●	●	●	●	●
ДМФА	●	●	●	●	●	●	●	●
Этилацетат	●	●	●	●	●	●	●	●
ДМСО	●	●	●	●	●	●	●	●
Этанол	●	●	●	●	●	●	●	●
Толуол	●	●	●	●	●	●	●	●
NaOH (1%)	●	●	●	●	●	●	●	●
NaOH (10%)	●	●	●	●	●	●	●	●
NaOH (50%)	●	●	●	●	●	●	●	●
H ₂ SO ₄ (3%)	●	●	●	●	●	●	●	●
H ₂ SO ₄ (30%)	●	●	●	●	●	●	●	●
H ₂ SO ₄ (98%)	●	●	●	●	●	●	●	●

● (зелёный цвет) – материал проявляет полную химическую устойчивость в данной среде на протяжении всего заданного времени воздействия растворителя; ● (жёлтый цвет) – материал обладает умеренной химической стойкостью в данной среде; по окончании установленного времени воздействия наблюдаются незначительные деформации или изменения геометрии изделия; ● (красный цвет) – материал неустойчив в среде растворителя, после указанного времени воздействия наблюдаются значительные изменения формы изделия.

3.2.3 Определение химической устойчивости FFF-образцов в среде органических растворителей при повышенной температуре

Поскольку подавляющее большинство процессов органического синтеза осуществляется при повышенных температурах, ключевым этапом при отборе материалов для химических реакторов и лабораторного оборудования является оценка термостойкости FFF-образцов в органических растворителях при нагревании.

Из числа растворителей, использованных ранее для оценки химической устойчивости при комнатной температуре, для данных испытаний были выбраны наиболее высококипящие – диметилформамид (ДМФА) и диметилсульфоксид (ДМСО) с температурами кипения 153 °С и 189 °С, соответственно, что позволяет смоделировать условия, близкие к реальным синтетическим процессам, проводимым при температурах до 100 °С и выше.

3.2.3.1 Испытания FFF-образцов при умеренном нагревании в среде диметилформаида

На Рисунке 19 продемонстрированы эксперименты по определению устойчивости FFF-образцов при умеренном нагревании в диметилформаиде, нагретом до 120 °С.

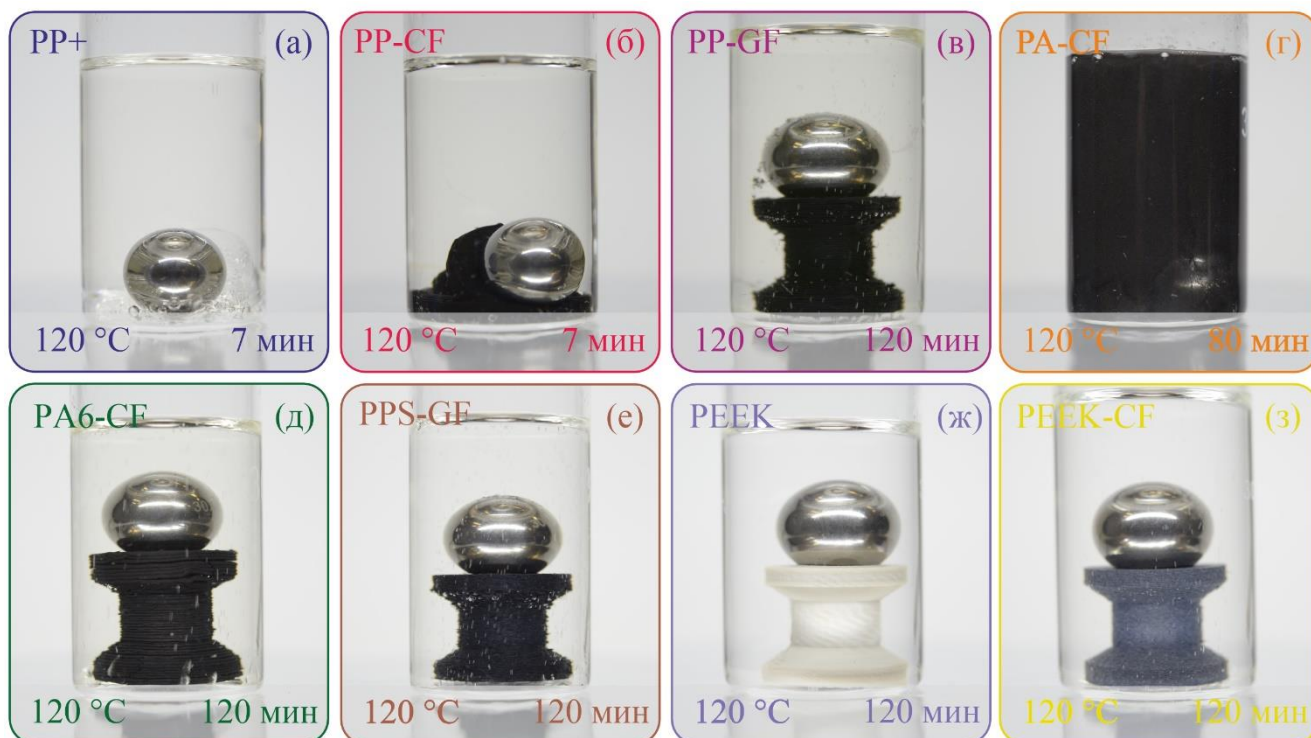


Рисунок 19. Образцы, изготовленные методом FFF из PP, PP-CF, PP-GF, PA-CF, PA6-CF, PPS-GF, PEEK, PEEK-CF после 2-часового воздействия либо до момента полной деформации в среде диметилформаида, нагретого до 120 °С.

При испытании ненаполненного полипропилена (PP+) и полипропилена, наполненного углеродными нанотрубками (PP-CF), наблюдается постепенное размягчение образцов. Уже на 5-6 минуте нагрева диметилформаида до 90 °С наблюдается заметная деградация образцов, а после 7 минут при достижении температуры 120 °С наблюдается полная деформация (Рисунок 19а,б). Следует подчеркнуть, что низкая термохимическая стойкость PP+ и PP-CF в данных условиях обусловлена не растворением полимера, а потерей механической прочности вследствие пластифицирующего действия ДМФА: растворитель проникает в полимерную матрицу и снижает её жёсткость, не вызывая при этом перехода материала в раствор. В отличие от этого, на полипропилен, армированный стекловолокном (PP-GF), пластифицирующее действие ДМФА не проявляется. Образец PP-GF сохранял свою форму и механическую целостность в течение всего времени испытания (2 ч) при температуре 120 °С, визуально не наблюдалось смещения индикаторной нагрузки. Отмечено лишь окрашивание раствора в желтый цвет и слабо выраженное набухание образца (Рисунок 19в), что свидетельствует о высокой стойкости композита на основе PP-GF в агрессивной среде при повышенных температурах.

В ходе эксперимента было отмечено образование заметного количества посторонних частиц из образца PP-GF, которые осели на поверхности металлического индикаторного шарика. Вероятно, речь идёт о микрочастицах наполнителя (стекловолокна) или продуктов поверхностной деградации полимерной матрицы, что указывает на определённую нестабильность композита даже при сохранении общей геометрической целостности.

Образец из полиамида, армированного углеродным волокном (PA-CF), начинает интенсивно деградировать уже через 20 минут после начала эксперимента при температуре системы 110 °С, что сопровождается заметным помутнением раствора. К 60-й минуте наблюдается полное разрушение образца при достижении температуры 120 °С: полимер практически полностью переходит в раствор, а индикаторная нагрузка оказалась на дне бюкса. В объёме раствора остаются лишь отдельные фрагменты нерастворившегося полимера (Рисунок 19г). После охлаждения смеси происходит изменение цвета с чёрного на серый, а также формирование гелеобразной структуры, что свидетельствует, вероятно, о частичной агрегации полимерных цепей в результате термохимической деструкции в агрессивной среде ДМФА при повышенной температуре.

При испытании образца из полиамида-6, армированного углеродным волокном (PA6-CF), в среде ДМФА установлено, что материал сохраняет свою целостность в течение 120 минут при нагреве до 120 °С. В ходе эксперимента раствор не изменил цвет, а смещение индикаторной нагрузки оказалось незначительным, что указывает на сохранение общей геометрической устойчивости образца. Тем не менее, наблюдалась выраженная деламинация образца – расслоение между напечатанными слоями, не приведшее к полной дезинтеграции, но существенно снижающее межслоевую адгезию. В результате при приложении даже незначительной механической нагрузки образец легко распадался на отдельные слои (Рисунок 19д). После извлечения образца из растворителя и охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры было зафиксировано помутнение раствора, что свидетельствует о частичном вымывании полимера из FFF-структуры в ДМФА при повышенной температуре. Несмотря на сохранение формы, данный эффект указывает на ограниченную стойкость PA6-CF в агрессивных средах при длительном нагревании.

Образец из PPS-CF при нагревании до 120 °С в среде диметилформамида в течение двух часов не проявил значительных признаков деградации: форма и механическая целостность образца сохранились. Визуально на поверхности шарика были обнаружены мелкие твёрдые включения, вероятно, связанные с частичным вымыванием наполнителя или поверхностными дефектами структуры. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры наблюдалось слабое помутнение раствора (Рисунок 18е), что может указывать на минимальное вымывание

компонентов полимерной матрицы. В целом, PPS-CF проявил высокую стойкость в агрессивной среде ДМФА при повышенной температуре и может рассматриваться в качестве перспективной альтернативы полиэфирэфиркетону (PEEK) для применения в условиях, требующих устойчивости к высокотемпературным полярным растворителям.

При испытании образцов из PEEK и его композита PEEK-CF в условиях нагрева в диметилформамиде до 120 °C в течение 2 часов не было зафиксировано каких-либо признаков деградации. Раствор сохранил исходную прозрачность и цвет, не наблюдалось ни перехода полимера в раствор, ни появления взвешенных частиц или включений в объёме среды. Образцы не претерпели набухания, деформации или деламинации, а положение индикаторной нагрузки осталось неизменным. Полученные результаты свидетельствуют о высокой термохимической стойкости как чистого PEEK, так и его композитной модификации в агрессивной полярной среде при повышенных температурах, что подтверждает их пригодность для применения в качестве материала для создания лабораторных химических реакторов для органического синтеза.

Таким образом, на основании проведённых испытаний можно установить следующий ряд устойчивости FFF-образцов при умеренном нагревании до 120 °C в среде диметилформамида: $PEEK-CF \geq PEEK > PPS-GF > PP-GF > PA6-CF > PA-CF > PP-CF \approx PP+$

Данный ряд отражает убывание устойчивости материалов к совместному воздействию высокотемпературной полярной среды и термической нагрузки, где композиты на основе полиэфирэфиркетона демонстрируют наивысшую стойкость, а ненаполненные и углерод-наполненные модификации полипропилена – наименьшую.

3.2.3.2 Испытания FFF-образцов при нагревании в среде диметилсульфоксида

На Рисунке 19 представлены результаты испытаний на устойчивость FFF-образцов при интенсивном нагревании в диметилсульфоксиде (150 °C).

В ходе экспериментальных исследований установлено, что ненаполненный полипропилен (PP) начинает деформироваться уже через 4 минуты пребывания в среде диметилсульфоксида (ДМСО) при нагревании. В этот момент наблюдается незначительное размягчение нижней поверхности образца и смещение индикаторной нагрузки; температура системы составляет 95 °C. К 7-й минуте эксперимента температура среды повышается до 110 °C, и образец полностью размягчается, о чём свидетельствует опускание металлического шарика на дно бюкса. Одновременно образец приобретает прозрачность, что визуально указывает на снижение степени кристалличности полипропилена и его переход из частично кристаллического состояния в аморфное. Цвет растворителя при этом существенно не изменяется (Рисунок 19а).

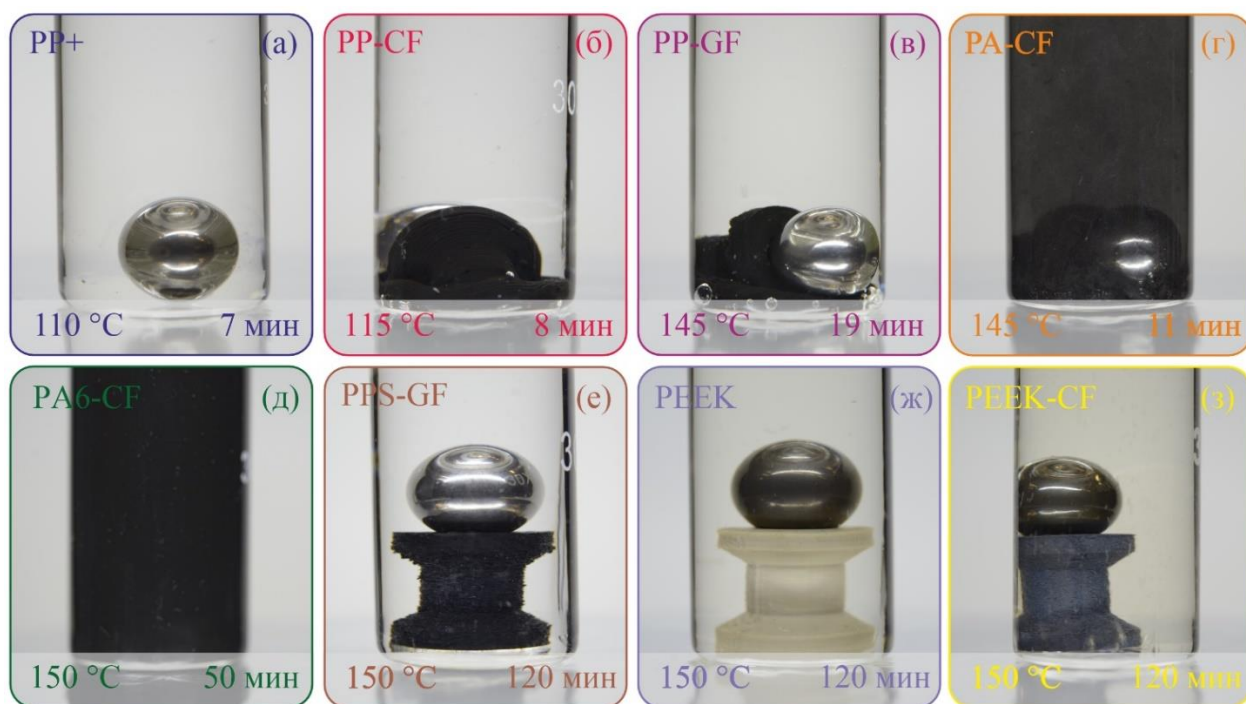


Рисунок 19. Образцы, изготовленные методом FFF из PP, PP-CF, PP-GF, PA-CF, PA6-CF, PPS-GF, PEEK, PEEK-CF после воздействия в течение 2 ч или до достижения полной деформации в среде диметилсульфоксида, нагретого до 150 °C.

Образцы полипропилена, армированного углеродным волокном (PP-CF), и полипропилена, армированного стекловолокном (PP-GF), демонстрируют схожий характер деформации при воздействии нагретого ДМСО (Рисунок 19б,в). В случае образца из PP-CF первые признаки видимой деформации наблюдаются уже на 4-й минуте эксперимента при температуре среды 100 °C, тогда как у образца из PP-GF деформация начинается лишь на 11-й минуте при температуре системы 140 °C. Полная деформация (размягчение) достигается через 8 минут при 115 °C для PP-CF и через 15 минут при 145 °C для PP-GF. В обоих случаях образцы полностью размягчаются, что подтверждается значительным смещением шарика на дно бюксов.

Образец полиамида, армированного углеродным волокном (PA-CF), начинает деградировать уже через 6 минут эксперимента при температуре среды 110 °C. В растворе постепенно появляются мелкие чёрные частицы наполнителя, концентрация которых значительно возрастает к 8-й минуте при температуре системы 120 °C. Одновременно наблюдается заметное размягчение нижней части образца и смещение индикаторной нагрузки. К 11-й минуте эксперимента, при достижении температуры 145 °C, происходит полная деформация полимерного образца. Часть полиамидной матрицы переходит в раствор, а углеродное волокно частично вымывается из полимерной основы. Об этом свидетельствуют потемнение раствора до чёрного цвета и наличие чёрных включений в объёме диметилсульфоксида (Рисунок 19г).

Образец полиамида-6, армированного углеродным волокном (РА6-CF), начинает деградировать через 9 минут эксперимента при температуре среды 120 °С. В этот момент наблюдается интенсивное вымывание верхней поверхности образца в объём растворителя, о чём свидетельствует изменение цвета раствора с прозрачного на чёрный. Примечательно, что, несмотря на значительную деструкцию поверхностного слоя полимера, положение шарика визуально остаётся неизменным. По истечении 50 минут эксперимента при температуре системы 150 °С происходит полная деградация образца: полимерная матрица полностью растворяется, а углеродное волокно вымывается в среду. Раствор приобретает насыщенный чёрный цвет, а индикаторная нагрузка (металлический шарик) опускается на дно бюкса (Рисунок 19д).

Испытание FFF-образца из полифениленсульфида, армированного стекловолокном (PPS-GF), показало высокую химическую стойкость материала в среде диметилсульфоксида при нагревании до 150 °С в течение 2 ч. Визуальных признаков деформации, размягчения или деградации образца не зафиксировано. Единственным наблюдаемым эффектом является едва заметное изменение цвета растворителя с прозрачного на бледно-жёлтый, выявляемое лишь при тщательном визуальном осмотре (Рисунок 19е). Данное изменение, вероятно, связано с минимальной десорбцией низкомолекулярных фракций или остатков технологических добавок, не оказавшей, однако, влияния на целостность полимерной матрицы или адгезию между матрицей и стекловолокном.

Испытания FFF-образцов из ненаполненного полиэфирэфиркетона (РЕЕК) и полиэфирэфиркетона, армированного углеродным волокном (РЕЕК-CF), продемонстрировали их полную устойчивость к воздействию диметилсульфоксида (ДМСО) при температуре 150 °С в течение 2 часов. Визуальных признаков деформации, размягчения, набухания или разрушения полимерной матрицы зафиксировано не было. В то же время в обоих случаях наблюдалось незначительное изменение внешнего вида системы: растворитель приобрёл светло-жёлтый оттенок, а металлический шарик утратил первоначальный блеск и слегка потемнел. Учитывая отсутствие изменений в структуре и форме самих полимерных образцов, данные эффекты, вероятнее всего, обусловлены термической дестабилизацией или частичным разложением самого диметилсульфоксида при длительном нагреве до 150 °С, а не деградацией РЕЕК-матрицы (Рисунок. 19ж,з).

Таким образом, на основании проведённых экспериментов можно установить следующий ряд устойчивости FFF-образцов к воздействию диметилсульфоксида при нагревании до 150 °С: PPS-GF > РЕЕК-CF $\approx$ РЕЕК > PP-GF > РА6-CF > РА-CF > PP-CF $\approx$ PP. Данный ряд отражает убывающую способность материалов сохранять свою структурную целостность и физико-

механические свойства в агрессивной среде: от полной стойкости (PPS-GF, PEEK и его композит с углеродным волокном) до быстрой и выраженной деградации (полипропилен и его композиты).

3.2.4 Механические испытания

В ходе механических испытаний на растяжение пяти двусторонних лопаток из каждого исследуемого материала были определены следующие характеристики: максимальная выдерживаемая нагрузка (кг), соответствующая пределу прочности; относительная деформация при разрушении (%); предел прочности (МПа) и модуль Юнга (МПа). Полученные данные представлены в Таблице 5. Для каждого параметра рассчитаны средние значения и стандартные отклонения по пяти повторным измерениям, что подтверждает удовлетворительную воспроизводимость результатов и стабильность свойств образцов, изготовленных методом FFF. Анализ позволяет сопоставить влияние типа полимерной матрицы и армирующего наполнителя на прочностные и деформационные характеристики аддитивно изготовленных композитов.

Таблица 5. Предел прочности при растяжении (σ) образцов, изготовленных методом FFF, при различных углах заполнения (α). Также приведены значения максимальной нагрузки, выдерживаемой образцом (P), относительное удлинение при разрыве (ϵ) и модуль Юнга (E). Представлены средние значения по пяти точкам и стандартные отклонения.

№	Материал	α , °	P, кг	ϵ , %	σ , МПа	E, МПа
1	PP+	45	53 ± 6	536 ± 83	13 ± 2	333 ± 38
2	PP-CF	45	58 ± 3	524 ± 52	14 ± 1	312 ± 24
3	PP-GF	45	209 ± 5	5 ± 0.7	47 ± 1	2610 ± 208
4	PA-CF	45	198 ± 10	13 ± 3	48 ± 3	2252 ± 308
5	PA6-CF	45	414 ± 20	3 ± 0.2	98 ± 5	4396 ± 224
6	PPS-GF	45	$255 \pm$	2 ± 0.09	58 ± 1	3822 ± 244
7	PEEK	45	379 ± 37	6 ± 1	87 ± 10	2928 ± 90
8	PEEK-CF	45	356 ± 5	4 ± 0.2	79 ± 1	3484 ± 187

На основании полученных экспериментальных данных установлено, что наибольшими прочностными характеристиками среди исследованных FFF-материалов обладают полиамид-6, армированный углеродным волокном (PA6-CF), с максимальной выдерживаемой нагрузкой 414 кг, а также ненаполненный полиэфирэфиркетон (PEEK) и его композит с углеродным волокном (PEEK-CF), демонстрирующие максимальные нагрузки 379 кг и 356 кг соответственно.

Примечательно, что в случае PEEK-CF введение углеродного волокна не привело к ожидаемому упрочнению материала. Напротив, наблюдается снижение прочности по сравнению с ненаполненным PEEK. Вероятно, это связано с недостаточной адгезией между волокнами и полимерной матрицей, а также с формированием микродефектов (включений, пор, концентраторов напряжений) в объеме композита в процессе FFF-печати, что способствует более раннему инициированию разрушения под нагрузкой.

Следует отметить, что ненаполненный полиэфирэфиркетон (РЕЕК) демонстрирует максимальную выдерживаемую нагрузку, лишь незначительно уступающую показателю армированного полиамида-6 (РА6-CF) – разница составляет около 35 кг. При этом РЕЕК представляет собой чистую полимерную матрицу без введения каких-либо армирующих наполнителей или модифицирующих добавок, в то время как РА6-CF содержит углеродное волокно, специально введённое для повышения прочностных и эксплуатационных характеристик. Этот факт подчёркивает выдающиеся механические свойства ненаполненного полиэфирэфиркетона (РЕЕК), достигаемые без применения армирующих наполнителей, и свидетельствует о его высокой конкурентоспособности среди исследованных термопластов. Результаты подтверждают перспективность использования РЕЕК в инженерных приложениях, где требуется одновременное сочетание высокой прочности, термостойкости и химической устойчивости без необходимости дополнительного армирования.

Анализ прочностных характеристик полипропилена (PP) и его модификаций, армированного углеродным материалом (PP-CF) и стекловолокном (PP-GF), показал, что введение углеродного материала не оказывает существенного влияния на прочность: значения максимальной выдерживаемой нагрузки для PP и PP-CF совпадают в пределах стандартного отклонения. В то же время армирование стекловолокном приводит к значительному росту максимальной выдерживаемой нагрузки – почти в четыре раза по сравнению с ненаполненным полипропиленом.

Несмотря на то, что оба материала РА6-CF и РА-CF представляют собой полиамиды, армированные углеродным волокном, их прочностные характеристики существенно различаются: максимальная выдерживаемая нагрузка для РА6-CF составляет 414 кг, что почти в два раза превышает значение для РА-CF (198 кг). Данное различие обусловлено двумя основными факторами. Во-первых, полимерные матрицы этих композитов основаны на разных марках полиамида, РА6 и РА, соответственно, что влияет на их исходные механические свойства и совместимость с наполнителем. Во-вторых, содержание углеродного волокна в РА-CF на 5 % выше, чем в РА6-CF. Вероятно, в случае РА-CF достигнут предел оптимальной степени наполнения, при превышении которого волокна перестают выполнять упрочняющую функцию и, напротив, становятся источниками внутренних дефектов (например, агломератов, нарушений адгезии, концентраторов напряжений), что приводит к снижению прочности композита.

Полифениленсульфид, армированный стекловолокном (PPS-GF), демонстрирует среднее значение максимальной выдерживаемой нагрузки, составляющее 255 кг. Его прочностные характеристики существенно превосходят показатели PP и PP-CF, а также превышают значения

для PA-CF и PP-GF примерно на 50 кг. В то же время прочность PPS-GF значительно уступает прочностям PEEK-CF, PEEK и PA6-CF.

На основании результатов экспериментальных исследований прочностных характеристик FFF-образцов установлен следующий ряд убывания прочности: PA6-CF > PEEK-CF $\approx$ PEEK > PPS-GF > PP-GF > PA-CF > PP-CF $\approx$ PP. Данный ряд отражает относительную несущую способность материалов при растяжении и позволяет оценить влияние как природы полимерной матрицы, так и типа и содержания армирующего наполнителя на механические свойства аддитивно изготовленных образцов.

3.2.5 Определение герметичности FFF-изделий

Герметичность FFF-изделий оценивалась двумя методами: при избыточном внутреннем давлении и в условиях вакуума. В рамках первого подхода из каждого исследуемого термопластичного полимера был изготовлен реактор с резьбой M27 (см. Приложение 2, Рисунок 2). К горловине реактора герметично присоединялась крышка с ниппелем, а уплотнение соединения обеспечивалось прокладкой. Через ниппель, соединённый шлангом с компрессором, во внутренний объём изделия подавалось избыточное давление воздуха, равное 1 атм. После этого реактор полностью погружался в ёмкость с водой, и проводился визуальный осмотр на наличие пузырьков воздуха. Отсутствие пузырьков на поверхности реактора свидетельствовало о герметичности изделия, тогда как их появление указывало на наличие сквозных дефектов в структуре стенок реакторов.

Данный метод позволил качественно оценить способность аддитивно изготовленных изделий из различных полимеров сохранять целостность при повышении давления реакторов внутри системы, что имеет принципиальное значение при разработке функциональных ёмкостей, корпусов и других элементов, эксплуатируемых в герметичных условиях. Путём систематического варьирования технологических параметров печати (ширины экструзии, коэффициента подачи, температур экструзии и стола, скорости подачи, высоты слоя и т.д.) были получены герметичные образцы из всех исследованных материалов. Основные параметры печати, обеспечивающие герметичность изделий, представлены в Приложении 2 (Таблица 3).

Стоит отметить, что при печати такими материалами, как PP+, PP-CF, PEEK и PEEK-CF требовалась индивидуальная настройка коэффициента подачи (k) в зависимости от высоты печатаемой модели (см. Приложение 2, Рисунок 3). Так, при печати из PP и PP-CF изделие условно разделялось на три зоны: нижняя часть (синяя область) формировалась при $k = 0,98$, средняя (зелёная область) – при $k = 0,96$, а верхняя (красная область) – при $k = 1,19$. В случае PEEK и PEEK-CF использовалось двухзонное разделение: нижняя часть (синяя область)

печаталась при $k = 0,96$, а верхняя (красная область) – при $k = 0,94$. Такая дифференцированная корректировка коэффициента подачи позволила компенсировать различия в усадке, адгезии слоёв и термическом поведении материалов, обеспечив стабильное качество и герметичность конечных изделий.

Для оценки герметичности FFF-изделий в условиях вакуума были изготовлены реакторы с коническим соединением для крепления к роторному испарителю (см. Приложение 2, Рисунок 4). Каждый образец напрямую соединялся со стеклянным лабораторным каплеуловителем, который, в свою очередь, подключался к лабораторному роторному испарителю. Герметизация стыка между полимерным образцом и стеклянным каплеуловителем обеспечивалась с помощью высоковакуумной смазки. После сборки системы с помощью роторного испарителя, оснащённого водоструйным насосом, в ней создавался вакуум. Образец считался герметичным, если вакуумметр фиксировал давление в системе ниже 20 мбар (Приложение 2, Рисунок 5).

Путём оптимизации технологических параметров печати были получены изделия, удовлетворяющие данному критерию герметичности. Основные параметры аддитивного производства, обеспечивающие герметичность образцов в условиях вакуума приведены в Приложении 2 (Таблица 4).

3.2.6 Эксперимент на вымывание компонентов из РЕЕК посредством МСВР-ИЭР анализа

Масс-спектрометрия представляет собой универсальный аналитический инструмент, широко применяемый для исследования реакционных смесей. Неоспоримыми достоинствами этого мощного метода являются высокая чувствительность, относительно короткое время анализа и отличная воспроизводимость результатов, что позволяет детектировать даже следовые количества вещества. Данный метод может применяться для анализа широкого спектра объектов, от низкомолекулярных соединений до высокомолекулярных систем, включая полимеры и белки. Сочетание масс-спектрометрии с другими структурными методами анализа (такими как ЯМР-, ИК- или рентгеновская спектроскопия) открывает уникальную возможность глубоко проникнуть в суть химических процессов, получая детальную информацию о молекулярной структуре, физико-химических свойствах, пространственной конфигурации и динамике взаимодействий анализируемых соединений [174,175,176,177,178].

На основе вышеизложенных представлений была применена высокоразрешающая масс-спектрометрия с электрораспылительной ионизацией (ESI-MS) для выявления возможных продуктов деградации полимера. В рамках этого исследования были сопоставлены два масс-спектра: чистого ДМФА (HPLC) и раствора прутка РЕЕК, выдержанного в ДМФА в течение 24

часов при комнатной температуре. Анализ полученных данных показал, что количество и интенсивность сигналов в обоих спектрах практически идентичны. В масс-спектре раствора прутка РЕЕК после 24-часового контакта с растворителем не было обнаружено дополнительных сигналов, соответствующих продуктам разложения полимера. Это свидетельствует об отсутствии заметного вымывания или химической деструкции РЕЕК в ДМФА при комнатной температуре в течение указанного времени (см. Рисунок 20).

Интересно, что анализ ESI-MS нагретых образцов ДМФА и прутка РЕЕК показал наличие ряда катионных частиц. Фрагмент масс-спектра представлен на Рисунке 21. В обоих случаях наблюдались сигналы, соответствующие различным органическим соединениям. В случае образца РЕЕК были обнаружены наиболее интенсивные сигналы с m/z 322,2704; 474,3561; 577,1609; 647,5551; 865,2372; 955,7524; 1153,3173; 1442,3998. Эти частицы не обнаруживаются в случае чистого ДМФА. Таким образом, можно предположить, что часть прутка РЕЕК растворилась в ДМФА после нагревания раствора.

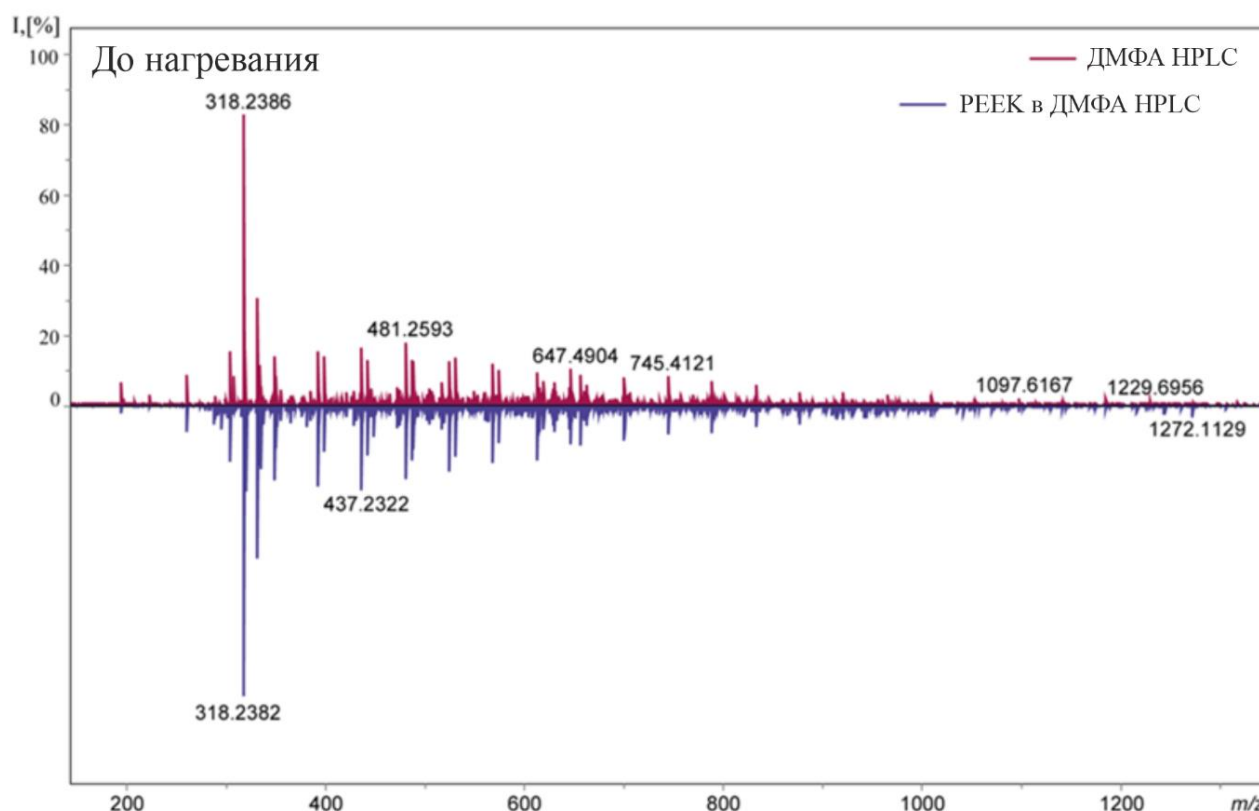


Рисунок 20. Масс-спектры чистого ДМФА HPLC (окрашен красным) и прутки РЕЕК в ДМФА HPLC (окрашен синим).

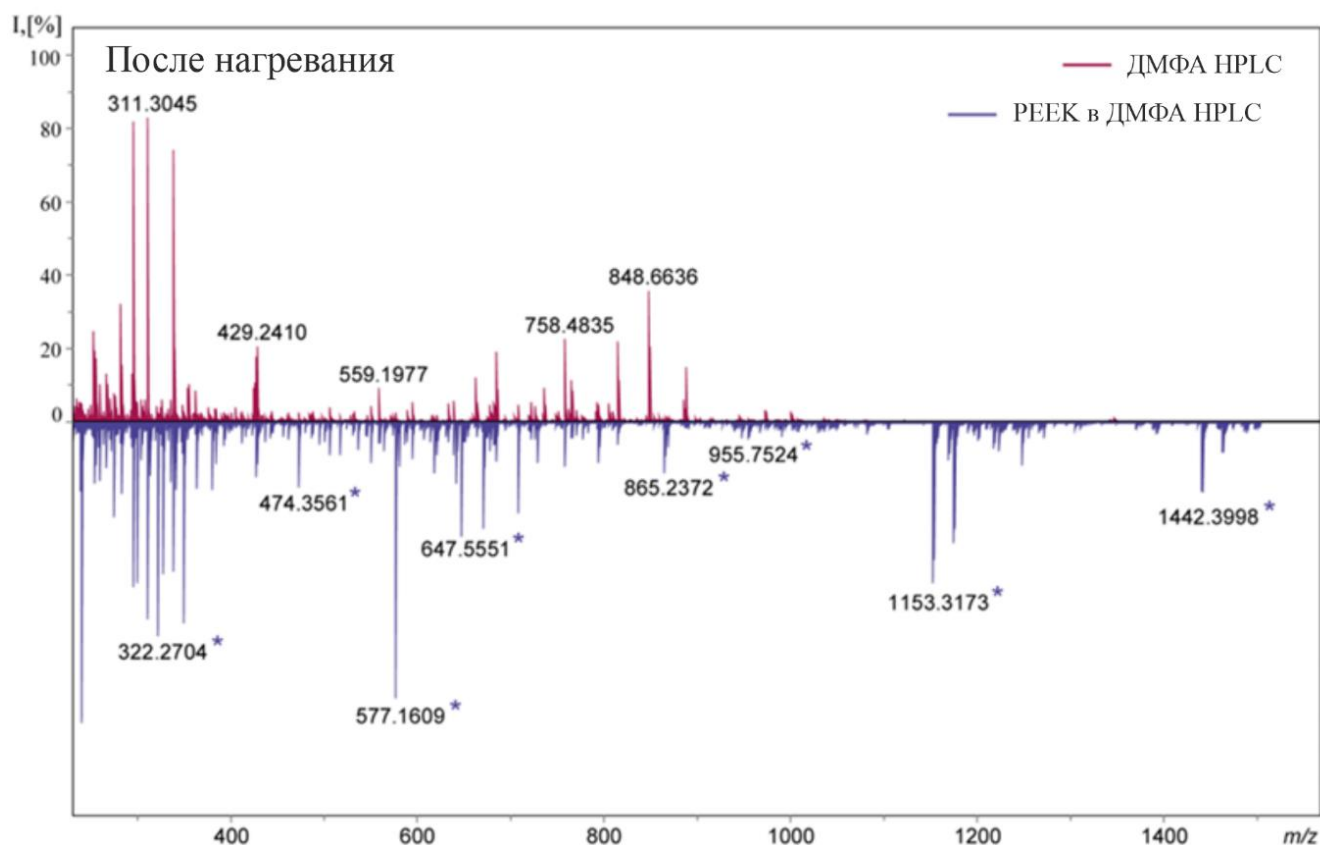


Рисунок 21. Фрагмент масс-спектров нагретых образцов при 120°C в течение 3 часов: чистый ДМФА HPLC (окрашен красным) и пруток РЕЕК в ДМФА HPLC (окрашен синим). Новые сигналы отмечены звёздочками.

3.2.7 Оценка устойчивости РЕЕК-реактора в реакции трансферного гидрирования

Проведение реакции трансферного гидрирования дифенилацетилена при 145 °C (Схема 2) осуществляли в однокамерном реакторе, изготовленном методом FFF из ненаполненного полиэфирэфиркетона (РЕЕК), на основании комплексной оценки эксплуатационных характеристик исследованных аддитивных материалов. Результаты механических и термохимических испытаний показали, что РЕЕК обладает высокой устойчивостью к воздействию диметилсульфоксида при температурах до 150 °C, не подвергается деградации в агрессивных средах и демонстрирует выдающиеся прочностные свойства даже в отсутствие армирующих наполнителей. Отсутствие наполнителя исключает риск его вымывания в реакционную среду, что особенно важно при синтезе высокочистых продуктов. Кроме того, была подтверждена возможность изготовления из РЕЕК герметичных изделий, способных надёжно функционировать как под избыточным давлением, так и в условиях вакуума.

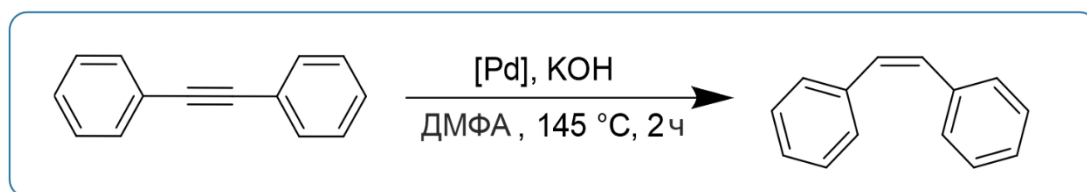


Схема 2. Схема реакции каталитического гидрирования дифенилацетилена в среде высококипящего органического растворителя при 145 °С

На основании анализа спектров ЯМР ^1H установлено, что конверсия исходного алкина достигает 57 % уже через 60 мин после начала реакции и составляет 99 % по истечении 120 мин. Полученные значения сопоставимы с результатами, полученными при проведении аналогичной реакции в стандартных стеклянных реакционных пробирках [180].

Эти данные свидетельствуют о принципиальной возможности проведения органических превращений в реакторах, изготовленных методом 3D-печати из полиэфирэфиркетона (ПЕЕК), даже в условиях повышенных температур и в присутствии высококипящих растворителей, таких как ДМФА. Хотя масс-спектрометрический анализ выявил следы компонентов, вымываемых из полимерной матрицы, их присутствие не оказало заметного влияния на кинетику и полноту протекания данной реакции, что подтверждает химическую совместимость ПЕЕК-реакторов с системами, содержащими основания и переходные металлы.

3.2.8 Заключение по разделу

Проведённые исследования подтвердили принципиальную возможность применения технологии FFF для аддитивного изготовления функциональных химических реакторов из суперконструкционных термопластов, в первую очередь из полиэфирэфиркетона (ПЕЕК). Комплексная оценка химической, термохимической и механической стойкости широкого спектра полимерных материалов, включая как инженерные пластики, так и высокотемпературные композиты, позволила заключить, что ПЕЕК – оптимальный кандидат для эксплуатации в агрессивных условиях органического синтеза.

Материал продемонстрировал исключительную устойчивость к воздействию высококипящих растворителей (ДМФА, ДМСО) при температурах до 150 °С, полную герметичность как под избыточным давлением, так и в вакууме, а также высокие прочностные характеристики даже без применения армирующих наполнителей. Критически важным оказалось отсутствие армирующего наполнителя, исключающее риск его вымывания в реакционную среду, что подтверждено успешным проведением реакции трансферного гидрирования дифенилацетилена при 145 °С с конверсией, сопоставимой с результатами, полученными в стеклянных лабораторных пробирках.

Хотя полиэфирэфиркетон (ПЕЕК) обладает выдающимися эксплуатационными характеристиками, такими как высокая термостойкость, химическая инертность и механическая прочность, его стоимость остаётся чрезвычайно высокой. В целях экономии, как показали предыдущие эксперименты, для решения конкретных химических задач часто можно подобрать более доступные по цене материалы, сохраняя при этом достаточный уровень надёжности и устойчивости к агрессивным средам. Такой подход позволяет оптимизировать затраты без существенной потери функциональности.

Таким образом, показано, что аддитивно изготовленные реакторы из ПЕЕК способны надёжно функционировать в условиях, традиционно считавшихся недоступными для полимерных материалов, обеспечивая сочетание химической инертности, термостойкости, механической прочности и герметичности. Полученные результаты открывают перспективы для широкого внедрения 3D-печатных реакторов из суперконструкционных полимеров в лабораторную практику, особенно в задачах, требующих индивидуальной геометрии, быстрого прототипирования и устойчивости к экстремальным эксплуатационным условиям.

3.3 FFF-технология для получения реакторов, использующихся в системе жидкость-газ

Водород, оксид углерода, ацетилен, кислород и другие газы играют ключевую роль в качестве реагентов как в лабораторной практике, так и в промышленности. Такие области, как фармацевтическая промышленность, материаловедение и ряд других, активно используют эти газы и синтетические методики, проводимые в условиях взаимодействия жидкой и газовой фаз.

Однако тонкий органический синтез с участием газообразных реагентов сопряжён со значительными рисками. Аварии, такие как взрывы реакционных сосудов, могут приводить к образованию опасных осколков и выбросу токсичных реакционных смесей. Несмотря на то, что при работе с такими системами должны неукоснительно соблюдаться стандартные меры безопасности, реакторы, в которых реализуются процессы с участием жидкой и газовой фаз, всё ещё представляют существенную опасность.

Например, ацетилен занимает особое место среди химически активных газов. Его простая молекулярная структура и высокая реакционная способность делают его универсальным строительным блоком в органическом синтезе. Ацетилен применяется в реакциях винилирования для получения винилсодержащих мономеров – структурных звеньев полимерных материалов, в синтезе замещённых ацетиленов (путём присоединения карбонильных соединений), а также в различных реакциях кросс-сочетания среди множества других. Генерация газов непосредственно в реакционной системе (*in situ*) позволяет отказаться от использования газовых баллонов и

газопроводов. Применение реакторов с двойной камерой обеспечивает эффективное разделение побочных продуктов, образующихся при генерации газа, и целевой реакционной смеси.

В рамках данного исследования были разработаны пластиковые реакторы, применяемые для систем «жидкость/газ», в которых происходит выделение газа и может возникать избыточное давление. Целью является не замена традиционных металлических автоклавов, предназначенных для работы при очень высоких давлениях, а сосредоточение на многочисленных процессах, сопровождающихся газовыделением, где реакторы должны эффективно функционировать при давлениях примерно до 10 бар. При превышении определённого порогового давления оно должно безопасно сбрасываться через специально предусмотренный контролируемый канал. В отличие от специализированных металлических автоклавов, пластиковые реакторы можно легко изготовить непосредственно в лаборатории, адаптировать под конкретные синтетические процедуры и гибко настраивать для создания персонализированного исследовательского оборудования.

3.3.1 Разработка и производство химических реакторов для работы при повышенных давлениях

Использовались три конструкции реакторов для исследования возможности проведения синтезов с участием газообразных реагентов, генерируемых непосредственно в объёме реактора:

1. Однокамерный реактор четырёх типов (I-реактор, Рисунок 22а-в, 23а-в, г-е, ж-и);
2. Двухкамерный реактор с пересекающимися осями камер (Y-реактор, Рисунок 22г-е, 24а-в);
3. Двухкамерный реактор с параллельными осями камер (H-реактор, Рисунок 22ж-и, 24г-е).

Двухкамерные реакторы представляют собой относительно сложные структуры, изготовление которых традиционными методами является многостадийным процессом, включающим токарную обработку, резку, сварку или пайку, а также шлифовку. Организовать такое производство в химической лаборатории не всегда возможно. С другой стороны, литьё под давлением требует сложной и дорогостоящей оснастки – пресс-форм, а также использования литьевых машин. Этот метод применяется для массового производства деталей (несколько тысяч штук и более) и не подходит для изготовления единичных, уникальных изделий. 3D-печать позволяет изготавливать реакторы различной сложности непосредственно в химической лаборатории. В рамках настоящего исследования Y-реактор и H-реактор были впервые изготовлены методом FFF.

Все реакторы были изготовлены из углерод-наполненного полиамида (PA-CF), стеклонеполненного полипропилена (PP-GF30), а также для сравнения из полиэтилентерефталата, модифицированного гликолем (PETG) (подробнее о параметрах и условиях печати см. Приложение 3, Таблицу 1). PP-GF30 отличается высокой устойчивостью к органическим растворителям, и при умеренном нагреве реакторы из этого материала могут применяться в

химическом синтезе с непосредственным контактом реакционной смеси со стенками реактора. В случае менее стойких пластиков, таких как PETG, реакторы допустимо использовать для процессов в водных или спиртовых средах при прямом контакте со стенками реактора. При работе с агрессивными растворителями возможно применение фторопластовых вкладышей, аналогичных тем, что используются в металлических автоклавах. Однако такие вкладыши могут быть установлены только в конструкциях реакторов, допускающих их размещение внутри реакционной камеры. При использовании реакторов более сложной геометрии целесообразнее изготавливать их непосредственно из более химически стойких материалов, таких как полипропилен (PP) или полиэфирэфиркетон (PEEK).

Разрывная (предохранительная) мембрана – это техническое устройство, предназначенное для предотвращения превышения внутреннего давления в сосуде выше заданного уровня. Такое защитное устройство разрушается, если давление внутри сосуда превышает расчётное давление мембраны.

Благодаря 3D-печати разрывную мембрану можно изготовить совместно с крышкой реактора за один технологический этап, то есть мембрана полностью интегрирована в конструкцию крышки. Кроме того, гибкость аддитивного производства позволяет внедрять разрывные мембраны в виде отдельного предохранительного модуля в любое место 3D-напечатанного реактора, что обеспечивает удобство эксплуатации оборудования (Рисунок 22, 23). Для сравнения в рамках данного исследования также был изготовлен реактор с прижимной крышкой, не оснащённой разрывной мембраной (I-реактор, тип 4, Рисунок 23ж–и).

В случае разрыва мембраны при достижении предельного избыточного давления внутри реактора новый предохранительный модуль или крышка с мембраной могут быть легко напечатаны и установлены на корпус реактора. Гибкость подхода, основанного на технологии FFF, позволила изготавливать мембраны различных диаметров и толщин для точной настройки срабатывания мембран при достижении предельного давления. Например, мембрана диаметром 12 мм и толщиной 0,1 мм выдерживает избыточное давление в системе более 7,5 бар, тогда как мембрана диаметром 15 мм и той же толщины разрушается уже при 5 бар. Для проведения испытаний и химических экспериментов были выбраны мембраны диаметром 15 мм и толщиной 0,05; 0,07 и 0,10 мм.

Предохранительный модуль представляет собой сборочный элемент, который может быть интегрирован в корпус реактора посредством резьбового соединения. Модуль содержит внутреннюю коническую полость, соединённую с реакционной камерой цилиндрическим каналом. Основанием конической полости служит разрывная мембрана толщиной 0,15 мм (Рисунок 22). Поскольку модуль выполнен как отдельная деталь, существует возможность его изготовления из различных материалов с разными механическими свойствами. Кроме того, конструкция модуля

хорошо адаптирована для производства методом FFF и позволяет точно регулировать толщину разрывной мембраны, что даёт возможность варьировать предельное выдерживаемое давление. Такой модуль с разрывной мембраной может быть установлен в любом выбранном месте корпуса реактора. Для его монтажа в стенке реактора предусмотрен специальный установочный паз с резьбой M14×2. В случае разрыва мембраны модуль легко заменяется новым, что обеспечивает быструю и безопасную эксплуатацию реактора.

Конструкция серийно выпускаемых коммерческих разрывных мембран предполагает их установку в относительно крупные реакторы благодаря наличию монтажных фланцев, что делает их применение в компактных лабораторных реакторах нецелесообразным. Предохранительные клапаны, хотя и обладают меньшими габаритами, как и разрывные мембраны, изготавливаются из металла, что ограничивает их использование в случаях, когда контакт металла с реакционной смесью нежелателен. Предложенные в данном исследовании полимерные разрывные мембраны могут быть адаптированы под любой лабораторный химический реактор. При правильном выборе полимера исключается взаимодействие с компонентами реакционной смеси и попадание в неё вредных примесей, что особенно важно при синтезе биологически активных соединений, в пищевой промышленности и медицинских приложениях.

В настоящей работе были изготовлены предохранительные модули из следующих материалов: PETG, термопластичного полиуретана (TPU) с высокой эластичностью, полиамида (РА) и полипропилена, наполненного 1 % углеродного наполнителя (PP-CF). При производстве модуля из PP-CF материал разрывной мембраны варьировали: в первом случае мембрана изготавливалась непосредственно из PP-CF, а во втором – в качестве мембраны использовалась полипропиленовая лента (Рисунок 22к). Полипропиленовая клейкая лента также применялась в качестве подложки при печати модуля из PP-CF для обеспечения высокой адгезии к печатной платформе. В процессе печати происходило прочное спекание корпуса модуля с полипропиленовой лентой, в результате чего формировалась интегрированная разрывная мембрана из самой ленты. Изготовленные предохранительные модули были успешно интегрированы в различные типы реакторов: однокамерный I-реактор (Рисунок 22а–в), двухкамерный Y-реактор (Рисунок 22г–е) и двухкамерный H-реактор (Рисунок 22ж–и).

Возможность размещения предохранительных модулей в заданном месте корпуса реактора повышает удобство эксплуатации оборудования, поскольку в верхней части химического реактора обычно располагаются механические мешалки, контрольно-измерительные приборы и каналы для ввода реагентов, что делает размещение разрывных мембран непосредственно в крышке не всегда целесообразным.



Рисунок 22. Предохранительный модуль с разрывной мембраной, интегрированный в специально выбранное место реактора: (а, г, ж) – 3D-модели I-реактора типа 1, Y-реактора типа 1 и H-реактора типа 1 с крышкой и боковым предохранительным модулем, оснащённым разрывной мембраной; (б, д, з) – разрезы I-реактора типа 1, Y-реактора типа 1 и H-реактора типа 1 с крышкой и боковым предохранительным модулем с разрывной мембраной; (в, е, и) – готовые к использованию I-реактор типа 1, Y-реактор типа 1 и H-реактор типа 1 с крышкой и боковым предохранительным модулем с разрывной мембраной, изготовленные из PETG; (к) – предохранительные модули с разрывной мембраной, изготовленные из PETG, TPU, PA и PP-CF (в модуле PP-CF-tape разрывная мембрана выполнена из прозрачной полипропиленовой клейкой ленты).

I-реакторы типа 2 и типа 3 представляют собой цилиндрические сосуды с резьбовыми крышками (Рисунок 23). Резьбовое соединение соответствует стандартной метрической резьбе М27. Для улучшения герметичности стыка между реактором и крышкой использовалась силиконовая прокладка. Толщина стенки I-реактора типа 2 составляет 3 мм, тогда как у I-реактора типа 3 – 5 мм. Тонкая стенка обеспечивает лучший теплообмен между внешним теплоносителем (например, масляной баней) и реакционной смесью, в то время как более толстая стенка способствует повышенной герметичности реактора. Изменение толщины стенки у I-реактора типа 2 приводит к сужению цилиндрической формы корпуса после нарезания резьбы, при этом размер резьбы остаётся неизменным. Приблизительный внутренний объём обоих типов реакторов составляет 15 мл.

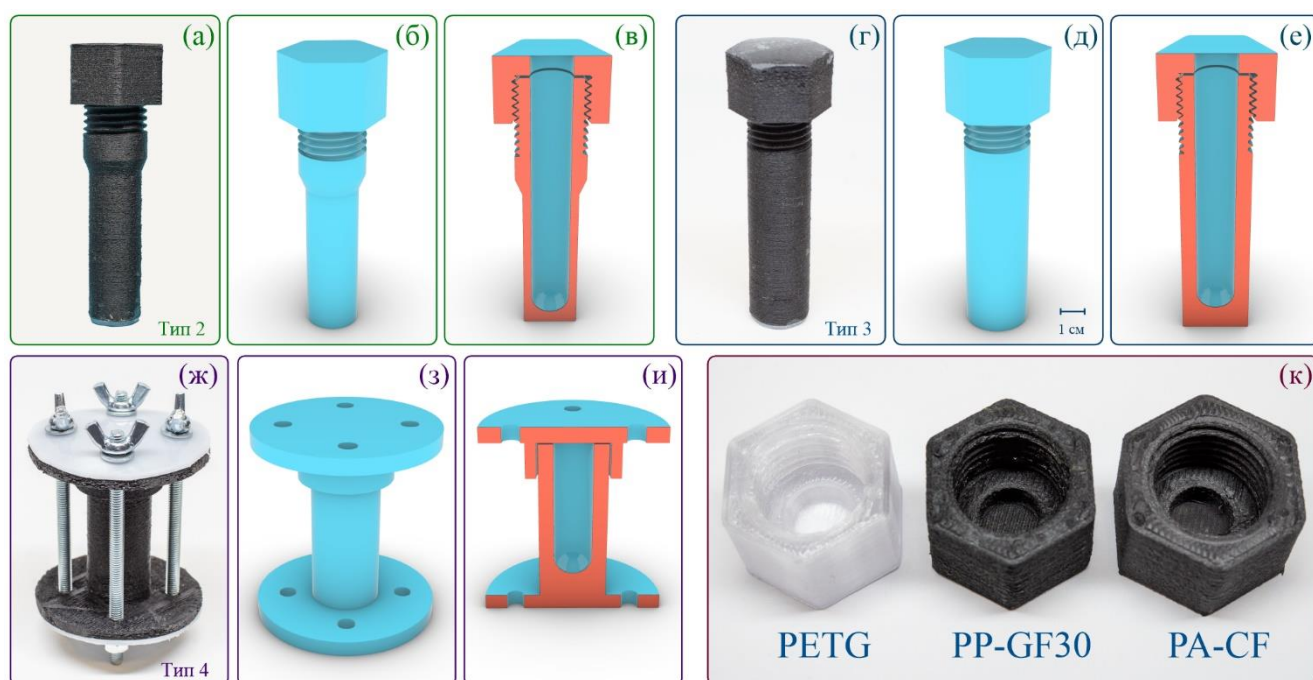


Рисунок 23. Реакторы для органического синтеза, работающие под повышенным давлением: (а, г, ж) готовые к использованию I-образные реакторы типов 2, 3 и 4; (б, д, з) 3D-модели I-образных реакторов типов 2, 3 и 4 с крышками; (в, е, и) разрезы I-образных реакторов типов 2, 3 и 4 с крышками; (к) крышки со встроенными разрывными мембранами для сброса избыточного давления в системе.

I-реактор типа 4 представляет собой цилиндрический сосуд с прижимной крышкой (Рисунок 23ж). В нижней части реактора предусмотрен фланец, с помощью которого крышка фиксируется посредством соединения двух фланцев четырьмя шпильками с барашковыми гайками. Внутренний объём I-реактора типа 4 составляет приблизительно 10 мл. Несмотря на более простую конструкцию, не требующую печати резьбы, данная модель оказалась неудобной в эксплуатации. Основной недостаток заключается в длительной процедуре закрепления крышки, особенно в условиях, когда химическая реакция уже началась внутри реактора в отличие от I-

реакторов типов 2 и 3, где резьбовые соединения обеспечивают быструю и надёжную герметизацию. Быстрая герметизация положительно сказывается не только на ходе химического процесса, но и на безопасности эксперимента, минимизируя утечку взрывоопасного ацетилена.

В отличие от однокамерных I-реакторов, двухкамерные Y-реакторы и H-реакторы позволяют разделять стадии химических процессов, что, несомненно, подчёркивает их актуальность для тонкого органического синтеза. Например, газ, образующийся в одной камере, может подаваться в качестве реагента в другую камеру, где протекает основная реакция. Такие реакторы представляют собой относительно сложные изделия, и их изготовление традиционными методами является трудоёмким и технологически сложным. Если двухкамерные реакторы предназначены для проведения синтеза под повышенным давлением, их, как правило, приходится изготавливать из высокопрочного стекла, что ещё больше увеличивает стоимость производства. Метод FFF позволяет изготавливать подобные реакторы за один этап, то есть готовое изделие полностью пригодно к использованию и не требует последующей сборки, с применением недорогого персонального 3D-принтера.

Двухкамерные химические Y-реакторы и H-реакторы, разработанные и изготовленные в данной диссертационной работе из PETG, PP-GF30 и PA-CF методом FFF, являются аналогами стеклянных реакторов (Рисунок 24а,г). В Y-реакторе две камеры соединены между собой и объединены в верхней части реактора (Рисунок 24б,в). Реактор FFF оснащён стандартной резьбой M27 для навинчивания крышки. Дополнительная герметизация может быть обеспечена с помощью силиконовой прокладки. Общий объём двух камер этого реактора составляет приблизительно 37 мл (по объёму воды).

H-реактор состоит из двух камер, расположенных параллельно друг другу и соединённых между собой горизонтальным пустым каналом (Рисунок 24д,е). В отличие от Y-реактора H-реактор имеет отдельный вход для каждой камеры, причём каждый из них оснащён резьбой для навинчивания крышки со съёмной силиконовой прокладкой. Такая конструкция делает H-реактор более удобным для химического синтеза, поскольку загрузку и выгрузку реагентов можно выполнять аккуратнее, избегая перекрёстного загрязнения реагентов одной камеры реагентами из другой. Общий объём обеих камер H-реактора составляет 36 мл (по объёму воды).

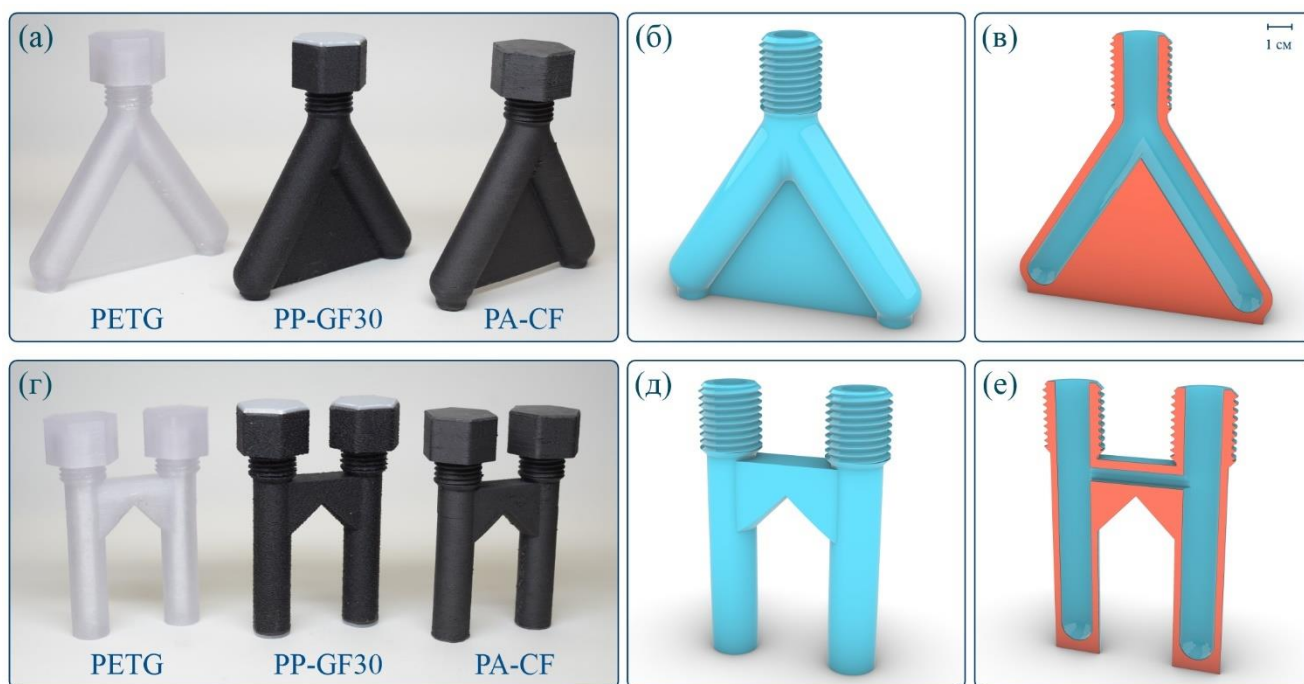


Рисунок 24. Двухкамерные реакторы для проведения реакций под давлением: (а) готовые к использованию Y-образные реакторы типа 1 с крышками; (б) 3D-модель Y-образного реактора типа 1 с резьбой; (в) разрез Y-образного реактора типа 1; (г) готовые к использованию H-образные реакторы типа 1 с крышками; (д) 3D-модель H-образного реактора типа 1 с резьбой; (е) разрез H-образного реактора типа 2.

3.3.2 Физические испытания реакторов, изготовленных методом FFF

Для изучения физических характеристик реакторов, полученных методом FFF, и оценки их пригодности для органического синтеза под давлением в данной работе был проведён ряд физических испытаний. В частности, были выполнены тесты на герметичность (непроницаемость), теплопроводность и термостойкость реакторов. Испытания на термостойкость проводились в условиях, максимально приближенных к реальным условиям органического синтеза: при совместном воздействии нагрева и давления, а также при одновременном нагреве и контакте с органическим растворителем.

3.3.2.1 Испытания на герметичность

Перед проведением любых химических процессов герметичность каждого реактора проверялась путём создания избыточного давления воздуха внутри реактора, равного 1 бар. Избыточное давление создавалось с помощью компрессора. Реактор под давлением помещали в сосуд с изопропиловым спиртом, поскольку спирт обладает более низким поверхностным натяжением по сравнению с водой, что предотвращает образование мелких пузырьков на шероховатой поверхности реактора. Отсутствие пузырьков в жидкой среде подтверждало герметичность реактора. В результате все реакторы, изготовленные методом FFF,

продemonстрировали высокую герметичность. Таким образом, технология FFF позволяет изготавливать химические реакторы, достаточно прочные для удержания жидкой фазы внутри их объёма.

3.3.2.2 Испытания прочности разрывных мембран

Разрывные мембраны, интегрированные в предохранительные модули и крышки (Рисунок 7к), были испытаны на максимальное выдерживаемое давление в условиях избыточного давления в системе. Модуль или крышка с мембраной фиксировались на реакторе через резьбовое соединение, которое дополнительно герметизировалось силиконовой прокладкой. После герметизации в систему с помощью компрессора подавался воздух для создания максимально возможного избыточного давления внутри реактора. Эксперимент завершали либо в момент разрыва мембраны, либо при достижении верхнего предела рабочего диапазона компрессора (7,5 бар). Этот простой тест позволяет быстро определить предельное давление, выдерживаемое мембранами различной толщины и изготовленными с разными параметрами печати методом FFF. Следует отметить, что путём варьирования ширины экструзии (w) и коэффициента экструзии (k) при изготовлении мембран методом FFF можно целенаправленно регулировать предельное давление срабатывания мембраны (Приложение 3, Таблица 2).

Было установлено, что давление разрыва мембран диаметром 15 мм и толщиной 0,1 мм, расположенных в крышках реакторов, может достигать 5,5 бар. Были проведены систематические испытания серии из 20 таких разрывных мембран, изготовленных из PETG (Рисунок 25). Статистическая обработка результатов показала, что среднее давление разрыва для этих мембран составляет 5,0 бар при стандартном отклонении 0,3 бар. Таким образом, с доверительной вероятностью 95 % интервал срабатывания мембран по давлению составляет $5,0 \pm 0,6$ бар ($5,0 \pm 2\sigma$), что хорошо согласуется с общепринятыми стандартами для подобных элементов: допустимое отклонение от номинального давления разрыва составляет около 10 %.

Давление разрыва мембран, интегрированных в предохранительные модули на боковой стенке реактора, составило 3,0–4,0 бар. Кроме того, было установлено, что характер разрушения мембран, встроенных в стенку крышек, зависит от типа полимерного материала и геометрических параметров. В ходе эксперимента разрывная мембрана постепенно деформируется (надувается) под действием давления и разрушается в момент достижения максимального выдерживаемого давления.

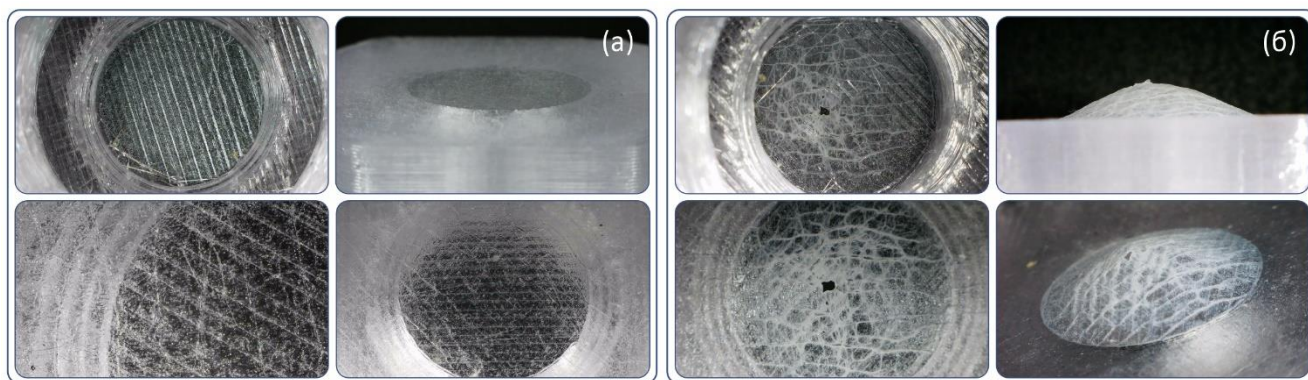


Рисунок 25. Крышка из PETG с разрывной мембраной: (а) до и (б) после испытания на разрыв при избыточном давлении воздуха (диаметр мембраны – 15 мм, толщина – 0,1 мм).

Также были проведены эксперименты с ацетиленом, углекислым газом, аргоном, водородом и гелием для оценки работоспособности разрывных мембран при использовании различных газов. Ацетилен в испытаниях генерировался *in situ* из карбида кальция, тогда как остальные газы подавались из лабораторных газовых баллонов. В ходе тестов использовались крышки с мембранами, изготовленные из PP-GF30, PA-CF и PETG.

В ходе гидролиза карбида кальция (Таблица 6) количество загружаемого карбида и объём воды постепенно увеличивались до тех пор, пока выделение ацетилена в ходе реакции не привело к разрыву мембраны. Было установлено, что мембраны толщиной 0,05 мм, интегрированные в крышку из PP-GF30, выдерживали загрузку 13 ммоль карбида кальция и 481 мкл воды. При этом разрыва мембраны в процессе не произошло.

Деформация мембран толщиной 0,07 мм из PETG наблюдалась при загрузке 5 ммоль карбида кальция и 185 мкл воды спустя 15 минут после начала гидролиза карбида кальция. В случае мембран из PP-GF30 и PA-CF разрыв происходил при загрузке 11 ммоль карбида кальция и 407 мкл воды. Целостность мембраны из PETG толщиной 0,10 мм была нарушена уже при добавлении 8 ммоль карбида кальция и 296 мкл воды. В то же время мембраны из PP-GF30 и PA-CF такой же толщины сохраняли герметичность даже при загрузке 13 ммоль CaC_2 .

Таблица 6. Результаты экспериментов по разрыву предохранительных мембран при использовании ацетилена, генерируемого *in situ* гидролизом карбида кальция.

n (CaC ₂), ммоль	V (H ₂ O), мкл	PP-GF30			PA-CF		PETG	
		0.05	0.07	0.1	0.07	0.1	0.07	0.1
1	37	●	●	●	●	●	●	●
2	74	●	●	●	●	●	●	●
3	110	●	●	●	●	●	●	●
4	147	●	●	●	●	●	●	●
5*	185*	●	●	●	●	●	●	●
6	222	●	●	●	●	●	●	●
7	259	●	●	●	●	●	●	●
8*	296*	●	●	●	●	●	●	●
9	333	●	●	●	●	●	●	●
10	370	●	●	●	●	●	●	●
11*	407*	●	●	●	●	●	●	●
12	444	●	●	●	●	●	●	●
13	481	●	●	●	●	●	●	●

*параметры эксперимента, при которых произошёл разрыв мембраны: ● – мембрана герметична (не разрушена); ● – разрыв мембраны.

При испытаниях разрывных мембран с небольшими количествами исходных веществ максимальное допустимое давление не достигалось, и мембраны из PETG и PA-CF подвергались растяжению, тогда как для мембран из PP-GF30 подобного растяжения не наблюдалось. Этот факт подтверждает более высокую эластичность мембран из PETG и PA-CF и большую жёсткость мембран из PP-GF30, что обуславливает различный характер деформации мембран при экспериментах с созданием избыточного давления.

В качестве модельной системы также был протестирован углекислый газ, генерируемый *in situ* внутри FFF-реактора из карбоната натрия и лимонной кислоты. Твёрдые Na₂CO₃ и лимонная кислота помещались в одну камеру реактора, а вода – в другую. После герметизации реактора содержимое обеих камер смешивали, инициируя тем самым образование CO₂. В экспериментах с CO₂ разрывные мембраны из PP-GF30 толщиной 0,05 мм, 0,07 мм и 0,10 мм разрушались при загрузке 5 ммоль, 6 ммоль и 8 ммоль Na₂CO₃, соответственно. Поскольку мембраны из PP-GF30 обладают высокой жёсткостью, их разрушение не происходило локально в зоне пластической деформации и не сопровождалось образованием трещин вдоль линий наплавления; вместо этого мембрана целиком вылетала из крышки как единый фрагмент.

Испытания мембран из PA-CF толщиной 0,07 мм и 0,10 мм показали, что разрушение происходило при следующих нагрузках реагентов: для мембран толщиной 0,07 мм – 424 мг Na₂CO₃ и 520 мг лимонной кислоты; для мембран толщиной 0,10 мм – 954 мг Na₂CO₃ и 1170 мг лимонной кислоты. Мембраны в крышках из PETG теряли герметичность уже при загрузке 3 ммоль карбоната натрия (318 мг Na₂CO₃ и 320 мг лимонной кислоты) в случае толщины 0,07 мм

и при 7 ммоль карбоната натрия (742 мг Na_2CO_3 и 910 мг лимонной кислоты) для мембран толщиной 0,10 мм (Таблица 7).

Таблица 7. Результаты экспериментов по определению прочности разрывных мембран при использовании CO_2 .

n (Na_2CO_3), ммоль	m (Na_2CO_3), мг	m (лимонной кислоты), мг	PP-GF30			PA-CF		PETG	
			0.05	0.07	0.1	0.07	0.1	0.07	0.1
1	106	130	●	●	●	●	●	●	●
2	212	260	●	●	●	●	●	●	●
3*	318*	320*	●	●	●	●	●	●	●
4	424	520	●	●	●	●	●	●	●
5*	530*	650*	●	●	●	●	●	●	●
6*	636*	780*	●	●	●	●	●	●	●
7*	742*	910*	●	●	●	●	●	●	●
8*	848*	1040*	●	●	●	●	●	●	●
9*	954*	1170*	●	●	●	●	●	●	●

*параметры эксперимента, при которых наблюдалось разрушение мембраны: ● - мембрана герметична (не разрушена); ● - разрушение мембраны.

Помимо испытаний на разрыв с использованием ацетилена, были проведены тесты разрывных мембран с применением чистых газов из баллонов: аргона, водорода и гелия. I-реактор с крышкой и разрывной мембраной из PETG подсоединяли к газовой системе через адаптер и капилляр. Подача газа в систему контролировалась с помощью электронного манометра. Эксперимент продолжали до полного разрушения разрывных мембран.

Таким образом, было показано, что интегрированные разрывные мембраны способны эффективно защищать FFF-реакторы от разрушения. Предохранительная функция таких элементов заключается в том, что при достижении предельного давления в системе разрывается самая тонкая часть крышки – мембрана, тем самым обеспечивая сброс избыточного давления. Кроме того, продемонстрирован широкий диапазон возможностей по настройке прочности мембраны для работы при более высоких или более низких давлениях. Предохранительная функция мембран была успешно реализована при работе с ацетиленом, аргоном, водородом и гелием.

Следует отметить, что слоистая структура стенок FFF-реакторов делает органический синтез под давлением более безопасным по сравнению со стеклянными реакторами, даже без применения разрывных мембран: при достижении критического давления стенка реактора может разрушиться вдоль границ полимерных слоёв без образования острых осколков. Однако такое разрушение реактора может сопровождаться выбросом реакционной смеси, поэтому

использование разрывных мембран в сочетании с FFF-реакторами остаётся необходимой мерой безопасности.

3.3.2.3 Теплопроводность реакторов, изготовленных методом FFF

Поскольку многие полимерные материалы обладают низкой теплопроводностью, были проведены эксперименты по нагреву FFF-реакторов с целью определения возможности достижения требуемой температуры реакции во внутреннем объёме реактора, а также оценки времени передачи тепла от теплоносителя к реакционной смеси. Целью данных экспериментов было достижение температур 100 °C и 130 °C внутри реакционной камеры – значений, необходимых для органического синтеза с участием ацетилена, например, в реакциях винилирования. Все эксперименты по нагреву выполнялись на I-реакторах (типов 2 и 3).

Исследование скорости нагрева FFF-реакторов проводилось в силиконовой бане при начальной температуре теплоносителя 100 °C, оптимальной для вовлечения ацетилена в химические превращения. В реакторы, оснащённые магнитной мешалкой, добавляли 3 мл ДМСО. Для контроля и сравнения параллельно проводились эксперименты в стандартных стеклянных пробирках объёмом 10 мл и 50 мл с 3 мл и 6 мл ДМСО, соответственно, чтобы обеспечить одинаковый уровень жидкости в сосудах. В экспериментах использовались реакторы, изготовленные из PETG, PP-GF30 и PA-CF.

Нагрев ДМСО во всех исследованных реакторах происходил достаточно быстро: при температуре теплоносителя 100 °C раствор достигал 70–80 °C в среднем за 15–20 минут. В I-реакторах типа 2 из PETG и PP-GF30 нагрев ДМСО до 100 °C и 130 °C занимал 20–30 и 40–45 минут при температурах теплоносителя 125 °C и 160 °C, соответственно. В I-реакторе типа 3 из PP-GF30 достижение температур 100 °C и 125 °C требовало 50–60 минут выдержки при температурах теплоносителя 130 °C и 160 °C, соответственно. В реакторе из PETG того же типа нагрев до 100 °C и 130 °C происходил за 45–50 минут при температурах теплоносителя 145 °C и 160 °C (Таблица 8).

Нагрев растворителя в реакторе из PA-CF происходил быстрее, чем в реакторах из PETG и PP-GF30. Достижение температуры ДМСО 100 °C требовало всего 20–25 минут при температуре теплоносителя 105 °C. Для нагрева до 130 °C при температуре теплоносителя 140 °C требовалось в среднем 40–60 минут. При этом разность температур между теплоносителем и раствором не превышала 10 °C, что значительно меньше, чем в случае реакторов из PETG и PP-GF30. Такое поведение указывает на более высокую теплопроводность материала PA-CF, что, несомненно, положительно сказывается на эффективности химического синтеза (Таблица 9).

Таблица 8. Нагрев I-реакторов типа 2 из PETG и PP-GF30.

Время прогрева, мин ^[a]	T _{внешняя} , °C	T _{внутренняя} , °C	
		PETG ^[в]	PP-GF30 ^[г]
0	100	26	26
15-20	100	73-75	85
30-35	120	85	98
35-40	125	99	103
45	130	103	106
50	131	107	107
60	150	120	119
70	160	130	129
72	161	-	130
25-30 ^[б]	125	100	-
20 ^[б]	121	-	100
40-45 ^[б]	160	130	-
40-45 ^[б]	161	-	130

^[a] указано суммарное время, включающее нагрев теплоносителя от заданного значения до нового заданного значения и время выхода на установившуюся (плато) температуру внутри реактора;

^[б] приведено время достижения заданной температуры без учёта времени термостатирования на промежуточных этапах; ^[в] для контроля температуры использовался ртутный термометр.; ^[г] для контроля температуры использовался электронный термометр.

Таблица 9. Данные эксперимента по нагреву реактора из полиамида (PA-CF).

Время прогрева, мин ^[a]	T _{внешняя} , °C	T _{внутренняя} , °C
0	100	23
10	100	82
15	100	93
20	100	94
25	100	94
30	105	98
35	105	100
40	110	103
45	110	105
50	110	105
55	115	106
60	125	107
70	126	108
75	130	111
80	130	115
85	137	123
90	140	132
95	140	136
110	155	-
20-25 ^[б]	105	100
40 ^[б]	140	130

^[a] указано суммарное время, включающее нагрев теплоносителя от заданного значения до нового заданного значения и время выхода на установившуюся (плато) температуру внутри реактора;

^[б] приведено время достижения заданной температуры без учёта времени термостатирования на промежуточных этапах.; ^[в] для контроля температуры использовался ртутный термометр.

Для сравнения были проведены контрольные эксперименты по нагреву ДМСО до заданных температур в стандартных стеклянных пробирках объемом 10 и 50 мл. Интересно, что в стеклянных сосудах ДМСО нагревался до 130 °С за 20–50 минут, при этом разность температур между теплоносителем и раствором оставалась незначительной (Таблица 10).

Таблица 10. Результаты эксперимента по нагреву стеклянных реакционных пробирок.

Время прогрева, мин ^[a]	Т _{внешняя} , °С	Т _{внутренняя} , °С	
		Пробирка 10 мл ^[b]	Пробирка 50 мл ^[r]
0	100	23	23
5	100	90	96
10	100	94	98
15	100	94	98
20	100	98	100
21	100	100	100
30	130	125	129
34	130	126	130
50	135	130	-
20-21 ^[б]	100	100	100
34 ^[б]	130	-	130
50 ^[б]	135	130	-

^[a] суммарное время, включающее нагрев теплоносителя от заданной температуры до новой заданной температуры и время выхода на установившуюся (плато) температуру внутри реактора; ^[б] общее время нагрева до заданной температуры; ^[b] для контроля температуры использовался ртутный термометр; ^[r] для контроля температуры использовался электронный термометр

Таким образом, несмотря на то, что теплопроводность стенок FFF-реакторов ниже, чем у стеклянных пробирок, скорость нагрева растворителя внутри FFF-реакторов оказывается достаточной для проведения большинства реакций органического синтеза.

3.3.2.4 Испытания термостойкости реакторов, изготовленных методом FFF

Были проведены дополнительные исследования влияния нагрева на деформацию FFF-реакторов. В частности, при нагревании ДМСО внутри реактора из PP-GF30 его форма оставалась неизменной, тогда как реактор из PETG претерпевал термическую деформацию в зоне контакта с теплоносителем, что сопровождалось размягчением данной области. Более того, при температуре теплоносителя выше 100 °С размягчение наблюдалось не только на наружной, но и на внутренней поверхности материала.

При термостатировании реактора из полиамида (PA-CF) и достижения температуры ДМСО выше 100 °С наблюдалась деформация внутренней поверхности реактора: полимер начинал плавиться и переходить в текучее состояние, в то время как наружная поверхность сохраняла форму. Это объясняется тем, что внутренняя поверхность непосредственно контактирует с горячим растворителем (ДМСО), который при повышенной температуре оказывает сильное пластифицирующее и частично растворяющее действие на полиамид. Наружная же поверхность

не подвергается такому воздействию, поскольку её контакт происходил с теплоносителем, соответственно, она испытывает значительно меньшее совместное влияние температуры и агрессивной химической среды. Таким образом, наблюдаемая разница в поведении поверхностей обусловлена локальным синергетическим воздействием ДМСО и высокой температуры именно на внутреннюю стенку реактора, что приводит к её значительной деформации.

Контакт внутренних стенок реактора из PETG с ДМСО в течение 24 часов при комнатной температуре не вызывал никаких изменений. Также было исследовано влияние силиконового теплоносителя на наружные стенки реактора при комнатной температуре: выдерживание реактора в силиконовой бане в течение 6 часов не привело к деформации материала. Следовательно, влияние только химического фактора (растворителя или теплоносителя) на стабильность реактора из PETG можно исключить.

Для оценки термостойкости реактора из PETG его выдерживали при 80 °C в течение 5 часов, в этих условиях деформация не наблюдалась. Однако при 100 °C в течение 1 часа отмечалось незначительное размягчение материала, а при выдержке в течение 3 часов – выраженное размягчение и потеря формы.

Синергетическое действие температуры и растворителя на стабильность реактора из PETG было продемонстрировано в эксперименте по нагреву 3 мл ДМСО в реакторе с использованием силиконовой бани при температуре всего 45–50 °C. Уже при кратковременном контакте наблюдалось размягчение участка реактора, соприкасающегося с теплоносителем.

Таким образом, основным фактором, вызывающим деформацию реакторов из PETG, является температура. Присутствие растворителя при повышенных температурах оказывает синергетическое воздействие, усиливая размягчение и способствуя дальнейшей деформации материала.

3.3.2.5 Испытания прочности FFF-реакторов под давлением

Для определения максимального выдерживаемого давления I-реакторов (типов 2 и 3) в их объёме проводили гидролиз карбида кальция, постепенно увеличивая его загрузку до тех пор, пока образующееся избыточное давление ацетилена не приводило к деформации или разрушению реактора. Таким образом была установлена максимально допустимая загрузка карбида кальция, при которой реактор сохранял свою целостность (Таблица 11). Эксперименты выполнялись на FFF-реакторах, изготовленных из PETG и PP-GF30.

Таблица 11. Варьирование загрузки CaC_2 в ходе реакций гидролиза для определения максимального давления, выдерживаемого I-реакторами.

№	Реактор	Материал реактора	CaC_2 , ммоль	H_2O , мкл	Время выдержки, мин	Давление, атм
1	Тип 3	PP-GF	2	73	30	2.98
2	Тип 2	PP-GF	2	73	30	2.63
3	Тип 3	PETG	2	73	30	3
4	Тип 2	PETG	2	73	30	3
5	Тип 3	PP-GF	3	110	30	3.95
6	Тип 2	PP-GF	3	110	30	3.95
7	Тип 3*	PETG	3	110	10	4.48
8	Тип 2*	PETG	3	110	10	4.48
9	Тип 3	PP-GF	4	147	30	5.27
10	Тип 2	PP-GF	4	147	30	5.27
11	Тип 3	PP-GF	5	184	30	6.29
12	Тип 2	PP-GF	5	184	30	6.29
13	Тип 3	PP-GF	6	220	30	7.90
14	Тип 2	PP-GF	6	220	30	7.90
15	Тип 3	PP-GF	7	257	30	9.22
16	Тип 2	PP-GF	7	257	30	9.22
17	Тип 3	PP-GF	9	330	30	11.86
18	Тип 2	PP-GF	9	330	30	11.86
19	Тип 3*	PP-GF	10	367	20	13.17
20	Тип 2*	PP-GF	30	1102	20	без деформации

* разрушение реактора и/или прекращение эксперимента

I-реакторы из PETG (типов 2 и 3) выдерживали давление ацетилена при загрузке 2 ммоль (128 мг) карбида кальция и 73 мкл воды. Однако при увеличении загрузки до 3 ммоль (192 мг) CaC_2 и 110 мкл H_2O реактор типа 2 из PETG подвергался сильному вздутию и деформации с образованием трещины, через которую происходила утечка растворителя. Аналогично, реактор типа 3 из PETG при тех же условиях (3 ммоль CaC_2 , 110 мкл H_2O) деформировался с образованием трещины уже через 10 минут испытаний на предел прочности. Вероятно, меньшая толщина стенки реактора типа 2 обеспечивает более равномерный нагрев материала и повышенную эластичность, что несколько продлевает целостность реактора по сравнению с более толстостенным типом 3.

В тех же условиях реактор типа 2 из PP-GF30 проявил значительно более высокую устойчивость к растрескиванию. Температура теплоносителя в эксперименте поддерживалась на уровне 150 °C для обеспечения температуры 130 °C во внутреннем объеме реактора. Загрузка карбида кальция варьировалась от 2 до 30 ммоль. Примечательно, что даже при максимальной загрузке 30 ммоль реактор типа 2 из PP-GF30 не претерпел заметной деформации. В то же время реактор типа 3 из PP-GF30 при температуре теплоносителя 150–155 °C и загрузке 10 ммоль CaC_2 деформировался с образованием трещин.

Поскольку полимерные материалы принципиально не способны выдерживать давления, сравнимые с металлическими реакторами, некорректно напрямую сопоставлять их предельные рабочие давления. В связи с этим на основании данных Таблицы 11 предлагается ввести следующую классификацию FFF-реакторов по рабочему давлению: 10–15 атм – FFF-реакторы высокого давления; 3–7 атм – FFF-реакторы среднего давления; 0–3 атм – FFF-реакторы низкого давления.

3.3.3 Применение FFF-реакторов в органическом синтезе

3.3.3.1 Однокамерные FFF-реакторы для органического синтеза

Для демонстрации практического применения однокамерных I-реакторов в качестве реакции была выбрана реакция винилирования, протекающая посредством присоединения O-, S- и N-нуклеофилов к ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция (Схема 3). В качестве органических субстратов использовались следующие соединения:

- 1) S-нуклеофилы: тиофенол, додекантиол и *пара*-тиокрезол;
- 2) O-нуклеофилы: бензиловый спирт, циклогексано́л, декано́л, *транс*-гекс-2-ен-1-ол, нерол, цитронелло́л и карвеол;
- 3) N-нуклеофилы: карбазол, индол и дифениламин.

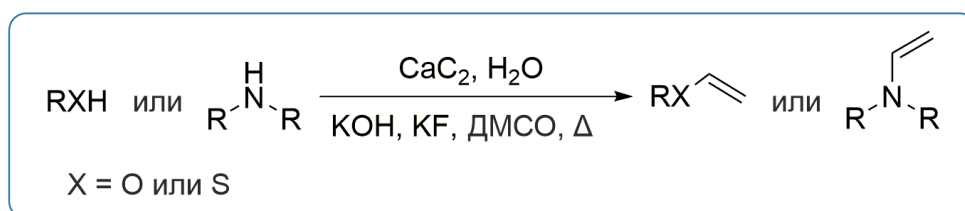


Схема 3. Винилирование S-, O- и N-нуклеофилов.

Реакцию винилирования проводили в однокамерных FFF-реакторах типа 3 и типа 4, изготовленных из PETG и PP-GF30, а также в реакторах типа 2 из PETG, PP-GF30 и PA-CF. Для сравнения были использованы более термостойкие и прочные, однако более дорогие и менее доступные реакторы из полиамида-6, армированного углеродным волокном (PA6-CF).

• S-винилирование

S-винилирование додекантиола, тиофенола и тиокрезола в I-реакторах типа 4, 3 и 2 дало выходы целевых продуктов 98 %, 90 % и 65 % соответственно (Таблица 12, позиции 9, 3 и 6). При этом деформации реакторов не наблюдалось даже после многократного использования, а повторные эксперименты с тиофенолом обеспечивали стабильный выход продукта на уровне 90 %.

При масштабировании реакции с участием 3 г тиафенола в реакторе объёмом 100 мл (тип 3, PP-GF30) был получен целевой продукт с выходом 75 %. Согласно данным ГХ–МС, чистота продукта без предварительной очистки методом колоночной хроматографии составила 98 %.

Реактор типа 3 из PETG подвергся деформации под действием высокой температуры и растворителя: внутренняя стенка расплавилась, что привело к низкому выходу тиоэфира (20 %) после многократной экстракции гексаном и диэтиловым эфиром. Аналогичная деструкция наблюдалась и при использовании реактора из PA-CF; однако характер разрушения отличался: наружная стенка PA-CF-реактора, контактирующая с теплоносителем, оставалась недеформированной, в отличие от наружной стенки реактора из PETG.

При винилировании додекантиола в реакторах типа 4 из PETG и PP-GF30 выход продукта составил 98 % при загрузке додекантиола 0,5 ммоль. В то же время проведение реакции с бензилтиолом в реакторе из PETG привело к его деформации и образованию трещины. В целом, S-винилирование протекало эффективнее в реакторах типа 4 по сравнению с типами 2 и 3, что обусловлено более надёжной герметизацией прижимной крышки по сравнению с резьбовым соединением. Несмотря на более высокие выходы в реакторах типа 4, дальнейшие исследования проводились исключительно в реакторах типов 2 и 3, поскольку их конструкция оказалась более удобной для выполнения химических экспериментов.

- *O-винилирование*

Реакцию O-винилирования проводили в однокамерных I-реакторах типов 2 и 3 с использованием в качестве исходных субстратов бензилового спирта, циклогексанола, деканола, *транс*-гекс-2-ен-1-ола, нерола, цитронеллола и карвеола. В результате бензилвиниловый эфир был получен в реакторах типов 3 и 2 из PP-GF30 с выходом 50 %, а децилвиниловый эфир – с выходом 76 %. Материалы PETG, PA-CF и PA6-CF оказались непригодными для проведения данных реакций вследствие значительной деформации реакторов под действием высокой температуры и агрессивной среды ДМСО. S-винилирование, в свою очередь, успешно осуществлялось в реакторах из PP-GF30 (Таблица 12).

Характер разрушения реакторов из PA-CF и более термостойкого полиамида-6 (PA6-CF) заключался в расплавлении внутренней стенки реактора и образовании гомогенной смеси полимерного расплава с реакционной средой. Следует отметить, что винилирование бензилового спирта в реакторе из PA6-CF проводили в смеси растворителей ДМСО:диоксан (2:1) с целью ослабить разрушающее воздействие чистого ДМСО. Однако уже через 1 час реакции реактор PA6-CF деформировался и на его стенках образовались трещины.

Таблица 12. Результаты реакций винилирования S-, O- и N-нуклеофилов.

	Тип реактора	Материал реактора	Нуклеофил	Субстрат	T _{бани} , °C	Выход продукта ^г , %*
1	Тип 3	PETG	S ^a	Додекантиол	140	20
2	Тип 3	PP-GF30	S ^a	Додекантиол	140	95
3	Тип 3	PP-GF30	S ^a	Тиофенол	140	90
4	Тип 2	PP-GF30	S ^a	Додекантиол	121	95
5	Тип 2	PP-GF30	S ^a	Тиофенол	121	90
6	Тип 2	PP-GF30	S ^a	п-Тиокрезол	121	65
7	Тип 2	PA-CF	S ^a	Тиофенол	121	– ^д
8	Тип 2	PA6-CF	S ^a	Тиофенол	121	45-50
9	Тип 4	PETG	S ^a	Додекантиол	140	98
10	Тип 4	PP-GF30	S ^a	Додекантиол	140	98
11	Тип 3	PETG	O ^б	Бензиловый спирт	160	– ^д
12	Тип 3	PP-GF30	O ^б	Бензиловый спирт	160	50-55
13	Тип 2	PP-GF30	O ^б	Бензиловый спирт	160	55
14	Тип 2	PP-GF30	O ^б	Циклогексанол	160	55-60
15	Тип 2	PP-GF30	O ^б	Деканол	160	76
16	Тип 2	PP-GF30	O ^б	транс-гекс-2-ен-1-ол	100-130	15
17	Тип 2	PP-GF30	O ^б	Нерол	100-130	10-15
18	Тип 2	PP-GF30	O ^б	Карвеол	150	50
19	Тип 2	PP-GF30	O ^б	Цитронеллол	150	40
20	Тип 2	PA-CF	O ^б	Бензиловый спирт	160	– ^д
21	Тип 2	PA6-CF	O ^б	Бензиловый спирт	160	– ^д
22	Тип 2	PP-GF30	N ^в	Карбазол	160	97
23	Тип 2	PP-GF30	N ^в	Индол	160	80
24	Тип 2	PP-GF30	N ^в	Дифениламин	160	8
25	Тип 2	PA-CF	N ^в	Карбазол	160	– ^д
26	Тип 2	PA6-CF	N ^в	Карбазол	160	– ^д

^aУсловия реакции S-винилирования: RSH:KOH:CaC₂:H₂O = 1:1,1:3:6, 2 мл ДМСО, 100 °C, 4 ч; ^бУсловия реакции O-винилирования: ROH:KOH:KF:CaC₂:H₂O = 1:1,1:2:3:6, 2 мл ДМСО, 130 °C, 4 ч; ^вУсловия реакции N-винилирования: RNH:KOH:KF:CaC₂:H₂O = 1:1,1:1:2:4, 2 мл ДМСО, 130 °C, 5 ч; ^гВыходы продуктов определены по данным ¹H ЯМР. Реакционные смеси после N-винилирования дополнительно анализировали методом ГХ–МС; результаты ¹H ЯМР и ГХ–МС сопоставимы; ^дВыход продукта не определён вследствие деформации реактора.

В случае реакций винилирования ненасыщенных спиртов, нерола и транс-гекс-2-ен-1-ола, в реакторах типа 2 из PP-GF30 условия синтеза были изменены. Так, реакцию с неролом проводили при температуре теплоносителя 100 °C (внутренняя температура реактора ~80 °C) в течение 16 ч, что привело к неполному превращению и крайне низкому выходу нерилвинилового эфира. При этом в стеклянной пробирке при 80 °C выход того же продукта составил 60 %. Даже при проведении реакций с указанными субстратами в FFF-реакторах при более жёстких условиях, температуре теплоносителя 130 °C (внутренняя температура ~100 °C) в течение 3 ч, не наблюдалось ни увеличения конверсии исходного спирта, ни роста выхода целевого продукта.

Реакции с цитронеллолом и карвеолом проводили в более жёстких условиях: при температуре 150 °C, а в случае карвеола с добавлением 2 ммоль KF. Эти меры способствовали повышению

степени превращения исходного спирта и увеличению выхода соответствующих виниловых эфиров.

- *N*-винилирование

Реакции *N*-винилирования проводили в однокамерных I-реакторах типа 2, изготовленных из PP-GF30, PA-CF и PA6-CF, с использованием карбазола, индола и дифениламина в качестве субстратов. При проведении реакций в полиамидных реакторах (PA-CF и PA6-CF) наблюдалась значительная деформация материала, что сделало невозможным выделение целевого продукта.

Наилучший выход в реакции *N*-винилирования был достигнут при использовании карбазола в качестве исходного субстрата: выход целевого продукта составил 97 %. Реакция успешно прошла в реакторе из стеклонеполненного полипропилена (PP-GF30). Результаты *N*-винилирования с другими субстратами приведены в Таблице 12 (позиции 23, 24).

Таким образом, была продемонстрирована принципиальная возможность применения FFF-реакторов для проведения реакций *N*-винилирования с различными азотсодержащими нуклеофилами. Наиболее стабильным и подходящим материалом для изготовления реакторов, используемых в процессах винилирования, оказался полипропилен, модифицированный стекловолокном (PP-GF30).

3.3.3.2 Двухкамерные FFF-реакторы в органическом синтезе

Для демонстрации практического применения двухкамерных FFF-реакторов была выбрана медь-катализируемая [3+2]-азид-алкиновое циклоприсоединение с участием ацетилена (Схема 4). В качестве органических азидов использовали 4-метилфенилазид (TolN₃), 4-хлорфенилазид (4-ClPhN₃) и 2,4,6-триметилфенилазид (мезитилазид, MesN₃). Реакции проводили при комнатной температуре в течение 24–36 часов.

Синтез осуществляли в два этапа: в первую камеру реактора загружали азид, аскорбат натрия, CuI, триэтиламин и смесь ацетонитрила с водой (2:1), а во вторую камеру – компоненты для генерации ацетилена *in situ*: карбид кальция (CaC₂), хлороформ или гексан и воду. Образующийся во второй камере ацетилен поступал в первую камеру, где взаимодействовал с реагентами, участвующими в образовании триазолов. Результаты синтеза триазолов представлены в Таблице 13.

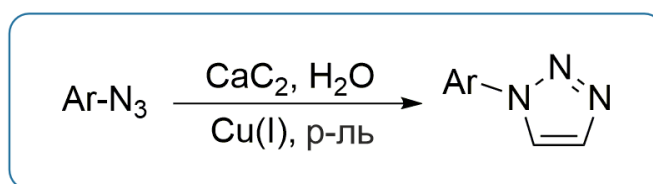


Схема 4. Синтез арил-1,2,3-триазолов в двухкамерном реакторе.

Реакции с участием 4-метилфенилазида (TotN_3) проводили при комнатной температуре в течение 24 ч. В Н-реакторе из PETG, PP-GF30 и PA-CF степень превращения TotN_3 составила 64 %, 98 % и 60 %, соответственно, то есть реакции завершились неполным превращением исходного азида. В Y-реакторе, напротив, наблюдалось полное превращение TotN_3 , за исключением реактора из PA-CF, где конверсия составила 98 %.

Таблица 13. Результаты реакций азидо-алкинового циклоприсоединения.

	Тип реактора	Материал реактора	Азид	Конверсия, %*	Выход триазола, %*
1	Y-реактор	стекло	4-ClPhN ₃	100	90
2	Н-реактор	стекло	TotN ₃	100	98
3	Y-реактор	PETG	TotN ₃	100	67
4	Н-реактор	PETG	TotN ₃	64	64
5	Y-реактор	PP-GF30	TotN ₃	100	86
6	Н-реактор	PP-GF30	TotN ₃	98	95
7	Y-реактор	PA-CF	TotN ₃	98	80
8	Н-реактор	PA-CF	TotN ₃	60	46
9	Y-реактор	PETG	4-ClPhN ₃	100	94
10	Н-реактор	PETG	4-ClPhN ₃	100	60
11	Y-реактор	PP-GF30	4-ClPhN ₃	83	60
12	Н-реактор	PP-GF30	4-ClPhN ₃	100	63
13	Y-реактор	PA-CF	4-ClPhN ₃	100	70
14	Н-реактор	PA-CF	4-ClPhN ₃	100	71
15	Н-реактор**	PP-GF30	MesN ₃	100	90

*превращение азидо и выход триазола рассчитаны по данным ¹H ЯМР; **Условия реакции: 0,5 ммоль MesN₃, 10 мол.% CuI, 28 мкл Et₃N, 2 мл ДМСО, 90 °С, силиконовая масляная баня, 7 ч.

Поскольку реакции с TotN₃ в Н-реакторе протекали с неполной конверсией, время проведения реакции с 4-хлорфенилазидом (4-ClPhN₃) и CaC₂ было увеличено до 36 ч (при комнатной температуре). В этих условиях наблюдалось полное превращение исходного азидо во всех реакторах, за исключением Y-реактора из PP-GF30, где конверсия 4-ClPhN₃ составила 88 %.

В реакциях циклоприсоединения азидо и алкина реакторы из PA-CF и PP-GF30 проявили отличную стабильность и не претерпели деформации. Напротив, использование FFF-реакторов из PETG привело к значительной деформации камеры, в которой происходила генерация ацетилена. Гидролиз карбида кальция в хлороформе вызывал размягчение стенки реактора и смешивание полимерного материала с реакционной смесью. Несмотря на выраженную деформацию обоих типов двухкамерных реакторов из PETG, характер разрушения различался: внутренние стенки Н-реактора сильно размягчались по всему объёму, тогда как в Y-реакторе образовывалось продольное углубление в виде полосы, тянущейся от дна к верху вдоль внутренней стенки, а также деформировались резьбовые элементы крышки реактора.

Поскольку было установлено, что гидролиз карбида кальция в хлороформе приводит к значительному размягчению стенок FFF-реакторов из PETG, в последующих экспериментах в качестве растворителя для генерации ацетилена был использован гексан. В этих условиях размягчение внутренних стенок реактора не наблюдалось, кроме того, замена растворителя практически не повлияла на конечный выход триазолов в реакции циклоприсоединения 4-хлорфенилазида.

Использованная методика синтеза триазолов оказалась неэффективной в случае Me_3N_3 , поскольку этот азид не вступал в реакцию CuAAC. Поэтому синтез мезитил-1,2,3-триазола проводили с использованием CuI в ДМСО в Н-реакторе из PP-GF30, нагреваемом в силиконовой масляной бане при 90 °C для поддержания температуры реакционной смеси внутри реактора на уровне 60 °C. Гидролиз карбида кальция в этом случае осуществляли непосредственно в ДМСО в первой камере реактора. Двухстадийный синтез проводили в течение 7 часов и получили триазол с высоким выходом (90 %), при этом реактор не претерпел деформации. Степень превращения исходного азиды составила 100 %.

Таким образом, продемонстрирована перспективность применения двухкамерных FFF-реакторов (У-реактора и Н-реактора) для двухстадийного синтеза 1,2,3-триазолов посредством азид-алкинового циклоприсоединения. Согласно данным Таблицы 13, конверсия исходных азидов в FFF-реакторах сопоставима с конверсией в аналогичных стеклянных реакторах, что подтверждает пригодность аддитивно изготовленных полимерных реакторов для проведения подобных синтетических процессов.

3.3.4 Заключение по разделу

Данная часть диссертационного исследования демонстрирует потенциал метода FFF для быстрого изготовления химических реакторов различной конструкции из коммерчески доступных термопластов, пригодных для проведения тонкого органического синтеза под давлением. Существенным преимуществом таких FFF-реакторов является повышенная безопасность при работе с газами под давлением. Анизотропия их механических свойств, обусловленная слоистой структурой FFF-изделий, способствует безопасному разрушению: при превышении предельного давления стенка реактора не взрывается, а расслаивается, образуя отверстие для контролируемого сброса газа. Это делает специально спроектированные FFF-реакторы более безопасной альтернативой стеклянным и металлическим аналогам, особенно в условиях работы под давлением.

Аддитивное производство также позволяет легко интегрировать в конструкцию реактора встроенные элементы безопасности, такие как разрывные мембраны. Испытания показали

высокую надёжность таких мембран при работе с различными газами, как генерируемыми *in situ* (ацетилен, углекислый газ), так и чистыми (аргон, водород, гелий), предотвращая разрушение реактора даже в экстремальных условиях.

На практике компактные FFF-реакторы продемонстрировали высокую эффективность в реакциях винилирования и азид-алкинового циклоприсоединения. Несмотря на очевидные преимущества, следует отметить и определённые ограничения, требующие дальнейшей проработки. Хотя выходы продуктов в FFF-реакторах оказались несколько ниже, чем в стеклянных, они остаются высокими при температурах до 100 °С. Наиболее универсальным материалом оказался стеклонаполненный полипропилен (PP-GF30), однако при температурах выше 150 °С наблюдали образование неидентифицированных побочных продуктов.

Учитывая широкий ассортимент доступных полимеров, включая материалы, устойчивые к органическим растворителям и высоким температурам, технология FFF доказала свою эффективность для создания компактных, функционально гибких лабораторных реакторов. Тем не менее, несмотря на продемонстрированные преимущества в области безопасности, было бы ошибочно считать все реакторы, изготовленные методом аддитивного производства, автоматически безопасными. Для каждой конкретной конструкции и условий эксплуатации необходимы тщательные испытания и детальный анализ рисков. Таким образом, ключевой вывод данного раздела заключается в том, что аддитивное производство открывает новые горизонты и гибкие возможности для проектирования более безопасных химических реакторов и разработки соответствующих синтетических методик.

3.4 FFF-технология для производства каталитических картриджей из инженерных и суперконструкционных пластиков

В последние годы аддитивные технологии, и, в частности, метод послойного наплавления (FFF), получили широкое распространение в химической науке благодаря возможности быстрого изготовления функциональных лабораторных устройств сложной геометрии непосредственно в исследовательской лаборатории. Одним из перспективных направлений является создание каталитических модулей – 3D-картриджей, в которых активный катализатор интегрирован непосредственно в структуру полимерной матрицы, размещён внутри специально спроектированных каналов или же нанесён на носитель. Такой подход позволяет реализовать проточные каталитические процессы с высокой воспроизводимостью, безопасностью и возможностью многократного использования каталитической системы.

В промышленной практике аналогичную функцию традиционно выполняют объёмные (формованные) катализаторы (гранулы, таблетки, экструдаты или монолиты), в которых каталитически активный компонент равномерно распределён по всему объёму пористого носителя (например, оксида алюминия, цеолитов или активированного угля). Такие катализаторы обеспечивают высокую механическую прочность, стабильность при длительной эксплуатации и эффективный массообмен в стационарных реакторах, однако их геометрия и размеры ограничены технологиями формования. 3D-печать открывает путь к преодолению этих ограничений, позволяя проектировать каталитические структуры с заданной пористостью, направленным потоком и оптимизированной гидродинамикой, приближая лабораторные разработки к промышленным решениям.

Однако эффективность и долговечность подобных картриджей в значительной степени определяются выбором материала. В условиях, характерных для органического синтеза, таких как наличие агрессивных растворителей, повышенных температур и давлений, традиционные термопласты зачастую оказываются недостаточно стабильными. Поэтому особый интерес представляют инженерные и суперконструкционные полимеры (такие как полиамиды, полиоксиметилен, полифениленсульфид, полиэфирэфиркетон и их композиты), сочетающие высокую химическую и термическую стойкость с хорошей пригодностью к аддитивному производству.

Настоящая глава посвящена анализу возможности применения FFF-печати в разработке и изготовлении каталитических структур с акцентом на оценку совместимости инженерных и суперконструкционных пластиков с типичными условиями проведения каталитических реакций.

3.4.1 Получение каталитических картриджей с нанесёнными на поверхность наночастицами Pd

Для создания каталитических 3D-картриджей в качестве источника Pd(0) был выбран комплекс $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$, обладающий рядом практических преимуществ: его синтез является простым и воспроизводимым, вещество не требует особых условий хранения, а в растворе легко разлагается с образованием активного Pd(0) и дибензилиденацетона (dba) [179].

Были исследованы два подхода к иммобилизации каталитически активного палладия на полимерной матрице термопластов: (1) термически инициированное разложение комплекса в растворе и (2) кислотно-индуцированное осаждение. На начальном этапе в качестве основного материала для получения картриджей рассматривался ненаполненный полиэфирэфиркетон (ПЕЕК). Однако в ходе тестовых экспериментов было установлено, что при длительном контакте с хлороформом, растворителем, используемым для приготовления раствора $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, и особенно

при нагревании, РЕЕК склонен к набуханию и существенной потере механической прочности, что делает его непригодным для надёжной фиксации катализатора, поэтому в качестве основного материала для нанесения активного палладия был выбран композит на основе полиэфирэфиркетона, наполненный углеродным волокном (РЕЕК-CF).

Помимо РЕЕК-CF в качестве исследуемых материалов были также выбраны полиамид (РА), углерод-наполненный полиамид (РА-CF), стеклон наполненный полипропилен (PP-GF) и стеклон наполненный полифениленсульфид (PPS-GF), свойства которых подробно рассмотрены в других разделах диссертационного исследования. В дополнение к указанному ряду полимеров в качестве объекта исследования был включён также полиоксиметилен (РОМ) – инженерный термопласт, характеризующийся высокой жёсткостью, износостойкостью, химической стабильностью и устойчивостью к влаге.

Из выбранных полимерных материалов были изготовлены трёхмерные структуры, имитирующие строительные леса, предназначенные для использования в качестве каталитических картриджей. Такой картридж монтируется на несущий стержень, противоположный конец которого закреплён в позиционном фиксаторе (Рисунок 26). Конструкция позволяет точно регулировать глубину погружения картриджа в реакционную смесь и надёжно фиксировать его на заданной высоте, что обеспечивает воспроизводимость условий проведения каталитических экспериментов.

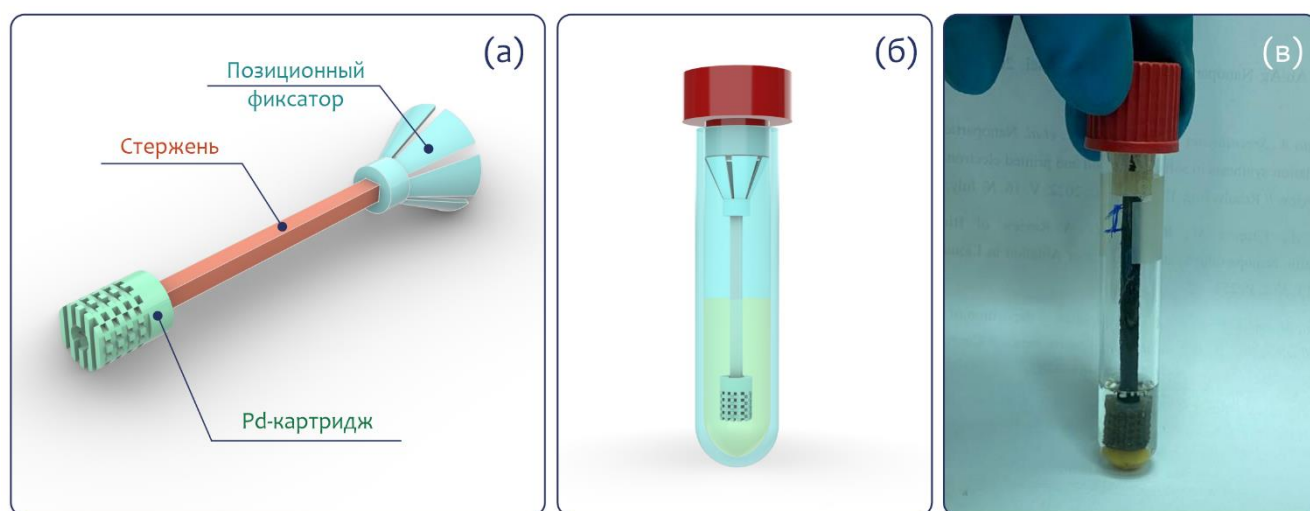


Рисунок 26. Каталитический картридж с устройством для фиксации: (а) конструктивное решение устройства; (б) схематичное изображение размещения устройства в реакционной пробирке; (в) 3D-напечатанный фиксатор и установленный в него картридж из полиамида (РА) в реакционной пробирке до начала реакции трансферного гидрирования.

Стержень выполнен из стеклон наполненного полиамида РА66-GF30, обладающего высокой жёсткостью, низкой склонностью к набуханию и хорошей химической стойкостью в

органических средах. Позиционный фиксатор изготовлен из эластичного полиамида (РА), что обеспечивает плотное и надёжное крепление стержня без риска повреждения компонентов сборки при многократной регулировке положения. Кроме того, эластичность материала позволяет легко вводить и извлекать всю конструкцию через узкое горло стандартной реакционной пробирки.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) разложение предшественника палладия в присутствии картриджей из указанных полимерных материалов по методике осаждения 1 (Рисунок 27) при нагревании привело к образованию частиц Pd(0) на их поверхности, однако характер полученного покрытия существенно различался в зависимости от природы материала (Рисунок 28).

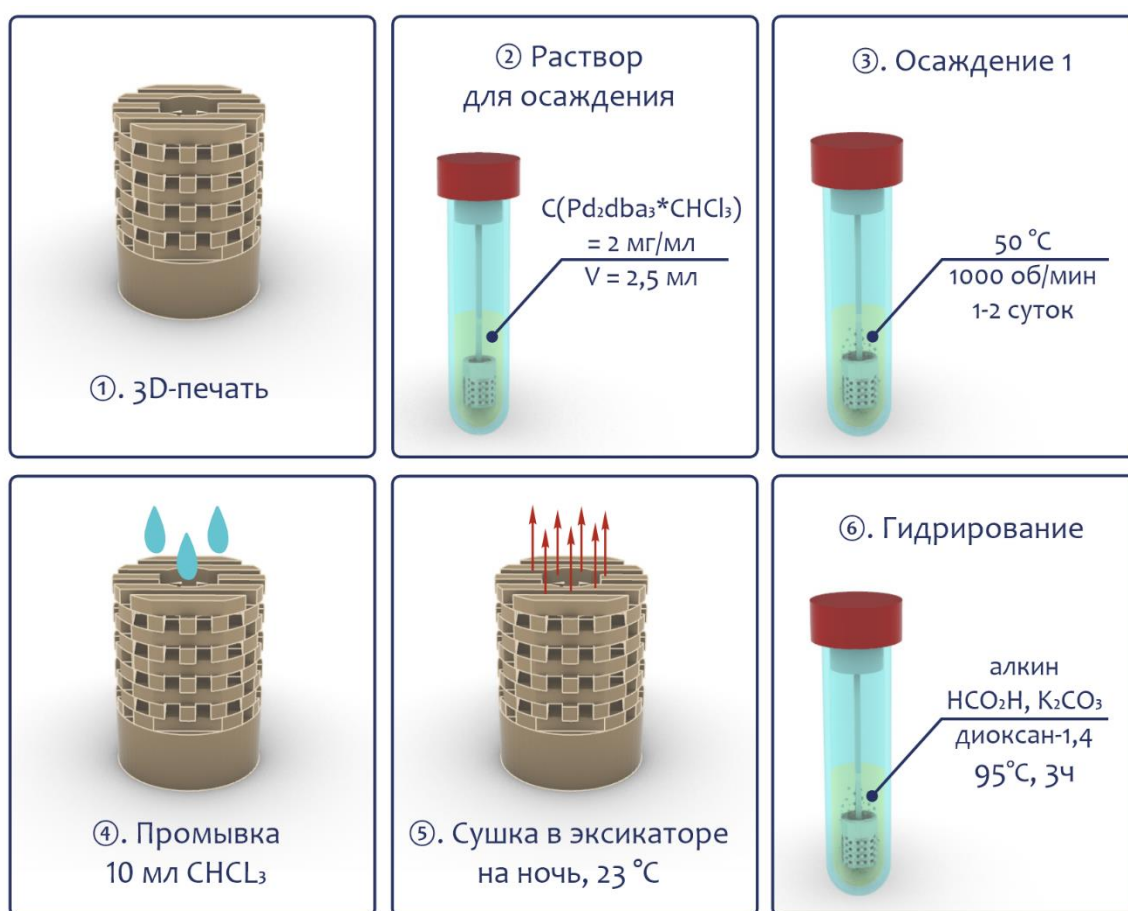


Рисунок 27. Схема процесса иммобилизации активного палладия(0) на трёхмерную полимерную структуру, изготовленную методом 3D-печати, в рамках методики осаждения 1 для создания каталитических 3D-картриджей.

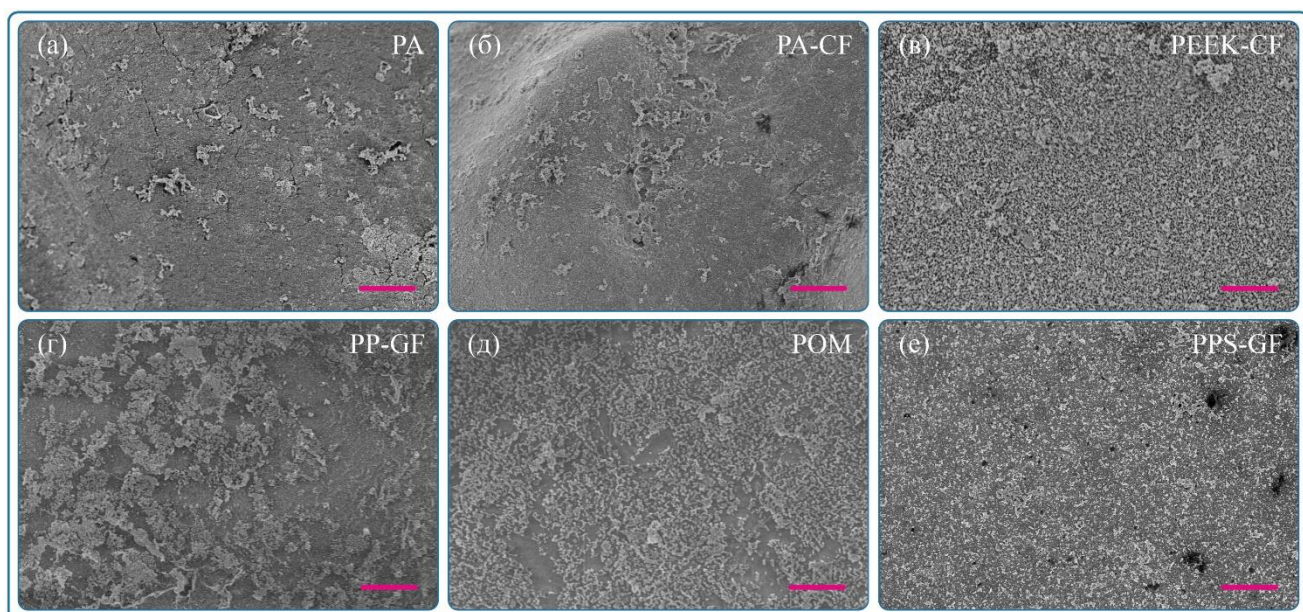


Рисунок 28. Микрофотографии частиц палладия на поверхности каталитических картриджей, изготовленных из различных полимерных материалов. Увеличение $\times 5000$. Масштабный отрезок соответствует 3 мкм.

В случае полиамида (РА), его композита с углеродным волокном (РА-СF), а также РЕЕК-СF и PPS-GF наблюдалось равномерное распределение палладиевых частиц по поверхности (Рисунок 28). Напротив, на поверхностях полиоксиметилена (РОМ) и стеклонаполненного полипропилена (PP-GF30) формировалось неравномерное, островное покрытие, состоящее из крупных агломератов палладиевых частиц. Такое различие, вероятно, обусловлено особенностями поверхностной энергии, химической функциональности и адгезионных свойств указанных полимеров по отношению к активному палладию.

Следует отметить, что в параллельных экспериментах характер распределения и морфология палладиевых частиц на поверхности одного и того же материала в ряде случаев демонстрировали определённую неоднородность. Так, например, при повторном СЭМ анализе с картриджами из РЕЕК-СF и РА в одном случае наблюдалось относительно равномерное покрытие поверхности палладием, тогда как в другом – неравномерное осаждение или образование изолированных одиночных частиц. Данная вариативность может быть обусловлена чувствительностью процесса иммобилизации к незначительным колебаниям условий осаждения, таким как локальная температура, степень перемешивания, состояние поверхности полимера (включая шероховатость и наличие функциональных групп) или незначительные различия в концентрации предшественника катализатора.

Эффективность полученных каталитических картриджей была оценена в реакции трансферного гидрирования дифенилацетилена, широко используемой для характеристики

активности палладиевых катализаторов [180]. Реакция проводилась в стандартных условиях с использованием муравьиной кислоты в качестве донора водорода и 1,4-диоксана в качестве растворителя. Степень превращения алкина контролировали по данным ^1H ЯМР-спектроскопии, что позволило количественно сопоставить каталитическую активность картриджей на основе различных полимерных материалов.

Для обеспечения воспроизводимости результатов и оценки вариативности каталитической активности были проведены по два параллельных эксперимента с картриджами, изготовленными из каждого исследуемого полимерного материала (Таблица 14).

Таблица 14. Результаты проведения реакции трансферного гидрирования с использованием каталитических картриджей, полученных по методике осаждения 1.

	Материал трёхмерной структуры	Конверсия ЯМР ^1H , %
1	РА	29
2	РА-CF	41
3	PEEK-CF	64
4	PP-GF	82
5	POM	99
6	PPS-GF	86

Анализ данных показал значительное влияние природы полимерной матрицы на каталитическую активность иммобилизованного палладия. Наибольшую эффективность продемонстрировали картриджи на основе полиоксиметилена (POM), степень превращения дифенилацетилена составила 99 %. Высокую активность также проявили композиты на основе полифениленсульфида (PPS-GF, 86 %) и стеклонаполненного полипропилена (PP-GF, 82 %). Картриджи из углерод-наполненного полиэфирэфиркетона (PEEK-CF) обеспечили умеренную конверсию (64 %), в то время как композит РА-CF оказался менее активен (41 %), а ненаполненный полиамид (РА) – наименее эффективен среди исследованных материалов (29 %). Полученные результаты свидетельствуют о том, что не только химическая природа полимера, но и его поверхностные свойства (полярность, энергия поверхности, способность к адсорбции и удержанию активных частиц Pd) играют ключевую роль в формировании эффективной каталитической системы. Высокая активность POM, несмотря на отсутствие наполнителя, может быть обусловлена благоприятной морфологией поверхности и специфическим взаимодействием с частицами палладия, способствующим их равномерному распределению и доступности для реагентов.

Поверхность каталитических картриджей после реакции была проанализирована методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Анализ подтвердил сохранение палладиевых частиц на поверхности полимерной матрицы после проведения реакции. Однако помимо Pd на поверхности были обнаружены также кристаллические образования, идентифицированные как хлорид калия (KCl), вероятно, образовавшиеся в результате взаимодействия остатков карбоната калия (K_2CO_3) с хлорид-ионами, присутствовавшими в системе (в частности, из хлороформа, использованного при иммобилизации комплекса $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$). Наличие кристаллов KCl может частично экранировать активные центры катализатора, что следует учитывать при интерпретации каталитической активности и повторном использовании картриджей. РСМА-анализ поверхности каталитического картриджа на основе композитного материала PA-CF подтвердил присутствие палладия, а также выявил наличие хлорида калия, что согласуется с данными растровой электронной микроскопии (Рисунок 29).

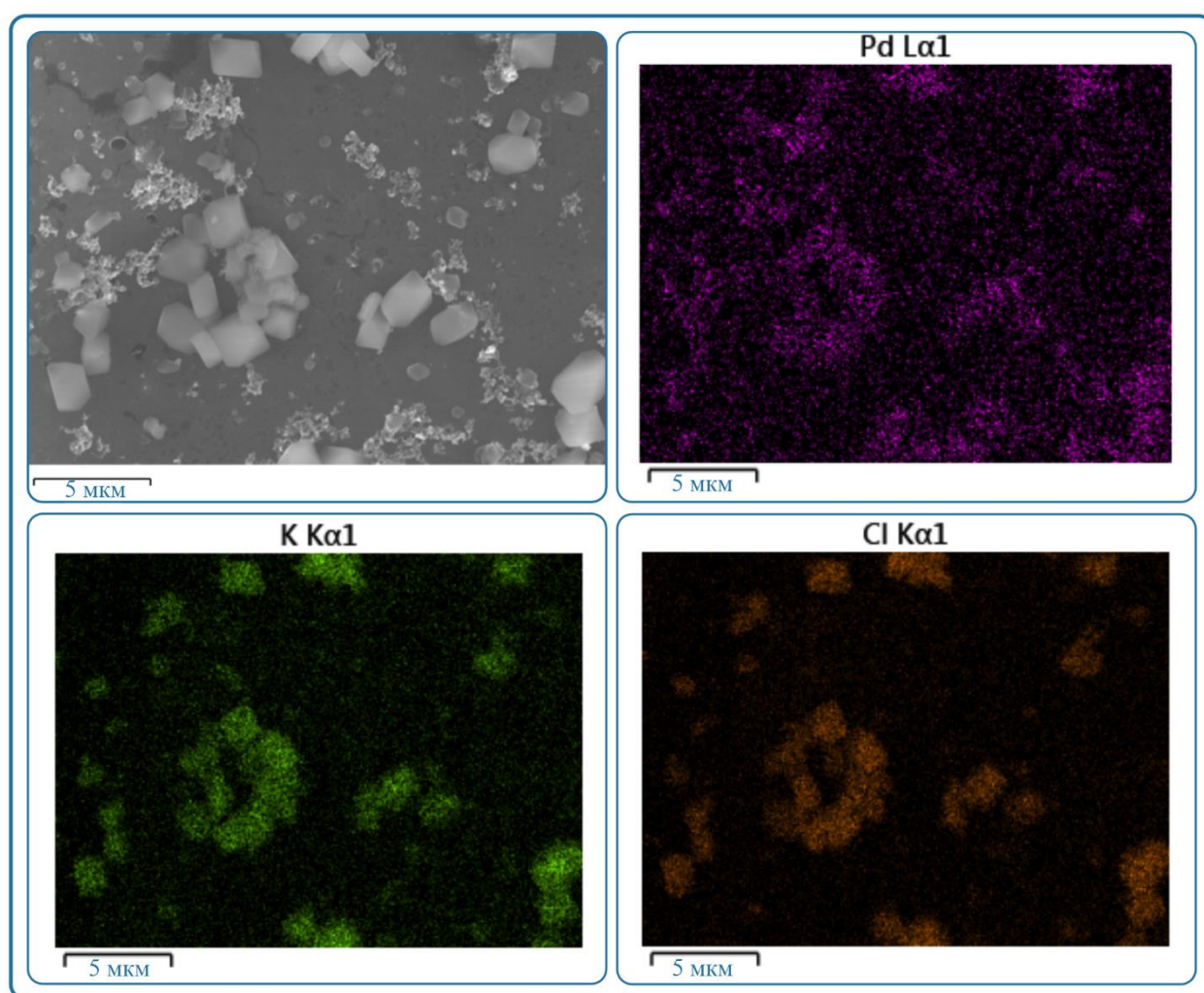


Рисунок 29. РСМА-анализ поверхности каталитического картриджа на основе композитного материала PA-CF.

Таким образом, выбор полимерной основы для 3D-печатных каталитических картриджей является критически важным фактором, определяющим их функциональную эффективность в реакциях трансферного гидрирования.

Для оценки эффективности каталитических 3D-картриджей, полученных по методике осаждения 2 (Рисунок 30), на первом этапе исследования была изучена зависимость степени превращения дифенилацетилена в реакции трансферного гидрирования от количества палладия, иммобилизованного на поверхности полимерного носителя. Количество осаждаемого Pd варьировали путём изменения концентрации предшественника, комплекса $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$, в растворе для нанесения (см. Таблицу 15).

В качестве материала трёхмерной структуры был выбран ненаполненный полиамид (РА), поскольку в предыдущих экспериментах с методикой осаждения 1 он продемонстрировал наименьшую каталитическую активность (конверсия 29 %), что позволяет более чётко выявить влияние степени загрузки палладия на эффективность процесса и минимизировать вклад других факторов, связанных с природой полимерной матрицы, например, наличие наполнителя.

Таблица 15. Каталитическая активность 3D-картриджей в реакции трансферного гидрирования дифенилацетилена в зависимости от количества иммобилизованного палладия.

	Материал трёхмерной структуры	Концентрация Pd_2dba_3 , мг/мл	Время реакции, ч	Конверсия ЯМР ^1H , %
1	РА	8	3	93
			23	97
2	РА	4	3	92
			23	96
3	РА	2	3	66
			23	73
4	РА	1	3	35
			23	42

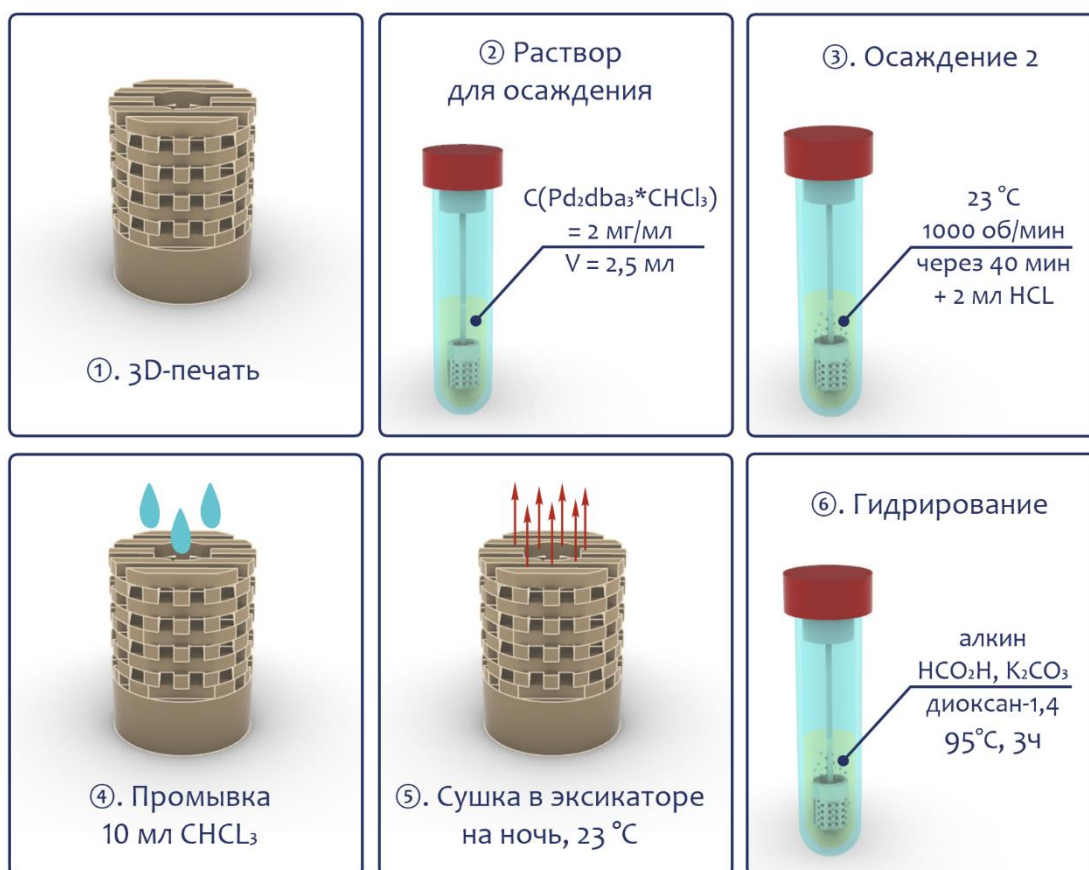


Рисунок 30. Схема процесса кислотно-индуцированного осаждения палладия на трёхмерную полимерную структуру, изготовленную методом 3D-печати, в рамках методики осаждения 2 для создания каталитических 3D-картриджей.

По результатам исследования зависимости каталитической активности 3D-картриджей от количества иммобилизованного палладия можно сделать следующие выводы:

1) существует прямая корреляция между загрузкой Pd и конверсией, установлена чёткая положительная зависимость степени превращения дифенилацетилена от концентрации предшественника палладия $(\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3)$ в растворе для осаждения, при снижении концентрации с 8 мг/мл до 1 мг/мл конверсия за 3 часа падает с 93 % до 35 %.

2) наблюдается высокая эффективность даже при умеренной загрузке. Так уже при концентрации 2 мг/мл (соответствующей ~2,4 мол. % Pd в реакции) достигается конверсия 66 % за 3 ч и 73 % за 23 ч, что демонстрирует достаточную каталитическую активность системы при экономически целесообразном расходе палладия.

3) наблюдается практически полное превращение при высокой загрузке, при концентрациях 4 и 8 мг/мл конверсия превышает 92 % уже через 3 часа и достигает 96–97 % после 23 часов, что указывает на насыщение каталитической системы, и, как следствие, дальнейшее увеличение количества Pd не приведёт к существенному росту активности.

4) во всех случаях увеличение времени реакции с 3 до 23 часов приводит к росту конверсии, однако при высоких нагрузках Pd этот эффект незначителен, тогда как при низких нагрузках (1-2 мг/мл) он остаётся существенным, что подчёркивает важность баланса между количеством катализатора и продолжительностью процесса.

Впоследствии все эксперименты проводили при фиксированной концентрации комплекса $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$, равной 2 мг/мл, как оптимальной с точки зрения баланса между каталитической активностью и экономичностью использования дорогостоящего предшественника палладия.

Анализ методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) после нанесения палладия выявил формирование на поверхности полимерных картриджей как отдельных частиц Pd, так и их агломератов (Рисунок 31). Характер распределения и морфология отложений существенно зависели от природы полимерной матрицы. В случае ненаполненного полиамида (РА) и его композита с углеродным волокном (РА-CF) наблюдалось относительно равномерное и плотное покрытие поверхности палладием, что может способствовать высокой доступности активных центров. Напротив, на поверхностях PEEK-CF и PPS-GF формировались преимущественно крупные агломераты и изолированные частицы Pd, что указывает на более слабое взаимодействие между полимером и металлическими наночастицами. Для картриджей из стеклонеполненного полипропилена (PP-GF) и полиоксиметилена (POM) характерно разреженное распределение палладиевых частиц, при этом агломераты были заметно меньшего размера по сравнению с PEEK-CF и PPS-GF.

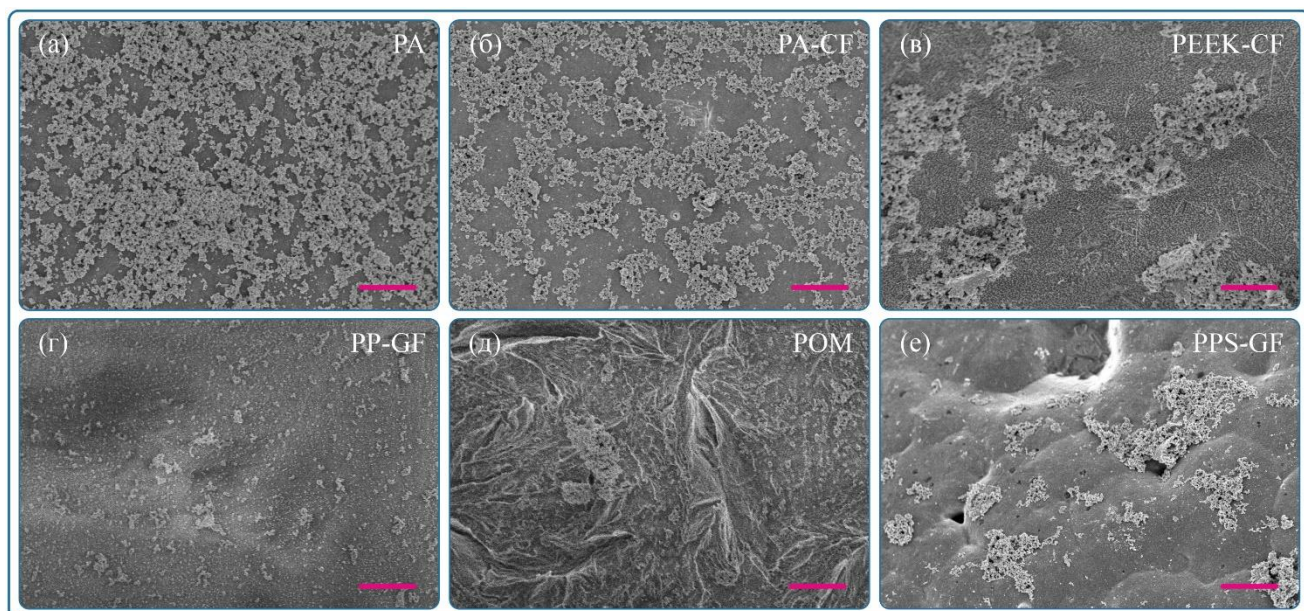


Рисунок 31. Микрофотографии частиц палладия на поверхности каталитических картриджей, изготовленных из различных полимерных материалов. Увеличение $\times 5000$. Масштабный отрезок соответствует 3 мкм.

Далее для объективной оценки влияния природы полимерной матрицы на каталитическую эффективность было проведено по пять параллельных экспериментов для каждого исследуемого материала. Эксперименты включали иммобилизацию палладия на 3D-картриджи из соответствующего полимера (при фиксированной концентрации предшественника $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$, равной 2 мг/мл) с последующей оценкой каталитической активности в реакции трансферного гидрирования дифенилацетилена (см. Таблицу 16). Такой подход позволил минимизировать статистическую погрешность и достоверно сопоставить каталитические характеристики картриджей на основе различных материалов.

Таблица 16. Результаты проведения реакции гидрирования с каталитическими картриджами, полученным по методике Осаждения 2

	Материал трёхмерной структуры	Конверсия ЯМР ^1H , %
1	РА	83
2	РА-CF	93
3	PEEK-CF	33
4	PP-GF	41
5	POM	11
6	PPS-GF	42

Как видно из полученных данных наибольшую каталитическую активность продемонстрировали картриджи на основе полиамида и его композит: ненаполненный РА обеспечил конверсию 83 %, а РА-CF – 93 %. Это указывает на высокую эффективность иммобилизации Pd на полиамидной матрице при кислотнo-индуцированном осаждении, а также на положительное влияние углеродного наполнителя на распределение или стабилизацию активных центров. Значительно более низкая активность наблюдалась для картриджей из PEEK-CF (33 %), PP-GF (41 %) и PPS-GF (42 %), несмотря на их высокую термо- и химостойкость. Вероятно, поверхность этих материалов менее благоприятна для формирования каталитически активных частиц Pd в условиях методики осаждения 2, что может быть связано с низкой поверхностной энергией, слабой адгезией или быстрой агломерацией палладия. Наименьшую эффективность показал картридж из полиоксиметилена (POM), всего 11 % конверсии. Это резко контрастирует с результатами, полученными по методике осаждения 1, где POM обеспечил 99 % конверсии, что свидетельствует о критической зависимости каталитической активности не только от материала носителя, но и от способа иммобилизации палладия. В условиях кислотнo-индуцированного осаждения POM, очевидно, не способствует образованию или удержанию активных частиц Pd.

В сравнение с методикой осаждения 1, можно сделать вывод, что выбор метода нанесения катализатора оказывает определяющее влияние на конечную каталитическую эффективность. В частности, полиамидные материалы проявляют устойчиво высокую активность при обоих подходах, тогда как поведение POM, PEEK-CF и других полимеров сильно варьируется.

Таким образом, при использовании методики осаждения 2 наиболее перспективными носителями для каталитических 3D-картриджей являются полиамид (РА) и его композит с углеродным волокном (РА-CF). Особое практическое значение имеет способность Pd-картриджа из ненаполненного РА к многократному использованию: его каталитическая активность сохранялась в ходе трёх последовательных циклов реакции трансферного гидрирования без заметного снижения конверсии (Рисунок 32). Это свидетельствует о высокой стабильности иммобилизованного палладия на поверхности РА-матрицы и подтверждает перспективность данного материала для создания многоразовых каталитических систем, получаемых методом 3D-печати.



Рисунок 32. Степень превращения дифенилацетилена при использовании одного и того же Pd-картриджа из полиамида (РА) в трёх последовательных каталитических циклах.

3.4.2 Заключение по разделу

Была подтверждена возможность реализации каталитических 3D-картриджей. Метод FFF позволяет изготавливать функциональные каталитические модули сложной геометрии непосредственно в лабораторных условиях из широкого спектра инженерных и суперконструкционных термопластов, включая РА, РА-CF, PEEK-CF, PP-GF, PPS-GF и POM.

Выбор полимерной матрицы и метод иммобилизации катализатора критически влияют на каталитическую эффективность. При термически инициированном осаждении (методика 1) наивысшую активность продемонстрировал POM (99 % конверсии), несмотря на отсутствие

наполнителя, что указывает на благоприятное взаимодействие его поверхности с частицами Pd. При кислотнo-индуцированном восстановлении (методика 2) лидирующую позицию заняли PA (83 %) и PA-CF (93 %), в то время как активность POM резко упала до 11 %. Это свидетельствует о том, что эффективность каталитической системы определяется не только химической природой полимера, но и способом нанесения активного компонента.

Полиамидные материалы проявили устойчиво высокую каталитическую активность при обоих методах иммобилизации, что делает их наиболее перспективными носителями для создания универсальных каталитических картриджей. Углеродное армирование (PA-CF) дополнительно повышает эффективность за счёт улучшения распределения и стабилизации частиц Pd. Суперконструкционные полимеры (PEEK-CF, PPS-GF) не всегда обеспечивают высокую каталитическую активность, несмотря на превосходные термо- и химические свойства. Их поверхность, вероятно, менее благоприятна для формирования дисперсных и доступных активных центров в условиях исследованных методик осаждения.

Разработанная конструкция картриджа с позиционным фиксатором обеспечивает надёжную и воспроизводимую работу в стандартной лабораторной посуде, включая пробирки с узким горлом, что подтверждает практическую применимость подхода в реальных синтетических условиях.

Каталитические картриджи на основе PA обладают высокой стабильностью и возможностью многократного использования. Продемонстрирована успешная рециклизация одного и того же Pd-картриджа из PA в трёх последовательных циклах без потери активности, что подчёркивает их потенциал для создания экономически эффективных и устойчивых каталитических систем.

Оптимизация параметров осаждения позволяет достичь баланса между функциональностью и каталитической активностью. Показано, что даже при умеренной загрузке Pd (2 мг/мл, ~2,4 мол. %) достигается высокая конверсия (66–73 %), что делает процесс экономически целесообразным.

3.5 SLM технология для производства реакторов из металлов

В условиях, когда требования к термической, химической и механической стойкости лабораторного оборудования выходят за пределы возможностей даже суперконструкционных полимеров, перспективным направлением становится применение аддитивных технологий, позволяющих изготавливать изделия из металлов. Селективное лазерное плавление (Selective Laser Melting, SLM) даёт возможность изготавливать функциональные реакторы из коррозионно-стойких сплавов (таких как нержавеющая сталь марки 316L), обладающих высокой прочностью

и инертностью в агрессивных химических средах, включая щелочи и высокотемпературные органические растворители.

В рамках настоящего раздела представлены результаты разработки и изготовления реакторов методом SLM, а также оценка их герметичности, механической прочности и пригодности для проведения химических реакций при различных условиях. Использование SLM-технологии расширяет возможности лабораторного синтеза, обеспечивая совместимость реакторов с наиболее жёсткими условиями эксплуатации, недоступными для полимерных аналогов.

3.5.1 Оценка химической устойчивости и каталитической активности поверхности SLM-реакторов

На первом этапе исследования были подобраны оптимальные параметры аддитивного производства и изготовлены герметичные SLM-реакторы, геометрически и функционально аналогичные стандартным лабораторным стеклянным пробиркам и совместимые с типовыми лабораторными термоблоками. Такие реакторы могут размещаться непосредственно в гнезда термоблока без необходимости в дополнительных адаптерах.

Для обеспечения герметичного соединения были спроектированы и изготовлены крышки с наружной стандартной резьбой M12, которые вкручиваются внутрь пробирки, имеющей соответствующую внутреннюю резьбу. Такая конструктивная схема выбрана по нескольким причинам. Во-первых, она позволяет избежать необходимости печати крышки увеличенного диаметра, которая размещалась бы сверху на реактор; подобное решение привело бы к неоправданному расходу дорогостоящего металлического порошка и увеличению габаритов изделия. Во-вторых, внутреннее резьбовое соединение обеспечивает более надёжную герметизацию за счёт лучшего прилегания уплотнительного элемента. Для удобства монтажа в основании крышки сделано шестигранное глухое отверстие под стандартный ключ, что позволяет надёжно и контролируемо закручивать крышку в корпус реактора без повреждения резьбы или корпуса (Рисунок 33).



Рисунок 33. (а) SLM-реакторы, размещенные в стандартном химическом лабораторном термоблоке; (б) общий вид SLM-реактора без крышки; (в) крышка реактора на платформе 3D-принтера; (г) SLM-реактор с внутренней резьбой и крышка с внешней резьбой до сборки; (д) крышка после проведения постобработки; (е) собранная конструкция: крышка, полностью вкрученная во внутреннюю полость реактора, обеспечивающая герметичное соединение.

Далее была проведена оценка химической совместимости и каталитической активности внутренней поверхности SLM-изделий с целью определения их пригодности для проведения разнообразных химических реакций. Особое внимание уделялось возможному влиянию материала реактора и особенностей его поверхности, включая остаточную шероховатость,

наличие оксидных слоёв и следов технологических загрязнений, на кинетику и селективность химических превращений.

В качестве реакций были выбраны реакции C–N- и C–C-кросс-сочетания (соответственно, реакции Бухвальда–Хартвига и Сузуки), присоединение по связи S–H, O–H-присоединение с участием карбида кальция, а также синтез гетерогенного катализатора Pd/C (Схема 5).

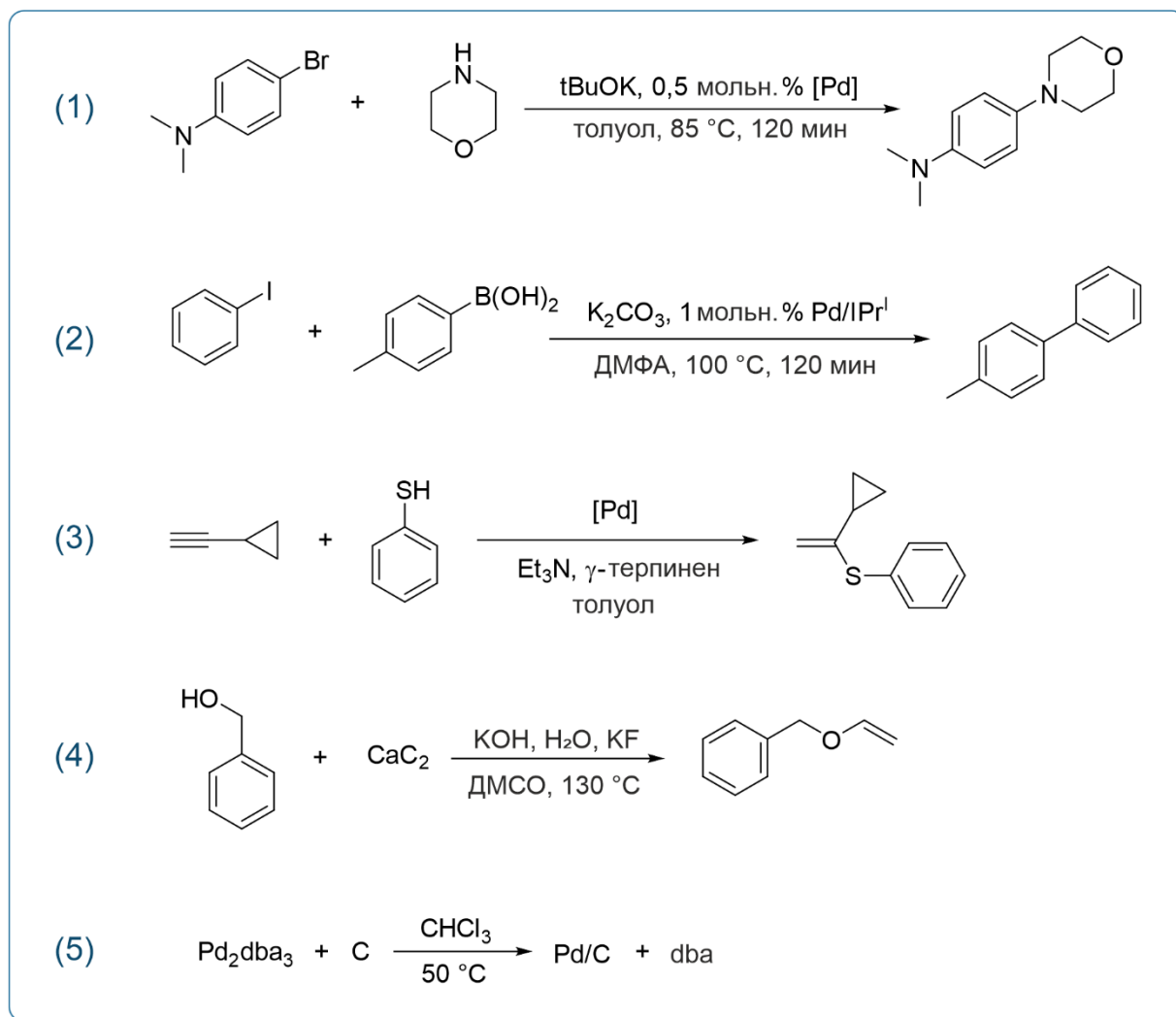


Схема 5. Реакции, использованные для оценки каталитической активности внутренней поверхности SLM-реакторов из нержавеющей стали 316L: (1) реакция Бухвальда–Хартвига (C–N-кросс-сочетание); (2) реакция Сузуки (C–C-кросс-сочетание); (3) реакция присоединения по связи S–H; (4) реакция O–H-присоединения с участием карбида кальция; (5) синтез гетерогенного катализатора Pd/C.

При реализации реакции Бухвальда–Хартвига найдено, что в металлическом SLM-реакторе из нержавеющей стали 316L реакция протекает эффективнее, чем в традиционной стеклянной посуде. Сравнительные данные для стеклянного реактора взяты из работы [181] (Таблица 17, позиции 1-2). Кроме того, в SLM-реакторе наблюдается значительно меньшая степень деградации палладиевого катализатора, в то время как в стеклянной пробирке реакционная смесь

приобретает интенсивную чёрную окраску, характерную для агрегации и восстановления палладия до металлической формы, в металлическом реакторе раствор остаётся светло-жёлтым, что указывает на более высокую стабильность каталитической системы.

В ходе проведения реакции Сузуки установлено, что выход целевого продукта, полученного в SLM-реакторе, сопоставим с литературными данными [182], полученными при проведении аналогичной реакции в стеклянной посуде (Таблица 17, позиции 3-4).

В ходе проведения реакции S–H присоединения (Таблица 17, позиции 5-6) установлено, что выход целевого продукта в SLM-реакторе составляет 99 %, что полностью совпадает с выходом, полученным в стеклянной пробирке. Для оценки кинетики реакции дополнительно проводили промежуточный анализ через 1 ч после начала процесса: по данным ^1H ЯМР выход продукта на этом этапе составил 30 %. С целью оценки адсорбции палладиевого катализатора на стенках реакционных сосудов после завершения основной реакции в оба типа реакторов (стеклянный и SLM-реактор) были внесены свежие порции реагентов без добавления дополнительного катализатора. В случае SLM-реактора выход продукта во второй серии составил 24 %, тогда как в стеклянной пробирке – лишь 5 %. Полученные данные свидетельствуют о более выраженной адсорбции активного каталитического компонента на поверхности металлического реактора из нержавеющей стали 316L по сравнению со стеклом.

В ходе проведения реакции O–H присоединения с участием карбида кальция установлено, что выход целевого продукта в SLM-реакторе сопоставим с таковым в стандартной стеклянной пробирке: по данным ^1H ЯМР выход винилсульфида составил 80 % и 82 %, соответственно.

В синтезе катализатора Pd/C в SLM-реакторе и в стандартной стеклянной пробирке наблюдалось различие в кинетике разложения комплекса палладия: через 50 мин конверсия составила 66 % и 46 % соответственно; через 170 мин – 85 % и 75 %; через 360 мин – 90 % и 84 %; к 1440 мин (24 ч) конверсия достигла 98 % в обоих случаях. Для оценки морфологии полученного катализатора проводили исследование методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Анализ изображений поверхности графита с нанесёнными частицами палладия показал схожую морфологию и распределение наночастиц независимо от типа реактора. Средний размер частиц Pd составил $3,3 \pm 0,8$ нм в синтезе с использованием SLM-реактора и $3,4 \pm 0,7$ нм – в стеклянной пробирке (Рисунок 34). Дополнительно была оценена способность стенки SLM-реактора удерживать каталитически активные остатки палладия. С этой целью после завершения синтеза Pd/C реактор был повторно использован в реакции Сузуки–Мияуры без добавления новой порции катализатора. Конверсия исходного реагента за 1 ч составила 100 %, что свидетельствует о высокой каталитической активности палладия,

адсорбированного на поверхности металлического реактора, и подтверждает его потенциал в качестве функционального носителя для гетерогенных каталитических систем. В то же время данный эффект указывает на необходимость тщательной очистки внутренней поверхности реактора перед последующими синтезами во избежание влияния остаточного катализатора на чистоту экспериментов и воспроизводимость результатов.

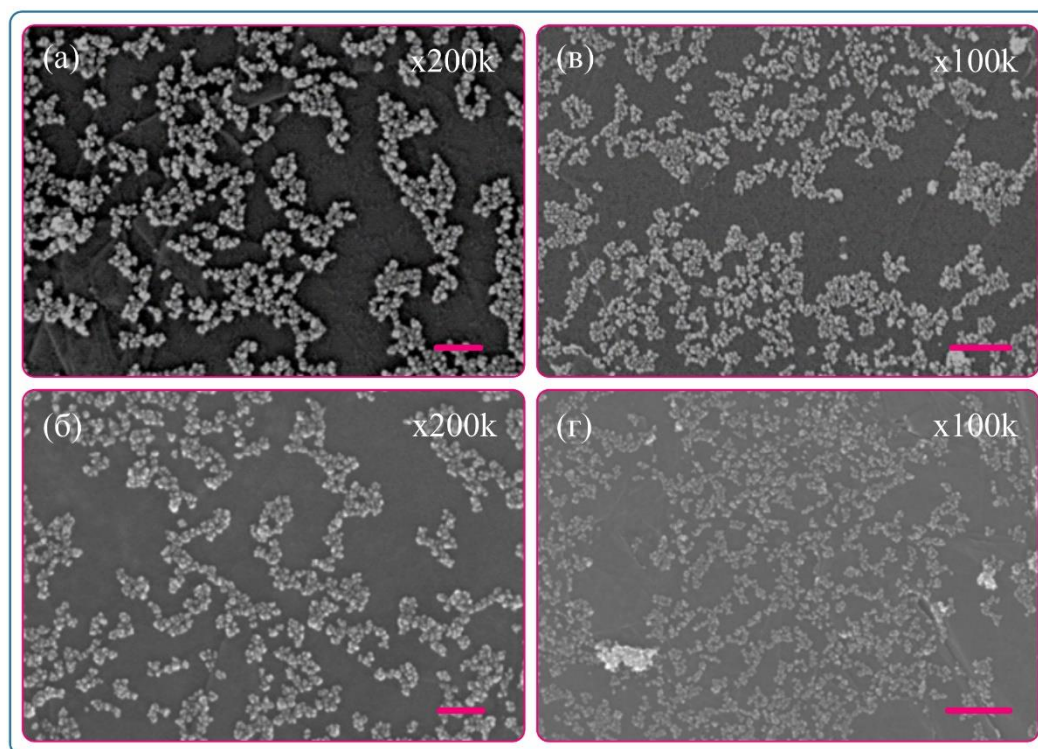


Рисунок 34. РЭМ-изображения поверхности графита с нанесёнными наночастицами палладия после синтеза катализатора Pd/C: (а, в) в стеклянной пробирке; (б, г) в SLM-реакторе из нержавеющей стали 316L. Масштабный отрезок соответствует (а, б) 60 нм; (в, г) 150 нм.

Таблица 17. Сравнительный анализ эффективности проведения реакций в SLM-реакторах.

	Реакция	Материал реактора	Выход продукта или конверсия по ЯМР ^1H , %
1	Реакция Бухвальда–Хартвига	Сталь 316L	87
2		Стекло	74
3	Реакция Сузуки	Сталь 316L	96
4		Стекло	96
5	S-N присоединение	Сталь 316L	99
6		Стекло	99
7	O-N присоединение	Сталь 316L	80
8		Стекло	82
9	Синтез Pd/C	Сталь 316L	98
10		Стекло	98

Проведённые исследования показали, что аддитивно изготовленные реакторы из стали 316L демонстрируют высокую химическую совместимость с широким спектром органических

превращений, включая реакции кросс-сочетания (Сузуки, Бухвальда–Хартвига), присоединения по связям S–H и O–H, а также синтез гетерогенного катализатора Pd/C.

В большинстве случаев выходы продуктов в SLM-реакторах сопоставимы с таковыми в традиционной стеклянной посуде, что подтверждает отсутствие каталитической активности поверхности металлического реактора. При этом в реакции Бухвальда–Хартвига и при синтезе Pd/C наблюдалось ускорение кинетики процесса в металлическом реакторе, а также повышенная стабильность палладиевого катализатора, о чём свидетельствует отсутствие характерного потемнения реакционной смеси в случае реакции Бухвальда–Хартвига.

Особое внимание заслуживает способность поверхности стали 316L эффективно адсорбировать активные палладиевые частицы: повторное использование SLM-реактора в реакции Сузуки без добавления катализатора обеспечило 100 % конверсию за 1 ч. Это указывает на потенциал таких реакторов не только как инертных сосудов, но и как функциональных носителей для гетерогенных каталитических систем. Вместе с тем, выявленная адсорбционная активность подчеркивает необходимость строгого режима очистки реакторов между экспериментами для обеспечения воспроизводимости результатов.

Таким образом, SLM-реакторы из нержавеющей стали 316L могут быть рекомендованы для проведения широкого круга каталитических реакций, сочетая в себе химическую устойчивость, механическую прочность и некоторые полезные каталитические свойства поверхности.

3.5.2 Применение SLM-технологии для изготовления каталитических картриджей, интегрируемых в проточную реакторную систему

В данном разделе представлен подход к аддитивному изготовлению каталитических картриджей из нержавеющей стали 316L с возможностью создания гетерогенных катализаторов, предназначенных для интеграции в проточную реакторную систему.

Был разработан и изготовлен с помощью технологии SLM реактор проточного типа, допускающий эксплуатацию как в проточном, так и в периодическом режимах (Рисунок 35). Конструкция реактора включает два патрубка: через один осуществляется подача реакционной смеси (например, с помощью шприцевого насоса, соединённого шлангом с патрубком), а через второй – отвод продукта реакции, что обеспечивает его функционирование в проточном режиме. Для работы в периодическом режиме оба патрубка герметично закрываются, после чего в корпус реактора загружают реагенты и магнитный перемешивающий элемент, аналогично стандартной практике проведения реакций в закрытых сосудах. Две части корпуса реактора соединяются резьбовым соединением M24, непосредственно сформированным при SLM-печати; характер

этого соединения идентичен резьбовым узлам, ранее апробированным в герметичных пробирках (см. подраздел 3.5.1).

Для данного реактора были спроектированы и изготовлены несколько вариантов трёхмерных структур с увеличенной поверхностью контакта с реакционной массой (Рисунок 36а). На поверхность таких структур возможно нанесение каталитически активных компонентов, например, наночастиц палладия, что позволяет получать гетерогенные каталитические картриджи. Эти структуры плотно размещаются внутри полости проточного реактора, занимая практически весь его внутренний объём, и способствуют интенсификации перемешивания поступающего потока реакционной смеси за счёт формирования турбулентности между цилиндрическими стержнями. Кроме этого, высокая удельная поверхность, на которую может быть иммобилизован катализатор, потенциально увеличивает площадь контакта между твёрдой каталитической фазой и реакционной смесью, что может положительно сказываться на выходе целевого продукта в проточном режиме.

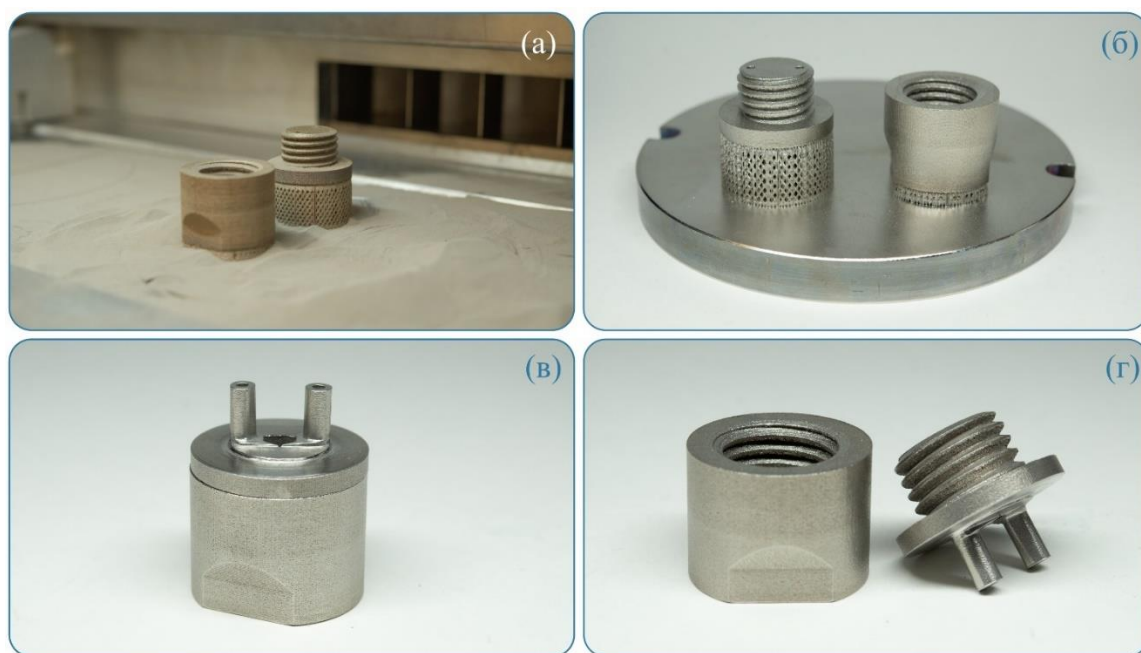


Рисунок 35. SLM-реактор проточного типа, предназначенный для проведения синтетических процессов как в периодическом, так и в проточном режимах, с возможностью размещения внутри корпуса каталитического картриджа: (а) реактор сразу после печати в 3D-принтере; (б) реактор на платформе принтера; (в) реактор после отделения от платформы и постобработки в собранном виде; (г) реактор после отделения от платформы и постобработки в разобранном виде.

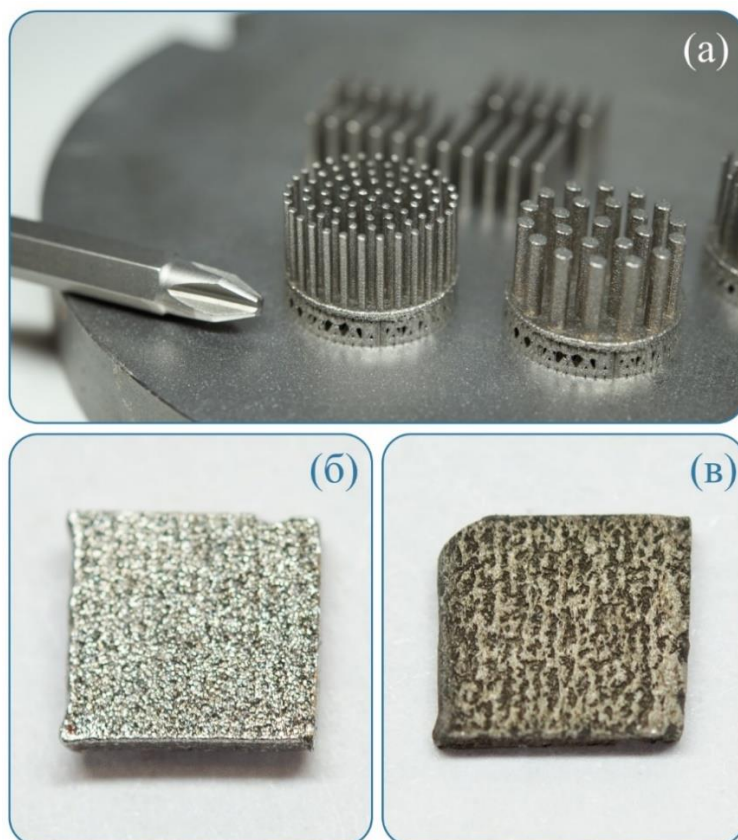


Рисунок 36. (а) Трёхмерные SLM-структуры, изготовленные из нержавеющей стали 316L; (б) упрощённые модельные SLM-образцы ($5 \times 5 \times 1$ мм) из нержавеющей стали, предназначенные для отработки процедуры осаждения наночастиц палладия: (б) до осаждения и (в) после осаждения наночастиц.

Далее был осуществлён переход к отработке процесса получения каталитических картриджей на основе трёхмерных металлических структур, изготовленных аддитивным методом, путём осаждения наночастиц палладия на поверхность стальных подложек. В целях экономии материала и удобства проведения пробных экспериментов с минимальными количествами реагентов для осаждения были напечатаны упрощённые модельные образцы – прямоугольные пластины размером $5 \times 5 \times 1$ мм из нержавеющей стали 316L (Рисунок 36б).

Перед осаждением наночастиц палладия все SLM-образцы из нержавеющей стали 316L подвергали предварительной очистке с целью удаления возможных загрязнений, образовавшихся в ходе аддитивного изготовления. Очистку проводили путём погружения образцов в ацетон с последующей обработкой в ультразвуковой ванне в течение 20 мин при комнатной температуре. После этого образцы извлекали из раствора и высушивали на воздухе до полного удаления следов растворителя.

Осаждение палладия осуществляли по разработанной методике [183] (Рисунок 37): сначала готовили водный раствор, содержащий хлорид палладия(II) и концентрированную соляную

кислоту, в который помещали подготовленный образец. Затем в систему вводили свежеприготовленный 1%-ый водный раствор гипофосфита натрия в качестве восстановителя и проводили процесс осаждения при интенсивном перемешивании в течение 20 мин при 90 °С. По завершении реакции образцы тщательно промывали дистиллированной водой и сушили в термощкафу при 110 °С в течение 10 мин.

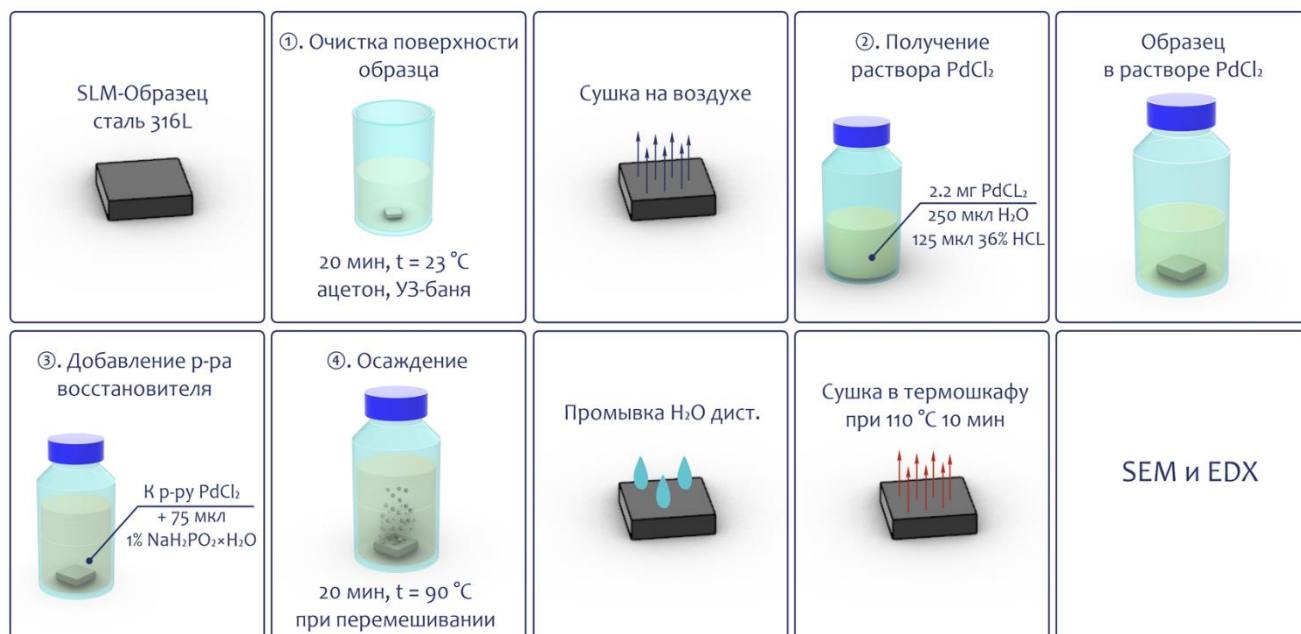


Рисунок 37. Осаждение наночастиц палладия на поверхность SLM-подложки из нержавеющей стали 316L с использованием хлорида палладия(II) в качестве прекурсора активного компонента.

Морфологию поверхности полученных подложек и распределение палладия по поверхности исследовали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) (Рисунок 38). Анализ показал формирование неоднородных по размеру агломератов наночастиц палладия на поверхности стальной подложки.

Для оценки устойчивости полученного каталитического покрытия к вымыванию в органической среде образец подвергали экстракции в ДМФА при комнатной температуре с перемешиванием в течение 20 мин. После извлечения и сушки повторный РЭМ-анализ показал, что основная часть агломератов сохраняется на поверхности, что свидетельствует о достаточной адгезии наночастиц к металлической подложке в отсутствие реакционной нагрузки (Рисунок 39в,г).

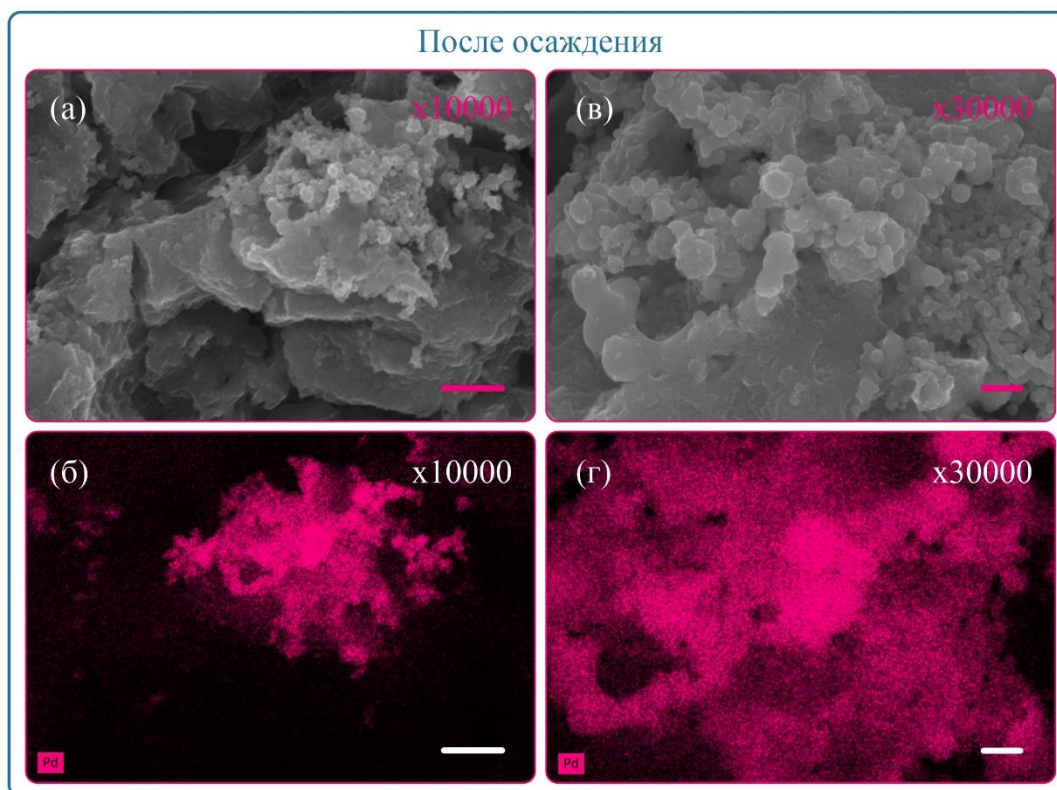


Рисунок 38. Элементное картирование SLM-подложки из нержавеющей стали 316L с осаждёнными наночастицами палладия: (а,б) увеличение $\times 10\,000$; (в,г) увеличение $\times 30\,000$. Масштабный отрезок соответствует (а, б) 1,5 мкм; (в, г) 300 нм.

Далее данный образец был использован в качестве гетерогенного катализатора в реакции трансферного гидрирования дифенилацетилена. Однако конверсия исходного алкина составила 0 %. Анализ поверхности после реакции выявил практически полное отсутствие палладиевых агломератов, что указывает на их вымывание в ходе проведения реакции (Рисунок 39д,е). Полученные результаты позволяют предположить, что осаждённые наночастицы находятся в каталитически неактивной форме. Таким образом, несмотря на успешное формирование палладиевого покрытия, данная методика осаждения требует дальнейшей оптимизации с целью обеспечения как каталитической активности, так и стабильности наночастиц в реакционных условиях.

В связи с недостаточной каталитической активностью и нестабильностью адгезии палладиевых наночастиц, полученных по методике восстановления из PdCl_2 , было решено применить альтернативный подход – термически инициированное разложение комплекса $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ [184]. Данная методика ранее была успешно апробирована для иммобилизации палладия на 3D-напечатанных полимерных каталитических картриджах (раздел 3.4.1 настоящей диссертации) и показала высокую эффективность формирования активных гетерогенных каталитических систем.

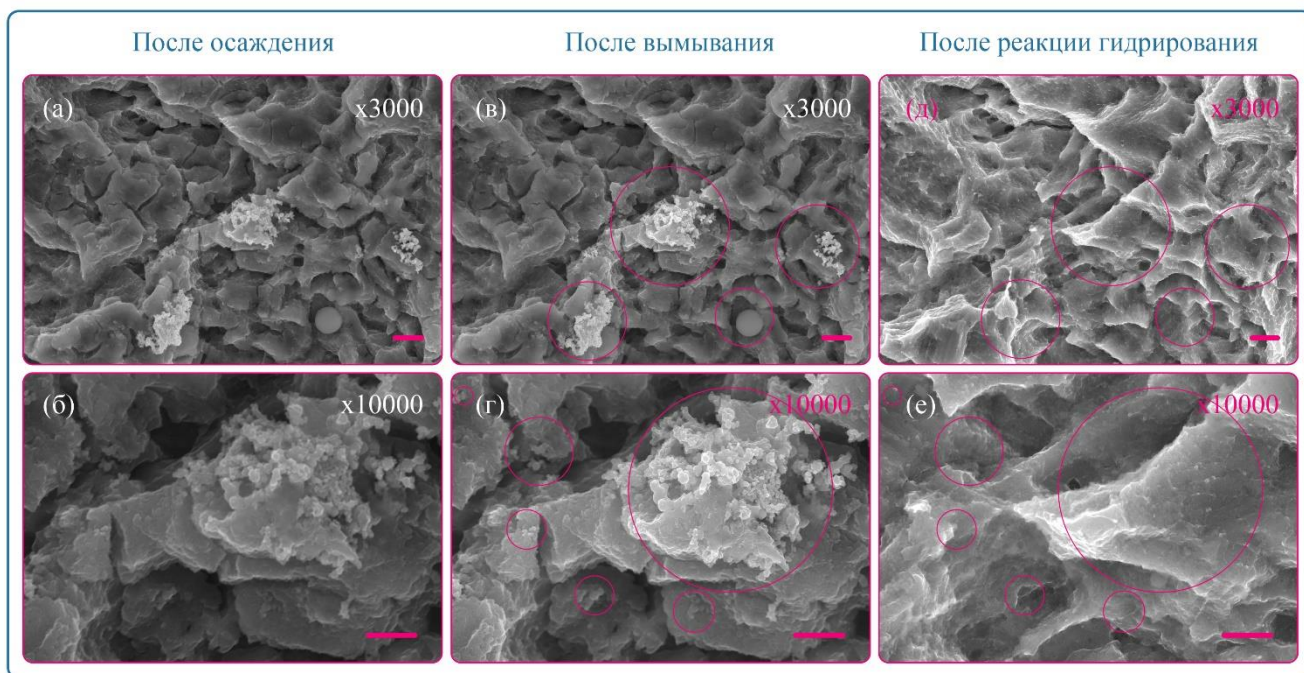


Рисунок 39. Поверхность SLM-подложки из нержавеющей стали 316L с осаждёнными наночастицами палладия по данным растровой электронной микроскопии: (а, б) после осаждения; (в, г) после обработки в ДМФА («вымывания»); (д, е) после проведения реакции трансферного гидрирования. Увеличения: (а, в, д) $\times 3\,000$; (б, г, е) $\times 10\,000$. Масштабный отрезок соответствует (а, в, д) 3 мкм; (б, г, е) 1,5 мкм.

При адаптации этой методики к металлическим SLM-подложкам из нержавеющей стали 316L был дополнительно введён этап предварительной химической активации поверхности. Активацию осуществляли путём травления очищенного образца в 18%-ом водном растворе соляной кислоты при 50 °C в течение 20 мин. Данный этап направлен на удаление пассивирующего оксидного слоя и создание микронеровностей, способствующих улучшению адгезии наночастиц палладия. После травления подложку тщательно промывали ацетоном и высушивали в термошкафу при 120 °C в течение 20 мин.

Далее активированную подложку погружали в свежеприготовленный раствор, содержащий 4 мл хлороформа и 0,4 мг $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$. Исходный раствор имел характерный тёмно-красный цвет, обусловленный присутствием комплекса $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$. Процесс осаждения проводили при интенсивном перемешивании и температуре 50 °C до полного обесцвечивания раствора, что свидетельствовало о разложении прекурсора и восстановлении палладия до металлической формы. В ходе реакции на поверхности подложки наблюдались чёрные вкрапления, соответствующие образованию частиц $\text{Pd}(0)$. По завершении процесса образец извлекали из раствора, промывали ацетоном для удаления органических остатков и сушили в термошкафу при

120 °С в течение 10 мин (Рисунок 40). Полученная таким образом каталитическая система была предназначена для последующей оценки её активности и стабильности в химических реакциях.

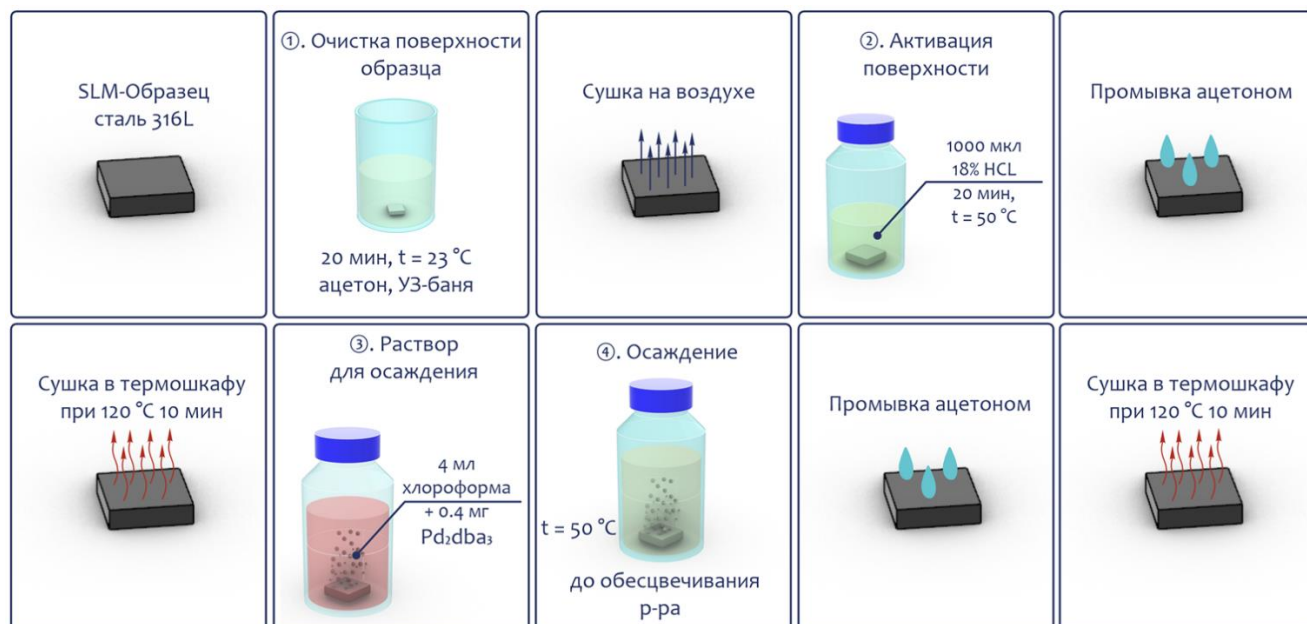


Рисунок 40. Осаждение наночастиц палладия на поверхность SLM-подложки из нержавеющей стали 316L с использованием $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ в качестве прекурсора активного компонента.

Для оценки каталитической активности полученного SLM-картриджа были выбраны две реакции: реакция Сузуки–Мияуры (C–C-кросс-сочетание) и реакция трансферного гидрирования дифенилацетилена (Схема 6).

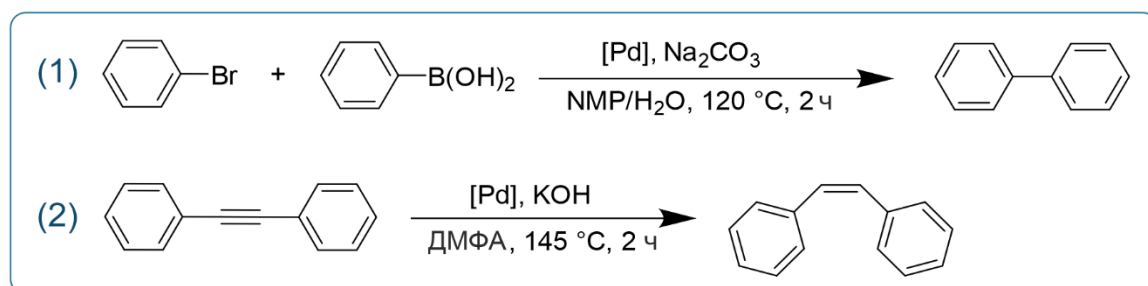


Схема 6. Реакции для изучения каталитической активности SLM-подложек: (1) реакция Сузуки–Мияуры; (2) реакция трансферного гидрирования дифенилацетилена.

В ходе проведения реакций установлено, что каталитическая подложка, полученная методом термического разложения $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ на поверхности SLM-изделия из стали 316L, не проявляет заметной каталитической активности. Так, в реакции Сузуки–Мияуры конверсия бромбензола в присутствии данной подложки составила 0 %. Аналогичная картина наблюдалась и в реакции трансферного гидрирования дифенилацетилена: применение SLM-подложки не привело к

превращению алкина (конверсия 0 %). Полученные данные свидетельствуют о том, что наночастицы палладия, сформированные на поверхности металлической подложки данным способом, находятся в каталитически неактивном состоянии, вероятно, вследствие быстрого вымывания активного компонента в ходе реакции с поверхности стали.

В ходе дальнейшей оптимизации методики получения каталитической подложки в состав реакционной смеси на этапе приготовления раствора для осаждения был введён активированный уголь (Рисунок 41). Предварительно была проведена оценка каталитической активности самого активированного угля в реакции Сузуки–Мияуры (Таблица 18, позиция 1). Установлено, что в отсутствие палладия активированный уголь не проявляет каталитической активности: конверсия бромбензола составила 0 %. Это подтверждает, что наблюдаемая активность в последующих экспериментах обусловлена исключительно присутствием палладиевых наночастиц, а не свойствами самого носителя. Данная модификация была направлена на создание композитной каталитической системы, в которой активированный уголь выступает в роли дополнительного носителя, способного эффективно удерживать наночастицы палладия и, тем самым, повысить как каталитическую активность, так и стабильность получаемого материала в ходе реакций.

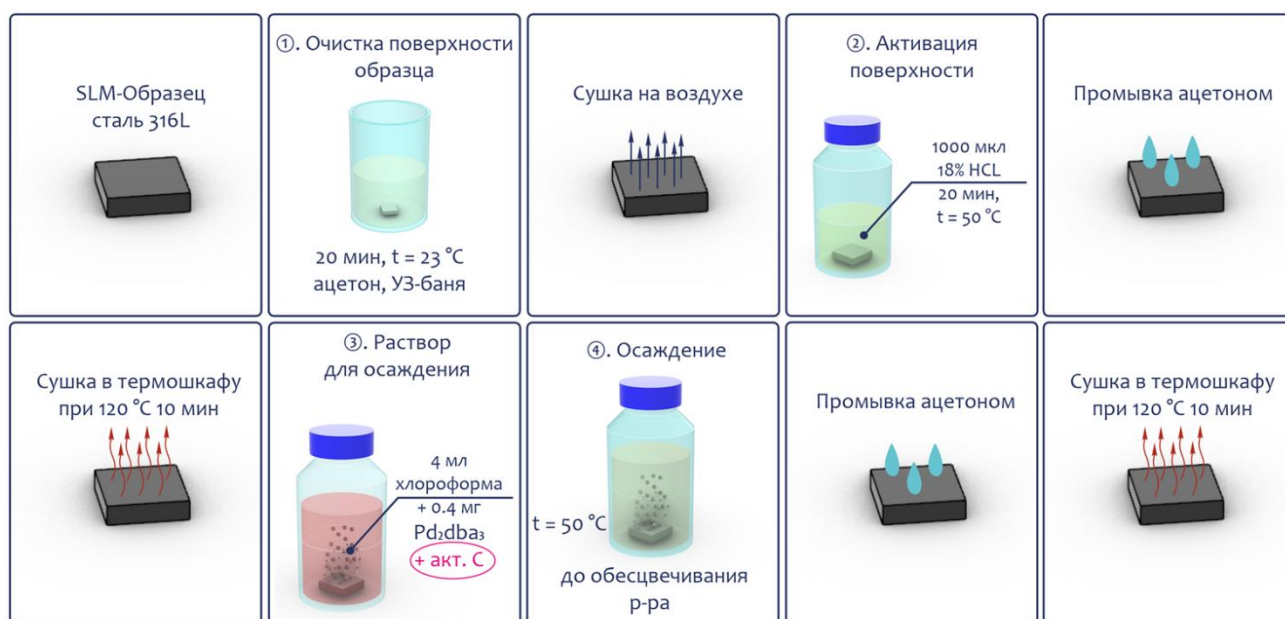


Рисунок 41. Осаждение наночастиц палладия на поверхность SLM-подложки из нержавеющей стали 316L с использованием $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ в качестве прекурсора и добавлением активированного угля в раствор для осаждения.

Далее для оценки эффективности осаждения наночастиц палладия из раствора после завершения процесса иммобилизации была проведена реакция Сузуки–Мияуры с использованием полученной каталитической стальной подложки. Конверсия бромбензола в этом случае составила 6 %, что указывает на ограниченную, но всё же присутствующую каталитическую активность поверхности металлической подложки.

Параллельно из остаточного раствора после осаждения был выделен активированный уголь, и при его применении в той же реакции конверсия бромбензола достигла 73 % (Рисунок 42, Таблица 18, позиции 2 и 3). Это свидетельствует о том, что в условиях данной методики основная часть палладия осаждается преимущественно на активированный уголь, а не на стальную подложку.

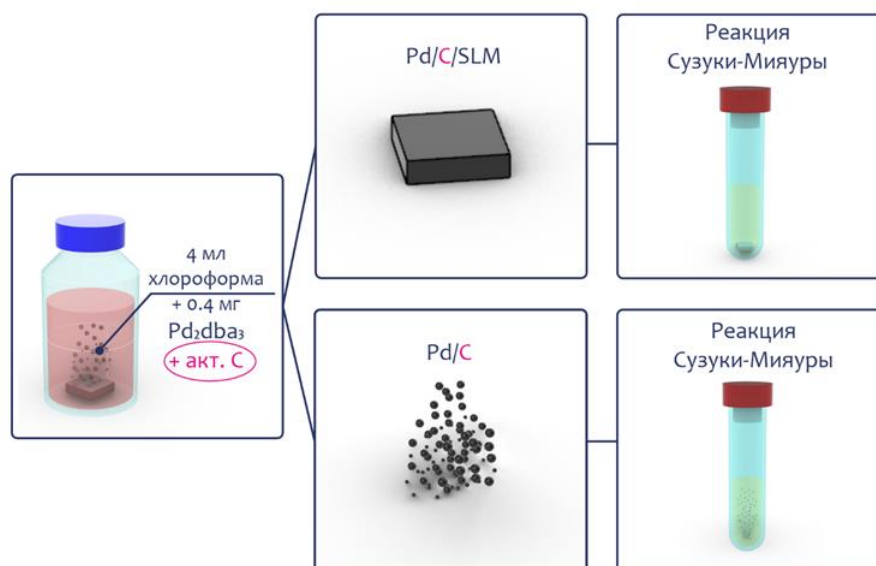


Рисунок 42. Разделение компонентов после осаждения палладия: (а) извлечение SLM-подложки из реакционной смеси; (б) выделение активированного угля, содержащего наночастицы палладия.

Таблица 18. Результаты проведения химических реакций с использованием каталитических SLM-подложек в качестве катализатора при различных способах модификации поверхности: с добавлением активированного угля в раствор для осаждения и с предварительным нанесением углеродного слоя методом магнетронного распыления.

	Форма катализатора	Реакция	Время, ч	Температура, °C	Конверсия ¹ Н ЯМР, %
1	акт. С	1	2	120	0
2	Pd/C/SLM-подложка	1	2	120	6
3	Pd/C	1	2	120	73
4	Pd/C _{magn.} /SLM-подложка	1	2	120	11
5	Pd/C _{magn}	1	2	120	67

В ходе дальнейшей оптимизации методики вместо внесения активированного угля непосредственно в раствор для осаждения был реализован альтернативный подход: на поверхность SLM-подложки из нержавеющей стали 316L предварительно наносили тонкий слой углерода толщиной 30 нм методом магнетронного распыления, после чего подложку помещали в раствор для осаждения палладия на основе Pd₂(dba)₃ (Рисунок 43).

В реакции Сузуки–Мияуры с использованием такой модифицированной подложки конверсия бромбензола составила 11 %, в то время как при применении выделенного из раствора Pd/C – 67 % (Таблица 18, позиции 4 и 5). Увеличение каталитической активности по сравнению с предыдущей серией экспериментов (6 % → 11 %) свидетельствует о том, что нанесённый методом магнетронного распыления углеродный слой обеспечивает более надёжную и равномерную основу для иммобилизации палладиевых наночастиц по сравнению с механически введённым активированным углём, который, как показали ранее, преимущественно остаётся в объёме раствора.

Полученный результат открывает перспективы для дальнейшей оптимизации методики осаждения за счёт улучшения адгезии углеродного носителя к металлической поверхности. В частности, представляется целесообразным исследовать термическую обработку углерод-модифицированной подложки в печи с целью формирования более прочного соединения между сталью, углеродным слоем и палладием. Важно отметить, что нержавеющая сталь 316L, в отличие от полимерных материалов, обладает высокой термостойкостью и химической стабильностью, что позволяет проводить такие высокотемпературные стадии обработки без разрушения конструкции, делая металлические SLM-подложки перспективной платформой для создания термически устойчивых гетерогенных каталитических систем.

В ходе работы была опробована методика нанесения палладиевых нано- и микроструктур на металлические подложки, изготовленные методом селективного лазерного плавления (SLM). Обнаружение даже слабой каталитической активности у таких SLM-подложек представляет собой обнадеживающий результат: он указывает на принципиальную возможность иммобилизации палладиевых наночастиц непосредственно на поверхности аддитивно изготовленных изделий из нержавеющей стали 316L. При этом металлическая основа обладает рядом потенциальных преимуществ по сравнению с традиционными носителями, среди них высокая механическая прочность, термостабильность, химическая инертность в агрессивных средах и возможность многократного использования без деградации структуры. Кроме того, в отличие от порошковых катализаторов (например, Pd/C), монолитные SLM-подложки легко интегрируются в проточные реакторы, позволяют избежать сложностей, связанных с фильтрацией и потерей активного компонента, и создают предпосылки для разработки полностью аддитивно изготавливаемых каталитических модулей. Таким образом, продемонстрирована принципиальная реализуемость подхода к созданию палладийсодержащих каталитических систем на основе аддитивно напечатанных металлических структур, изготовленных методом SLM.



Рисунок 43. Осаждение наночастиц палладия на поверхность SLM-подложки из нержавеющей стали 316L: нанесение углеродного слоя толщиной 30 нм методом магнетронного распыления и последующая иммобилизация палладия путём термического разложения прекурсора $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ в хлороформе.

3.5.3. Заключение по разделу

Проведённые исследования подтвердили высокую перспективность применения технологии селективного лазерного плавления (SLM) для создания лабораторных реакторов и каталитических систем из нержавеющей стали 316L. SLM-реакторы продемонстрировали отличную химическую устойчивость, термостабильность и механическую прочность в условиях, недоступных для полимерных аналогов, включая работу при повышенных температурах и в агрессивных средах. Было показано, что внутренняя поверхность металлических реакторов инертна в широком спектре органических превращений, а в ряде случаев (реакции Бухвальда–Хартвига, синтез Pd/C) даже способствует ускорению кинетики и повышению стабильности палладиевого катализатора. Особое значение имеет возможность использования SLM-реакторов не только как инертных сосудов, но и как функциональных носителей гетерогенных катализаторов. Несмотря на первоначальные трудности с иммобилизацией каталитически активных наночастиц на металлической подложке, последовательная оптимизация методик осаждения, включая предварительную активацию поверхности, использование углеродных носителей и магнетронное напыление, позволила показать возможность достижения каталитической активности и создания полностью аддитивно изготовленных, монолитных каталитических модулей, совместимых с проточными реакторными системами. Таким образом, технология селективного лазерного плавления (SLM) может рассматриваться как перспективный подход к созданию нового поколения химических реакторов, обладающих высокой эксплуатационной надёжностью, конструктивной гибкостью и возможностью встраивания каталитических функций непосредственно в их конструкцию.

4. Экспериментальная часть

4.1 Экспериментальная часть к разделу 3.1

4.1.1 3D-печать тестовых образцов

Все пластиковые тестовые образцы были изготовлены методом FFF с использованием настольного 3D-принтера Picaso Designer X-Pro. G-код генерировался программным обеспечением Polygon X. Испытания на прочность при растяжении проводились в соответствии со стандартом ASTM D638-14.

Печать образцов из всех материалов осуществлялась на принтерах без нагреваемой камеры. Поскольку изготавливаемые детали имели небольшие габариты, печать во всех случаях успешно выполнялась в открытой камере, в том числе и из инженерных пластиков, таких как полиамид и поликарбонат. Температуры экструзии указаны в Приложении 1 (Таблица 1). Охлаждение деталей применялось только при печати PLA+ (10 % мощности вентилятора) и PP (40 %). Хотя охлаждение при печати полипропилена, как правило, не рекомендуется, в ходе оптимизации параметров печати было установлено, что его использование улучшает качество деталей из PP.

Во всех случаях печать осуществлялась с использованием стального сопла диаметром 0,5 мм, при 100 % плотности внутреннего заполнения образцов и расстоянии ретракции 1 мм. При формировании G-кода для образцов, предназначенных для различных типов испытаний, высота слоя составляла 0,35 мм, а количество периметров равно 3. Образцы, предназначенные для определения механических характеристик, изготавливались с 2 периметрами при угле ориентации заполнения $\alpha = 45^\circ$ относительно направления приложенной нагрузки и с 20 периметрами при $\alpha = 90^\circ$ (в этом случае образец состоял исключительно из периметров). Образцы для испытаний на герметичность печатались при различных значениях коэффициента экструзии (k) и ширины экструзии (w). Образцы для всех остальных испытаний изготавливались при следующих параметрах: коэффициент экструзии (k): 1,00 (PLA+), 1,00 (TPU), 0,85 (PP), 1,00 (PA), 1,00 (PP-GF30), 0,98 (PC+), 1,01 (PA6-CF); ширина экструзии (w): 0,65 мм для всех перечисленных материалов. Для улучшения адгезии к печатной платформе при печати образцов из полиамида (PA) использовался брим шириной 10 мм.

При печати из PLA+, TPU, PA6-CF и PA для улучшения адгезии детали к поверхности печатной платформы использовался специальный адгезивный состав. В случае поликарбоната (PC+) адгезия материала к стеклянной поверхности платформы достаточно высока, поэтому печатная поверхность принтера была предварительно покрыта бумажной клейкой лентой, чтобы облегчить последующее отделение готовой детали. При печати полипропилена (PP и PP-GF) применялась стандартная полипропиленовая лента, поскольку адгезия полипропилена к стеклу

крайне низка. Более подробная информация о параметрах печати приведена в Приложении 1 (Таблица 1).

4.1.2 Испытания на химическую устойчивость

Устойчивость всех FFF-образцов была исследована в среде нескольких распространённых органических растворителей: этаноле, ДМСО, толуоле, этилацетате, ДМФА и дихлорметане. Кроме того, согласно стандарту ASTM D543, была оценена устойчивость образцов в растворах серной кислоты и гидроксида натрия. Для испытаний в кислой среде использовались растворы серной кислоты концентрациями 98 %, 30 % и 3 %, а в щелочной – растворы гидроксида натрия концентрациями 50 %, 10 % и 1 %. Цилиндрические образцы помещали в стеклянные боксы, а на верхнюю поверхность каждого образца устанавливали индикаторную нагрузку в виде шарика. При испытаниях в органических растворителях применялись металлические шарики, тогда как в экспериментах с кислотами и щелочами использовались стеклянные шарики (во избежание коррозии металла). Продолжительность каждого эксперимента составляла 24 часа. В течение первых двух часов проводилась интервальная съёмка (см. раздел 4.1.6) для анализа динамики разрушения образцов. Количественная оценка устойчивости образцов в органических растворителях осуществлялась с помощью обработки полученных фотографий.

4.1.3 Механические испытания

Испытания на прочность проводились с использованием универсальной испытательной машины Tinius Olsen 25ST. В ходе испытаний применялись самозажимные клиновые захваты с ручной фиксацией и тензодатчик с максимальной измеряемой нагрузкой 25 кН. Точность тензодатчика при измерении растягивающей нагрузки составляет 0,5 % в диапазоне от 50 Н до 25 кН. Испытания выполнялись при скорости перемещения траверсы 20 мм/мин. Завершение каждого испытания фиксировалось автоматически: тест для каждого образца прекращался в момент, когда нагрузка снижалась на 90 % от максимального значения. Управление испытаниями и обработка полученных результатов осуществлялись с помощью программного пакета Horizon.

4.1.4 Трансферное гидрирование дифенилацетилена в реакторе периодического действия

Трансферное гидрирование дифенилацетилена проводилась в следующих условиях: 0,20 ммоль алкина (35,65 мг), 0,25 ммоль муравьиной кислоты (11 мкл), 0,02 ммоль карбоната калия (2,8 мг), 5 мол. % палладия, 1000 мкл 1,4-диоксана, время реакции – 3 ч. В качестве катализатора был выбран хлорид палладия (II). В ходе эксперимента реагенты и растворитель помещали в FFF-реактор в токе аргона. Затем соединение реактора с крышкой герметизировали. Реактор фиксировали на штативе и помещали в масляную баню, предварительно нагретую до температуры проведения реакции. Для определения степени превращения после завершения

реакции регистрировали спектры ядерного магнитного резонанса (^1H ЯМР) реакционной смеси на спектрометре Bruker Fourier 300 HD.

4.1.5 Трансферное гидрирование дифенилацетилена в проточном реакторе

Для проведения реакции трансферного гидрирования в проточном режиме был использован полиамид PA6-CF в качестве материала реактора. Модули реактора соединялись между собой силиконовыми трубками с наружным диаметром 6,0 мм и внутренним диаметром канала 2,0 мм. В каждый реакционный канал помещались стеклянные капилляры с наружным диаметром 1,8 мм и внутренним диаметром 1,0 мм. Один из капилляров, выполнявший функцию каталитического картриджа, заполнялся смесью катализатора с карбонатом калия, а для удержания каталитической массы внутри капилляра в его канал вставляли фильтр. Для обеспечения герметичности место соединения капилляра с силиконовой трубкой обматывали фторопластовой (PTFE) уплотнительной лентой, а затем дополнительно герметизировали термостойким силиконовым герметиком. Соединение капилляра с полимерным модулем уплотняли расплавом того же PA6-CF: отрезок филамента этого материала расплавляли термофеном при температуре 400 °C и равномерно распределяли в зоне стыка. После сборки двух модулей система помещалась в металлический термоблок, предварительно нагретый до 95 °C. Для улучшения теплопередачи зазор между стенкой реактора и стенкой термоблока заполняли алюминиевой фольгой. Перед началом синтеза температуру внутри реактора контролировали с помощью термопары.

Для проведения реакции трансферного гидрирования дифенилацетилена в проточном режиме заранее готовили реакционную смесь: к 178,25 мг алкина, помещённого в сосуд, добавляли 5000 мкл 1,4-диоксана и 110 мкл муравьиной кислоты (HCO_2H), тщательно перемешивали и накрывали сосуд крышкой. В качестве катализатора в данном случае использовали палладий на угле (Pd/C , 10 %). Катализатор и карбонат калия (K_2CO_3) смешивали в соотношении 4:1 (4 части катализатора на 1 часть карбоната). Полученной смесью заполняли стеклянный капилляр. Масса загруженной в капилляр смеси составляла приблизительно 17 мг, а длина заполненного участка капилляра – 15 мм.

Для подачи реакционной смеси в модульную реакторную систему использовался шприцевой насос Cole-Parmer (Vernon Hills, Illinois 60061). Заранее приготовленную смесь, содержащую алкин, муравьиную кислоту и растворитель, набирали в шприц с внутренним диаметром 16,0 мм, который затем соединяли силиконовой трубкой с модульной системой. Скорость подачи реакционной смеси составляла 12 мл/ч. Время контакта реакционной смеси с каталитической массой в каждом из капилляров реактора составляло приблизительно 2 минуты. На выходе из модульной системы реакционную смесь собирали в приёмную колбу. Для определения степени превращения регистрировали спектры ядерного магнитного резонанса (^1H ЯМР) на спектрометре Bruker Fourier 300 HD.

4.1.6 Интервальная съёмка

Интервальная съёмка проводилась с использованием цифрового зеркального фотоаппарата Nikon D610 и объектива Nikkor AF-S 35 мм f/1.8G ED. Общая продолжительность съёмки при исследовании химической стойкости составляла 2 часа с интервалом между кадрами 10 секунд.

4.2 Экспериментальная часть к разделу 3.2

4.2.1 3D-печать образцов

Поскольку большинство выбранных термопластов обладают высокой гигроскопичностью, перед печатью проводили их сушку в соответствии с условиями, указанными в Таблице 19. Данная процедура является обязательной, так как остаточная влага в полимере негативно влияет на качество печати и, в частности, на герметичность получаемых изделий.

Таблица 19. Режимы высушивания материалов перед печатью FFF-изделий.

Материал	Температура сушки, °C	Время сушки, часы
PEEK	120	> 4
PEEK-CF13	120	> 4
PP-GF30	60	3-6
PP-CF1	60	3-6
PPS-GF40	70	1-2
PA-CF20	80-90	4-7
PA6-CF15	80-90	4-7

Все испытываемые образцы были изготовлены методом FFF (Fused Filament Fabrication) с использованием настольных 3D-принтеров Picaso Designer X-Pro и Picaso Designer X, а также FFF-принтера компании F2 Innovations. Подготовка цифровых моделей к печати, включая генерацию G-кода, осуществлялась с применением специализированного программного обеспечения для слайсинга с последующей оптимизацией технологических параметров. Изготовление образцов, предназначенных для оценки механических свойств, и их последующие испытания на растяжение выполнены в соответствии с требованиями стандарта ASTM D638–14. Параметры 3D-печати, применённые при изготовлении образцов для механических испытаний, оценки химической стойкости, а также герметичных FFF-образцов, эксплуатируемых при избыточном внутреннем давлении и в условиях вакуума, вместе с фотографиями готовых изделий приведены в Приложении 3 (Таблицы 1–4, Рисунки 1,2,4).

4.2.2 Определение химической устойчивости FFF-образцов в среде органических растворителей при повышенной температуре

В эксперименте по оценке устойчивости образцов в высококипящих растворителях испытываемые образцы помещали в стеклянные бюксы, на каждый образец устанавливали индикаторную нагрузку в виде металлического шарика, после чего заливали растворителем (ДМФА или ДМСО)

и размещали на нагревательной плитке. Нагрев осуществляли до 120 °С в случае ДМФА (умеренное нагревание) и до 150 °С при использовании ДМСО (интенсивное нагревание). Температуру внутри системы контролировали с помощью термопары, подключённой к мультиметру, что обеспечивало достоверность поддерживаемой температуры. Эксперимент считали завершённым либо в момент полной деформации образца, о чём свидетельствовало падение металлического шарика на дно бюкса, либо после выдержки в течение 2 часов для более термо- и химически устойчивых материалов, не претерпевших разрушения за это время.

4.2.3 Механические испытания

Испытания на прочность FFF-изделий проводились на универсальной испытательной машине Tinius Olsen 25ST. В ходе экспериментов использовались самозажимные клиновые захваты с ручной фиксацией и тензодатчик с максимальной измеряемой нагрузкой 25 кН. Точность измерения нагрузки составляла 0,5 % в диапазоне от 50 Н до 25 кН. Скорость перемещения траверсы составляла 20 мм/мин для большинства материалов; для образцов из ненаполненного полипропилена (PP+) применяли повышенную скорость – 40 мм/мин, что было обусловлено их высокой эластичностью и удлинением при растяжении. Каждое испытание автоматически завершалось в момент снижения нагрузки на 90 % от максимального значения. Управление процессом испытаний, а также сбор и обработка выходных механических характеристик (напряжение, деформация, модуль упругости и др.) осуществлялись с помощью программного пакета Horizon.

4.2.4 Эксперименты с использованием МСВР-ИЭР

Масс-спектры высокого разрешения получали на приборах Bruker maXis Q-TOF и microTOF (Bruker Daltonik GmbH, Бремен, Германия), оснащённых источником ионизации методом электрораспыления (ИЭР). Измерения проводили в режиме положительной ионизации (+) при напряжении на капилляре +3000 В в диапазоне масс к заряду m/z 50–1500. Внешняя калибровка масс-спектрометров выполнялась с использованием стандартного калибровочного раствора низкой концентрации (Agilent Technologies). В качестве газа для небулайзера применяли азот при давлении 0,4 бар, а осушающий газ (азот) подавали с расходом 4,0 л/мин при температуре 180 °С. Подача пробы осуществлялась методом непрерывной перфузии реакционной смеси. Все спектры регистрировались с частотой 1 Гц и обрабатывались с помощью программного обеспечения Bruker Data Analysis 4.0.

4.2.5 Проведение реакции трансферного гидрирование в реакторе, изготовленном из PEEK

Реакцию трансферного гидрирования дифенилацетилена проводили в PEEK-реакторе следующим образом: в реактор загружали 0,1 ммоль дифенилацетилена (17,8 мг), 0,15 ммоль КОН

(8,4 мг) и 2 мол. % катализатора [Pd–IMesCl], добавляли 2 мл ДМФА, продували систему аргоном и герметизировали с использованием ФУМ-ленты. Реактор помещали в масляную баню, предварительно нагретую до 145 °С, и выдерживали в течение 2 ч. Ход реакции контролировали методом ^1H ЯМР-спектроскопии на спектрометре Bruker Fourier 300 HD.

4.3 Экспериментальная часть к разделу 3.3

4.3.1 Общая информация

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance 400 (^1H 400 МГц; ^{13}C 100 МГц). Химические сдвиги (δ) приведены в м.д. (ppm) относительно сигналов остаточных протонов дейтерированных растворителей, использованных в качестве внутренних стандартов: CDCl_3 (^1H , $\delta = 7,26$ м.д.; ^{13}C , $\delta = 77,00$ м.д.) и DMSO-d_6 (^1H , $\delta = 2,50$ м.д.). Анализ реакционных смесей проводили на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS QP-2010 SE с колонкой Rtx-5MS (30 м $\times$ 0,32 мм $\times$ 0,25 мкм) в диапазоне масс $m/z = 1,5\text{--}1000$; скорость потока газа-носителя – 4 мл/мин. Масс-спектры высокого разрешения измеряли на спектрометре microTOF 10223 с использованием ионизации методом электрораспыления (ESI). Колоночная хроматография осуществлялась на силикагеле Merck 60 (фракция 60–200 меш), предварительно нейтрализованном триэтиламин. Для тонкослойной хроматографии использовали пластины Merck Silica gel 60 UV-254; визуализацию пятен проводили с помощью 5 % раствора KMnO_4 .

4.3.2 Винилирование S-, O- и N-нуклеофилов

В реактор последовательно вносили 1 ммоль субстрата, рассчитанные количества KOH, KF, CaC_2 и 2 мл ДМСО, после чего добавляли расчётный объём воды. Реактор немедленно герметизировали крышкой, предварительно уплотнив соединение силиконовой прокладкой, и перемешивали реакционную смесь при нагреве в течение 4–5 ч. По завершении реакции реактор охлаждали до комнатной температуры, реакционную смесь экстрагировали гексаном, органические экстракты промывали насыщенным раствором NaCl и сушили над безводным Na_2SO_4 .

Винилирование аминов: после завершения первой стадии реактор открывали, добавляли новую порцию карбида кальция и воды в тех же количествах, что и на первой стадии, и повторяли реакцию в течение того же времени.

4.3.3 Синтез 4-метил(хлор)фенил-1,2,3-триазолов

В первую камеру реактора помещали 1 ммоль азиды (ToIN_3 или 4-ClPhN_3), 20 мол.% аскорбата натрия, 20 мол.% CuI, 74 мкл Et_3N и 2 мл смеси $\text{MeCN:H}_2\text{O}$ (2:1 по объёму). Во вторую камеру добавляли 5 ммоль CaC_2 (для реакторов из PETG) или 6 ммоль CaC_2 (для реакторов из PA-CF и PP-GF30), 2 мл CHCl_3 или гексана и 150 мкл H_2O . Реактор быстро герметизировали крышкой и

выдерживали при комнатной температуре с перемешиванием в течение 24–36 ч. По окончании реакции смесь экстрагировали этилацетатом (EtOAc), промывали насыщенным раствором NaCl, сушили над Na₂SO₄. Выход триазола и степень превращения азиды определяли по данным ¹H ЯМР.

4.3.4 Синтез мезитил-1,2,3-триазола

В одну камеру реактора вносили 0,5 ммоль MesN₃, 10 мол.% CuI, 28 мкл Et₃N и 2 мл ДМСО. Во вторую камеру добавляли 4 ммоль CaC₂, 2 мл ДМСО и 150 мкл H₂O. Реактор немедленно герметизировали и помещали в силиконовую баню, предварительно нагретую до 90 °С (для поддержания температуры реакционной смеси внутри реактора на уровне 60 °С). Двухстадийный синтез проводили в течение 7 ч. По завершении реакции смесь охлаждали до комнатной температуры, экстрагировали этилацетатом, промывали насыщенным раствором NaCl, сушили над Na₂SO₄ и удаляли растворитель под пониженным давлением.

4.4 Экспериментальная часть к разделу 3.4

4.4.1 FFF-печать подложек для изготовления каталитических картриджей

Все образцы были изготовлены с применением настольного 3D-принтера Picaso Designer X-Pro и FFF-принтера компании F2 Innovations. Параметры 3D-печати трёхмерных структур, полученных из исследуемых материалов, приведены в Таблице 20.

Таблица 20. Параметры печати трёхмерных структур для осаждения активного палладия.

	PA	PA-CF	PEEK-CF	PP-GF	POM	PPS-GF
Производитель	eSUN	eSUN	Rec	Filamentano	FL-33	Filamentano
Цвет	прозрачный	черный	серый	черный	белый	черный
Диаметр сопла, мм	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5
Ширина экструзии, мм	0.6	0.6	0.48	0.6	0.6	0.6
Высота слоя, мм	0.25	0.25	0.13	0.25	0.25	0.25
Коэффициент подачи	0.7	0.7	0.95	0.95	0.7	0.95
Скорость печати, мм/сек	30	30	40	30	30	30
Температура экструдера, °С	250	250	445	245	190	330
Температура стола, °С	100	100	150	100	100	110
Интенсивность охлаждения, %	40	40	100	40	20	0

4.4.2 Термически инициированная иммобилизация палладия на полимерный носитель

Иммобилизацию каталитически активного палладия(0) на поверхности полимерных картриджей осуществляли путём термически индуцированного разложения комплекса Pd₂(dba)₃·CHCl₃ в хлороформе. Раствор предшественника катализатора с концентрацией 2 мг/мл объёмом 2,5 мл помещали в реакционную ёмкость вместе с полимерным 3D-печатным образцом.

Процесс проводили при температуре 50 °С при интенсивном перемешивании (1000 об/мин) в течение 24–48 ч.

Постепенное обесцвечивание раствора от насыщенного тёмно-фиолетового до бесцветного служило визуальным индикатором разложения комплекса и осаждения палладия(0) на поверхности полимерного носителя. Полное обесцвечивание, свидетельствующее о завершении процесса иммобилизации, достигалось, как правило, в течение 1–2 суток. Полученные каталитические картриджи после процесса осаждения промывали хлороформом и высушивали в эксикаторе при комнатной температуре перед использованием в химических реакциях.

4.4.3 Кислотно-индуцированное осаждение палладия на полимерный носитель

Нанесение палладия на 3D-картриджи осуществляли путём погружения образцов в раствор комплекса $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ в хлороформе (объём раствора – 2,5 мл). Через 40 минут после начала контакта с раствором при интенсивном перемешивании (1000 об/мин) картриджи временно извлекали, после чего в реакционную смесь добавляли 2 мкл концентрированной соляной кислоты. Затем картриджи немедленно возвращали в раствор. Введение кислоты инициировало быстрое разложение комплекса $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, о чём свидетельствовало практически мгновенное обесцвечивание раствора в течение 10–20 секунд. После завершения процесса осаждения картриджи промывали хлороформом, а затем сушили в эксикаторе при комнатной температуре и пониженном давлении.

4.4.4 Проведение реакции трансферного гидрирования дифенилацетилена

Реакции трансферного гидрирования дифенилацетилена проводили при следующих условиях: 0,0713 г дифенилацетилена, 110 мкл муравьиной кислоты (HCO_2H), 0,0056 г K_2CO_3 , 2 мл 1,4-диоксана, 95 °С, 3 ч. Перед введением каталитических картриджей реакционную систему продували аргоном. При полном осаждении палладия из предшественника на поверхность картриджа его расчетное содержание в реакционной смеси составляло 2,4 мол. % относительно алкина. Для оценки эффективности протекания реакций трансферного гидрирования, проведённых с использованием каталитических картриджей был выполнен анализ реакционных смесей методом ^1H ЯМР-спектроскопии, спектры регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker Fourier 300 HD. Степень превращения дифенилацетилена рассчитывали по соотношению интегральных интенсивностей сигналов исходного соединения (7,56 м.д., 2H и 7,44 м.д., 3H) и продукта реакции (6,65 м.д., 2H).

4.4.5 Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

Перед анализом образцы надёжно фиксировались на алюминиевом столике диаметром 51 мм с помощью винтов. Исследование морфологии проводили в нативных условиях, без нанесения

проводящего покрытия, с целью исключения артефактов, связанных с поверхностным напылением. Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на микроскопе Hitachi SU8000. Съёмку изображений выполняли в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2 кВ и рабочем расстоянии 8–10 мм.

4.5 Экспериментальная часть к разделу 3.5

4.5.1 SLM-печать реакторов из нержавеющей стали

Аддитивное изготовление реакторов проводили методом селективного лазерного плавления (SLM) на установке Onsin AM150 в атмосфере аргона. В качестве исходного материала использовали мелкодисперсный порошок нержавеющей стали 316L с размером сферических частиц 5–50 мкм. Сплавление осуществляли с помощью волоконного лазера: мощность лазера – 100 Вт для контура и 150 Вт для заполнения и поддерживающих структур; скорость сканирования – 1200 мм/с (контур), 1000 мм/с (заполнение) и 1500 мм/с (поддержка). Толщина слоя составляла 30 мкм, коэффициент заполнения – 1,8. Подготовку задания для печати выполняли в программном обеспечении Onsin Studio. После завершения процесса печати изделия подвергали стандартной постобработке: вначале реакторы отделяли от платформы SLM-принтера с использованием ленточной пилы, затем удаляли остатки технологических поддержек с основания изделий. Завершающим этапом являлась пескоструйная обработка всей наружной и внутренней поверхности реакторов.

4.5.2 Реакция Бухвальда–Хартвига в стальном реакторе периодического действия

Синтез амина проводили согласно методике [181]. В атмосфере аргона в 3-миллилитровую вials поместили *t*BuOK (168 мг, 1,5 ммоль), 4-бром-N,N-диметиланилин (200 мг, 1 ммоль), морфолин (103 мкл, 1,2 ммоль), толуол (1 мл) и 0,5 моль% катализатора. Реакцию проводили при 85 °С в течение 2 ч. Выход продукта был определен с помощью ¹H ЯМР спектроскопии использованием триметилфенилсилана в качестве внутреннего стандарта.

4.5.3 Реакция Сузуки в стальном реакторе периодического действия

4-метилфенилбороновая кислота (14 мг, 0,1 ммоль), K₂CO₃ (0,028 г, 0,2 ммоль), йодобензол (26 мг, 0,1 ммоль) и ДМФА (2 мл) были добавлены в пробирку, содержащую 1 мольн.% комплекса Pd/NHC с магнитным якорем. Реакцию проводили при 85 °С в течение 2 ч. Выход продукта был определен с помощью ¹H ЯМР спектроскопии использованием триметилфенилсилана в качестве внутреннего стандарта.

4.5.4 Реакция S–Н присоединения в стальном реакторе периодического действия

Синтез винилсульфида проводили согласно опубликованной методике [185]. В напечатанную стальную пробирку добавили (IMes)Pd(acac)Cl (22 мг, 0.5×10^{-5} моль), 2 мл перегнанного толуола, Et₃N (11 мкл, 2×10^{-5} моль) и γ -терпинен (320 мкл, 0.5×10^{-3} моль), после чего добавляли циклопропилацетилен (168 мкл, 0.5×10^{-3} моль). К смеси добавляли тиофенол (205 мкл, 0.5×10^{-3} моль), а реакционную смесь продували аргоном около 5 минут для предотвращения окисления тиола в дисульфид. Реакционную смесь перемешивали при 70 °С в течение 3 часов. Полученные продукты в реакционной смеси анализировали методом ¹H ЯМР с добавлением 1 эквивалента 1,4-диоксана в качестве внутреннего количественного стандарта. После охлаждения реакционную смесь упаривали под вакуумом. Чистый продукт выделяли методом флэш-хроматографии на силикагеле с использованием элюента: петролейный эфир/Et₃N.

4.5.5 Синтез винилсульфида в стальном реакторе периодического действия

Синтез винилсульфида проводили согласно опубликованной методике [186]. В напечатанную стальную пробирку добавили гидроксид калия (1 ммоль, 56 мг), безводный фторид калия (4 ммоль, 232.4 мг), карбид кальция (2 ммоль, 128.2 мг), ДМСО (1,5 мл) и бензиловый спирт (1 ммоль, 103 мкл). Полученную смесь перемешивали в течение 5 мин, после чего добавили воду (4 ммоль, 72 мкл). Пробирку сразу закрыли. Для большей герметизации крышку пробирки предварительно покрыли лентой из PTFE. Синтез проводили 3 ч при перемешивании и температуре 130 °С. По окончании реакционную смесь охладили до комнатной температуры. Продукт экстрагировали из реакционной смеси с использованием *n*-гексана (3 раза по 4 мл). Растворитель удалили упариванием при пониженном давлении из органической фазы при пониженном давлении. Выход продукта был определен посредством ¹H ЯМР-спектроскопии использованием триметилфенилсилана в качестве внутреннего стандарта.

4.5.6 Синтез катализатора Pd/C в стальном реакторе периодического действия

В стеклянную пробирку и SLM-реактор помещали новые магнитные якорьки, после чего в каждую загружали по 80 мг графита и добавляли по 4 мл раствора Pd₂(dba)₃ в CDCl₃ (концентрация 2 мг/мл). Реакционные смеси выдерживали при 60 °С с интенсивным перемешиванием. Соотношение Pd₂(dba)₃/dba в исходном растворе, определённое по данным ¹H ЯМР-спектроскопии, составляло 1,3. Через 50 мин Pd₂(dba)₃ в обеих системах не обнаруживался, что указывало на завершение процесса осаждения палладия на поверхность носителя. После синтеза катализатора пробирки промывали последовательно водой и ацетоном, сушили и протирали. Морфологию полученных образцов Pd/C исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Regulus 8230 (Hitachi) при ускоряющем напряжении 30 кВ. Для оценки каталитической активности остаточного палладия, адсорбированного на стенках пробирок, проводили реакцию Сузуки–

Мияуры: в обе пробирки вносили раствор, содержащий 4-нитробромбензол (0,5 мкмоль), фенилбороновую кислоту (0,6 мкмоль) и карбонат калия (0,5 мкмоль) в смеси этанол/вода (5:1, общий объём 6 мл). Реакцию осуществляли при 50 °С с перемешиванием с использованием новых магнитных перемешивающих элементов.

4.5.7 Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

Морфология поверхности стальных SLM-образцов была исследована с использованием сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией Hitachi Regulus 8230 (Япония). Изображения получали в режимах регистрации вторичных и обратноотражённых электронов при ускоряющем напряжении 30 кВ. Анализ проводился в широком диапазоне увеличений от 3000× до 30 000×. Для элементного картирования поверхности применяли метод энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDS/PCMA) с использованием спектрометра Bruker Quantax 400 EDX system (Германия), оснащённого детектором Bruker XFlash 6-60 (Германия). Измерения выполняли при ускоряющих напряжениях 10 и 30 кВ.

4.5.8 Проведение модельных реакций для оценки каталитической активности SLM-подложек

Реакция Сузуки–Мияуры: в реакционную пробирку загружали бромбензол (1,2 ммоль, 126 мкл), фенилбороновую кислоту (1,2 ммоль, 0,1463 г), карбонат натрия (1,2 ммоль, 0,127 г), N-метилпирролидон (2 мл) и деионизированную воду (0,8 мл). В качестве катализатора использовали подготовленную SLM-каталитическую подложку. Реакцию проводили при 120 °С в течение 2 ч. Конверсию бромбензола определяли по данным ¹H ЯМР-спектроскопии реакционной смеси. Реакция трансферного гидрирования дифенилацетилена: в пробирку помещали дифенилацетилен (0,1 ммоль, 17,8 мг), гидроксид калия (0,15 ммоль, 8,4 мг), ДМФА (2 мл) и в качестве катализатора – SLM-каталитическую подложку. Реакцию проводили при 145 °С в течение 2 ч. Степень превращения алкина оценивали методом ¹H ЯМР-спектроскопии.

Выводы

1. Установлено, что технология послойного наплавления термопластичных материалов (FFF) является эффективным инструментом для изготовления химических реакторов различных типов в лабораторных условиях. Показана возможность быстрой оптимизации конструкции реакторов для достижения максимальных выходов и селективности в реакциях тонкого органического синтеза. FFF-реакторы успешно применены для проведения реакций трансферного гидрирования дифенилацетилена винилирования S-, O- и N-нуклеофилов и синтеза арил-1,2,3-триазолов, что подтвердило их функциональность в условиях органического синтеза.

2. Разработана и экспериментально обоснована методология рационального выбора термопластичных материалов для аддитивного производства химических реакторов. На основе комплексных исследований химической устойчивости, термостойкости и механических свойств установлены оптимальные диапазоны применения материалов различных классов от инженерных до суперконструкционных (PETG, PA, PC, PPS, PEEK). Показано, что реакторы из PEEK сохраняют герметичность и устойчивость при воздействии типичных органических растворителей (ДХМ, ДМФА, ДМСО, толуол, этилацетат, этанол) и в ходе проведения реакций при температурах до 200 °С, включая каталитические процессы гидрирования.

3. Отработана технология аддитивного производства герметичных реакторов методом экструзионного наплавления, обеспечивающая получение химически устойчивых и термостойких изделий. Оптимизированы параметры печати (температура экструзии, скорость наплавления, структура заполнения), позволяющие формировать изделия с улучшенными физико-механическими характеристиками, пригодные для длительной эксплуатации в органическом синтезе. Разработанные FFF-реакторы испытаны в химических реакциях, и продемонстрировали устойчивость к агрессивным средам, отсутствие диффузии катализатора и стабильные выходы целевых продуктов.

4. Впервые реализована каталитическая реакция трансферного гидрирования интернальных алкинов в проточном режиме с использованием реакторов, изготовленных методом FFF. Исследованы преимущества таких систем по сравнению с традиционными реакторами: стабильность каталитической системы, воспроизводимость результатов, возможность использования небольших загрузок катализатора.

5. Отработана методика аддитивного производства однокамерных и проточных химических реакторов методом селективного лазерного плавления (SLM). Металлические SLM-реакторы продемонстрировали потенциальную применимость в реакциях кросс-сочетания Сузуки–

Мияуры, реакции Бухвальда–Хартвига, реакции присоединения по связи S–H и O–H-присоединения с участием карбида кальция, подтверждая их практическую значимость.

6. Опробована методика получения нанесенных каталитических систем на основе наночастиц палладия с использованием стальных подложек, изготовленных методом SLM. Показано, что использование неподготовленной поверхности стальной подложки малоэффективно для удерживания частиц палладия, тогда как напыление тонкого слоя углерода на поверхность подложки улучшает связывание наночастиц палладия с поверхностью. Данный подход может быть использован для производства стальных каталитических картриджей с высокой механической прочностью для применения в химических системах проточного типа, как в лабораторной практике, так и в промышленном производстве.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю, академику Российской академии наук, доктору химических наук, заведующему Лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов (№ 30) Института органической химии РАН, Валентину Павловичу Ананикову за постановку научной задачи данного исследования, ценные научные рекомендации, неизменную поддержку в ходе выполнения работы, мотивацию к достижению поставленных целей и вдохновляющее руководство;

старшему научному сотруднику, кандидату химических наук Евгению Георгиевичу Гордееву за мудрое наставничество, готовность щедро делиться знаниями и опытом, неизменное терпение и всестороннюю поддержку и помощь на всех этапах работы;

коллегам, в частности:

к.х.н. Архиповой Д.М. за помощь в работе и проведение РЭМ и РСМА анализа стальных SLM-подложек;

к.х.н. Бурькиной Ю.В. за помощь в работе и эксперименты с использованием МСВР-ИЭР;

к.х.н. Гырдымовой Ю.В. и д.х.н. Родыгину К.С. за помощь в работе и проведение химических реакций в реакторах и физических испытаний реакторов, использующихся в системе жидкость-газ (эксперименты были выполнены в СПбГУ);

к.х.н. Ерохину К.С. за помощь в работе и осаждение наночастиц палладия на 3D-полимерные структуры, проведение РЭМ и РСМА анализов, проведение реакции в стальном SLM-реакторе;

д.х.н. Кашину А.С. за помощь в работе и проведение магнетронного распыления углерода на стальных SLM-подложках;

к.х.н. Прима Д.О., к.х.н. Сахаровой Л.Т., асп. Черепановой В.А. за помощь в работе и проведение реакций в стальных SLM-реакторах;

а также: асп. Бойко Д.А., к.х.н. Галкину К.И., к.х.н. Галушко А.С., к.х.н. Денисовой Е.А., д.х.н. Егоровой К.С., инж.-исслед. Ерофеевой А.В., асп. Колесникову А.Э., к.х.н. Костюковичу А.Ю., Мадиевой М., Ондар Е.Э., асп. Панькову Р.О., асп. Провоторой Д.В., инж.-иссл. Фахрутдинову А.Н. за помощь в работе, ценные советы и дружескую атмосферу.

своим студентам: Евстигнеевой П.Ю. (МГУ), Назаровой В.В. (МГУ) за новые векторы профессионального роста;

своим учителям и наставникам: Потоцкой О.Л., МIRONЦОВОЙ Л.А., Лисицыной И.В., к.т.н. Ковалёвой Л.А. за первые шаги в науке и открывшиеся возможности,

своей семье: мужу Алексею С.В., дедушке Квасову В.В., бабушке Квасовой Г.А., тёте Корабельниковой О.А., бабушке Корабельниковой Н.А.; и друзьям: Алехнович А.Ю., Букштыновой Н.В., Ребеко Ю.В., к.т.н. Фуфаевой В.М. за постоянную поддержку.

Список литературы

- 1 Capel A. J., Rimington R. P., Lewis M. P., R. Christie S. D. 3D printing for chemical, pharmaceutical and biological applications // *Nat. Rev.* – 2018. – Т. 2. – С. 422-436.
- 2 Renner M., Griesbeck A. Think and Print: 3D Printing of Chemical Experiments // *J. Chem. Educ.* – 2020. – Т. 97. – С. 3683–3689.
- 3 Hartings M. R., Ahmed Z. Chemistry from 3D printed objects // *Nat. Rev. Chem.* – 2019. – Т. 3. – С. 305-314.
- 4 Ambrosi A., Pumera M. 3D-printing technologies for electrochemical applications // *Chem. Soc. Rev.* – 2016. – Т. 45. – С. 2740.
- 5 Rossi S., Puglisi A., Benaglia M. Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing in Organic Synthesis // *ChemCatChem.* – 2018. – Т. 10. – С. 1512–1525.
- 6 Tabassum T., Iloska M., Scuereb D., Taira N., Jin Ch., Zaitsev V., Afshar F., Kim T. Development and Application of 3D Printed Mesoreactors in Chemical Engineering Education // *Chem. Educ.* – 2018. Т. 95 (5). – С. 783–790.
- 7 Laguna O. H., Lietor P. F., Iglesias Godino F. J., Corpas- Iglesias F. A. A review on additive manufacturing and materials for catalytic applications: Milestones, key concepts, advances and perspectives // *Mater. Des.* – 2021. – Т. 208. – С. 1099227.
- 8 Zhu J., Wu P., Chao Y., Yu J., Zhu W., Liu Z. Chunming Xu Recent advances in 3D printing for catalytic applications // *Chem. Eng. J.* – 2022. – Т. 433. – С. 134341.
- 9 Rogolino A., Savio G. Trends in additively manufactured microfluidics, microreactors and catalytic materials // *Mater. Adv.* – 2021. – Т. 2. – С. 845–855.
- 10 Gordeev E. G., Ananikov V. P. Widely accessible 3D printing technologies in chemistry, biochemistry and pharmaceuticals: applications, materials and prospects // *Russ. Chem. Rev.* – 2020. – Т. 89 (12). – С. 1507-1561.
- 11 Sharma A., Rai A. Fused deposition modelling (FDM) based 3D & 4D Printing: A state of art review // *Materials Today: Proceedings.* – 2022. – Т. 62. – С. 367–372.
- 12 Álvarez-Chimal R., Vázquez-Vázquez F. C., Serrano-Bello J., López-Barrios K., Marichi-Rodríguez F. J., Álvarez-Pérez M. A. Advances in 3D printing for cartilage and ocular tissue regeneration: robocasting and stereolithography // *Biomedical Materials & Devices.* – 2025. – Т. 3. – С. 1087–1103.
- 13 Oliver-Urrutia C., Kashimbetova A., Slámečka K., Čelko L., Montufar E. B. Robocasting Additive Manufacturing of Titanium and Titanium Alloys: A Review // *Trans. Indian. Inst. Met.* – 2023. – Т. 76 (2). – С. 389–402.
- 14 Lamnini S., Elsayed H., Lakhdar Y., Baino F., Smeacetto F., Bernardo E. Robocasting of advanced ceramics: ink optimization and protocol to predict the printing parameters – A review // *Heliyon.* – 2022. – Т. 8 (10). – С. e10651.
- 15 Bagheri A., Jin J. Photopolymerization in 3D Printing // *ACS Appl. Polym. Mater.* – 2019. – Т. 1. С. 593–611.
- 16 Lakkala P., Munnangi S. R., Bandari S., Repka M. Additive manufacturing technologies with emphasis on stereolithography 3D printing in pharmaceutical and medical applications: A review // *Int. J. Pharm. X.* – 2023. – Т. 5. – С. 100159.
- 17 Swetha S., Sahiti T. J., Priya G. S., Harshitha K., Anil A. Review on digital light processing (DLP) and effect of printing parameters on quality of print // *Interactions.* – 2024. – Т. 245. – С. 178.
- 18 Roohani I., Entezari A., Zreiqat H. Liquid crystal display technique (LCD) for high resolution 3D printing of triply periodic minimal surface lattices bioceramics // *Addit. Manuf.* – 2023. – Т. 74. – С. 103720.
- 19 Chen C.-H., Wang S.-C., Chen H.-W., Chou T.-Y., Chang C.-S. High-Efficiency Photocatalytic Reactors Fabricated via Rapid DLP 3D Printing: Enhanced Dye Photodegradation with Optimized TiO₂ Loading and Structural Design // *ACS EST Water.* – 2024. – Т. 4. – С. 1883–1893.
- 20 Schmidt M., Pohle D., Rechtenwald T. Selective Laser Sintering of PEEK // *Ann. CIRP.* – 2007. – Т. 56. – С. 205-208.
- 21 Song Y., Ghafari Y., Asefnejad A., Toghraie D. An overview of selective laser sintering 3D printing technology for biomedical and sports device applications: Processes, materials, and applications // *Opt. Laser Technol.* – 2024. – Т. 171. – С. 110459.
- 22 Yehia H. M., Hamada A., Sebaey T. A., Abd-Elaziem W. Selective Laser Sintering of Polymers: Process Parameters, Machine Learning Approaches, and Future Directions // *J. Manuf. Mater. Process.* – 2024. – Т. 8. – С. 197.
- 23 Wu Y., Liu J., Kang L., Tian J., Zhang X., Hu J., Huang Y., Liu F., Wang H., Wu Z. An overview of 3D printed metal implants in orthopedic applications: Present and future perspectives // *Heliyon.* – 2023. – Т. 9. – С. e17718.
- 24 Wawryniuk Z., Brancewicz-Steinmetz E., Sawicki J. Revolutionizing transportation: an overview of 3D printing in aviation, automotive, and space industries // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* – 2024. – Т. 134. – С. 3083–3105.
- 25 Ligon S. C., Liska R., Stampfl J., Gurr M., Mülhaupt R. Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing // *Chem. Rev.* – 2017. – Т. 117. – С. 10212–10290.

-
- 26 Liu G., Zhang X., Chen X., He Y., Cheng L., Huo M., Yin J., Hao F., Chen S., Wang P., Yi S., Wan L., Mao Z., Chen Z., Wang X., Cao Z., Lu J. Additive manufacturing of metallic materials // *Mater. Sci. Eng. R.* – 2021. – T. 145. – C. 100596.
- 27 Kantaros A., Katsantoni M., Ganetsos T., Petrescu N. The Evolution of Thermoplastic Raw Materials in High-Speed FFF/FDM 3D Printing Era: Challenges and Opportunities // *Materials*. – 2025. – T. 18 (6). – C. 1220.
- 28 Park S., Fu K. K. Polymer-based filament feedstock for additive manufacturing // *Compos. Sci. Technol.* – 2021. – T. 213. – C. 108876.
- 29 Mian S. H., Abouel Nasr E., Moiduddin K., Saleh M., Alkhalefah H. An Insight into the Characteristics of 3D Printed Polymer Materials for Orthoses Applications: Experimental Study // *Polymers*. – 2024. – T. 16. – C. 403.
- 30 Al-Zaidi A. A. M. A., Al-Gawhari F. J. J. Types of Polymers Using in 3D Printing and Their Applications: A Brief Review // *European Journal of Theoretical and Applied Sciences*. – 2023. – T. 1 (6). – C. 978–985.
- 31 Dimitrellou S., Strantzali E., Iakovidis I. A decision-making strategy for selection of FDM-based additively manufactured thermoplastics for industrial applications based on material attributes // *Sustainable Futures*. – 2025. – T. 9. – C. 100640.
- 32 Karthik N., Bekinal S. I., Powar S., Doddamani M. R. A Comprehensive Review of Synthesis, Characterization, and Applications of Additively Manufactured PEKK and PEKK Composites// *Polymer Composites*. – 2025. – C. 1–25.
- 33 Rendas P., Figueiredo L., Machado C., Mourão A., Vidal C., Soares B. Mechanical performance and bioactivation of 3D-printed PEEK for high-performance implant manufacture: a review // *Prog. Biomater.* – 2023. – T. 12. – C. 89–111.
- 34 Rodzeń K., McIlhagger A., Strachota B., Strachota A., Meenan B. J., Boyd A. Controlling Crystallization: A Key Factor during 3D Printing with the Advanced Semicrystalline Polymeric Materials PEEK, PEKK 6002, and PEKK 7002 // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2023. – T. 308 (5). – C. 2200668.
- 35 Paszkiewicz S., Lesiak P., Walkowiak K., Irska I., Miądlicki K., Królikowski M., Piesowicz E., Figiel P. The Mechanical, Thermal, and Biological Properties of Materials Intended for Dental Implants: A Comparison of Three Types of Poly(aryl-ether-ketones) (PEEK and PEKK) // *Polymers*. – 2023. – T. 15 (18). – C. 3706.
- 36 Nadgorny M., Ameli A. Functional Polymers and Nanocomposites for 3D Printing of Smart Structures and Devices // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2018. – T. 10. C. 17489–17507.
- 37 Zhang Y., Zheng W., Wang Y., Ma K., Feng X., Ji Q., Guo W., Lu B. A review of 3D printing continuous carbon fiber reinforced thermoplastic polymers: Materials, processes, performance enhancement, and failure analysis // *Polymer Composites*. – 2025. – T. 46. – C. 12619–12649.
- 38 Hanemann T., Klein A., Baumgärtner S., Jung J., Wilhelm D., Antusch S. Material Extrusion 3D Printing of PEEK-Based Composites // *Polymers*. – 2023. – T. 15, № 16. – C. 3412.
- 39 Rabinowitz A., DeSantis P. M., Basgul C., Spece H., Kurtz S. M. Taguchi optimization of 3D printed short carbon fiber polyetherketoneketone (CFR PEKK) // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2023. – T. 145. – C. 105981.
- 40 Omar M. H., Razak K. A., Wahab M. N. A., Hamzah H. H. Recent progress of conductive 3D-printed electrodes based upon polymers/carbon nanomaterials using a fused deposition modelling (FDM) method as emerging electrochemical sensing devices // *RSC Adv.* – 2021. – T. 11. – C. 16557-16571.
- 41 Ma T., Zhang Y., Ruan K., Guo H., He M., Shi X., Guo Y., Kong J., Gu J. Advances in 3D printing for polymer composites: A review // *InfoMat*. – 2024. – T. 6. – C. e12568.
- 42 Lupone F., Tirillò J., Sarasini F., Badini C., Sergi C. 3D Printing of Low-Filled Basalt PA12 and PP Filaments for Automotive Components // *J. Compos. Sci.* – 2023. – T. 7. – C. 367.
- 43 Jagadeesh P., Puttegowda M., Rangappa S. M., Karfidov A., Gorbatyuk S., Khan A., Doddamani M., Siengchin S. A comprehensive review on 3D printing advancements in polymer composites: technologies, materials, and applications // *Int. J. Adv. Manuf. Tech.* – 2022. – T. 121. – C. 127–169.
- 44 Catterton M. A., Montalbini A. N., Pompano R. R. Selective Fluorination of the Surface of Polymeric Materials after Stereolithography 3D Printing // *Langmuir*. – 2021. – T. 37. – C. 7341–7348.
- 45 Shahzadi L., Maya F., Breadmore M. C., Thickett S. C. Functional Materials for DLP-SLA 3D Printing Using Thiol–Acrylate Chemistry: Resin Design and Post print Applications // *ACS Appl. Polym. Mater.* – 2022. – T. 4. – C. 3896–3907.
- 46 Korčušková M., Lepcio P., Jančář J. Metal Oxide-Functionalized Photopolymers: A Perspective in 3D Printing // *ACS Polym. Au*. – 2025. – T. 5. – C. 458-480.

- 47 Kavun Y., Acikgoz A., Demircan G. DLP 3D printing of Al₂O₃ and Bi₂O₃ reinforced photopolymer composites: Radiation shielding and mechanical properties // *Ceramics International*. – 2025. – T. 51. – C. 23289–23301.
- 48 Pongwisuthiruchte A., Dubas S. T., Aumnate C., Potiyaraj P. Mechanically tunable resins based on acrylate-based resin for digital light processing (DLP) 3D printing // *Scientific Reports*. – 2022. – T. 12. – C. 20025.
- 49 Shah M., Ullah A., Azher K., Rehman A. U., Juan W., Aktürk N., Tüfekci C. S., Salamci M. U. Vat photopolymerization-based 3D printing of polymer nanocomposites: current trends and applications // *RSC Adv*. – 2023. – T. 13. – C. 1456.
- 50 Soni M., Renna G., Leo P. Advancements in Metal Processing Additive Technologies: Selective Laser Melting (SLM) // *Metals*. – 2024. – T. 14. – C. 1081.
- 51 Gunasekaran J., Sevvel P., Solomon I. J. Metallic materials fabrication by selective laser melting: A review // *Mater. Today Proc.* – 2021. – T. 37. – C. 252–256.
- 52 Lea A. T., Daub V. H., Hoang T. D., Nguyen-Xuan H. Heat treatment of Ti6Al4V alloy fabricated by selective laser melting (SLM) for medical implant: A comprehensive review // *J. Mater. Res. Technol.* – 2025. – T. 36. – C. 7643–7665.
- 53 Pechlivani E.M., Melidis L., Pemas S., Katakalo K., Tzovaras D., Konstantinidis A.A. On the Effect of Volumetric Energy Density on the Characteristics of 3D-Printed Metals and Alloys // *Metals*. – 2023. – T. 13. – C. 1776.
- 54 Radchenko O.K., Gogaev K.O. Requirements for Metal and Alloy Powders for 3D Printing (Review) // *Powder Metall. Met. Ceram.* – 2022. – T. 61. – C. 135–154.
- 55 Qiu J., Yu D., Qu Y., Xiao Y., Zhang F., Zhang J., Gao Z. In-flight droplet plasma atomization: A novel method for preparing ultrafine spherical powders // *Adv. Powder Technol.* – 2025. – T. 36. – C. 104757.
- 56 Nan W., Pasha M., Zafar U., Nadimi S., Goh W. P., Ghadiri M. Characterisation of gas-atomised metal powders used in binder jet 3D printing // *Powder Technol.* – 2024. – T. 436. – C. 119471.
- 57 Ren X., Wang Y., Wang Z., Wang P., Wang Z., Yang L., Qi W., Li X., Ge C. Properties of Electrode Induction Melting Gas Atomization- and Vacuum Induction Melting Atomization-Produced Powders and Their As-HIPed Blanks // *Materials*. – 2025. – T. 18. – C. 710.
- 58 Xiang C., Wang X., Yang J., Li H., Fan X., Ge Z. Preparation of High-Quality 316H Austenitic Stainless-Steel Powder by Electroslag Remelting and Plasma-Rotating Electrode Process // *Powder Metall. Met. Ceram.* – 2022. – T. 60. – C. 653–661.
- 59 Lücking T. H., Sambale F., Beutel S., Scheper T. 3D-printed individual labware in biosciences by rapid prototyping: A proof of principle // *Eng. Life Sci.* – 2015. – T. 15. – C. 51–56.
- 60 Wang B., Chan K. F., Ji F., Wang Q., Chiu P. W. Y., Guo Z., Zhang L. On-Demand Coalescence and Splitting of Liquid Marbles and Their Bioapplications // *Adv. Sci.* – 2019. – T. 6. – C. 10.
- 61 Frey L. J., Vorländer D., Ostieker H., Rasch D., Lohse J.-L., Breielfeld M., Grosch J.-H., Wehinger G. D., Bahnemann J., Krull R. 3D-printed micro bubble column reactor with integrated microsensors for biotechnological applications: From design to evaluation // *Sci. Rep.* – 2021. – T. 11. – C. 7276.
- 62 Ko D. H., Gyak K. W., Kim D. P. Emerging Microreaction Systems Based on 3D Printing Techniques and Separation Technologies // *J. Flow Chem.* – 2017. – T. 7. – C. 72–81.
- 63 Schöneberg J., Lorenzi F. D., Theek B., Blaeser A., Rommel D., Kuehne A. J. C., Kießling F., Fischer H. Engineering biofunctional in vitro vessel models using a multilayer bioprinting technique // *Sci. Rep.* – 2018. – T. 8. – C. 10430.
- 64 Neumaier J. M., Madani A., Klein T., Ziegler T. Low-budget 3D-printed equipment for continuous flow reactions // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2019. – T. 15. – C. 558–566.
- 65 Scotti G., Nilsson S. M. E., Matilainen V.-P., Haapala M., Gennas G. B. a., Yli-Kauhahuoma J., Salminen A., Kotiaho T. Simple 3D printed stainless steel microreactors for online mass spectrometric analysis // *Heliyon*. – 2019. – T. 5. – C. 7.
- 66 Behrmann O., Hügler M., Eckardt F., Bachmann I., Heller C., Schramm M., Turner C., Hufert F. T., Dame G. 3D printed monolithic microreactors for real-time detection of *Klebsiella pneumoniae* and the resistance gene bla_{NDM-1} by recombinase polymerase amplification // *Micromachines*. – 2020. – T. 11. – C. 595.
- 67 Phang S. J., Wong V.-L., Cheah K. H., Tan L.-L. 3D-printed photoreactor with robust g-C₃N₄ homojunction based thermoset coating as a new and sustainable approach for photocatalytic wastewater treatment // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2021. – T. 9. – C. 106437.
- 68 Nys N., König M., Neugebauer P., Jones M. J., Gruber-Woelfler H. Additive Manufacturing as a Rapid Prototyping and Fabrication Tool for Laboratory Crystallizers — A Proof-of-Concept Study // *Org. Process Res. Dev.* – 2023. – T. 27. – C. 1455–1462.

- 69 Otaola F., Mottelet S., Guénin E., Luat D., Leturia M. Additive manufacturing of microstructured reactors for organometallic catalytic reactions // *Lab Chip*. – 2023. – T. 23. – C. 702–713.
- 70 Erokhin K. S., Ananikov V. P. Densely Packed Chemical Synthesis Equipment by 3D Spatial Design and Additive Manufacturing: Acetylene Generation Cartridge // *Org. Process Res. Dev.* – 2023. – T. 27 (6). – C. 1144–1153.
- 71 Su C.-K., Tseng H.-H. 3D-printed CuO nanoparticle-functionalized flow reactor enables online fluorometric monitoring of glucose // *Microchim. Acta*. – 2019. – T. 186. – C. 404.
- 72 Gutmann B., Köckinger M., Glotz G., Ciaglia T., Slama E., Zdravec M., Pfanner S., Maier M. C., Gruber-Wölfler H., Kappe C. O. Design and 3D printing of a stainless steel reactor for continuous difluoromethylations using fluoroform // *React. Chem. Eng.* – 2017. – T. 2. – C. 919–927.
- 73 Maier M. C., Lebl R., Sulzer P., Lechner J., Mayr T., Zdravec M., Slama E., Pfanner S., Schmölzer C., Pöchlauer P., Kappe C. O., Gruber-Woelfler H. Development of customized 3D printed stainless steel reactors with inline oxygen sensors for aerobic oxidation of Grignard reagents in continuous flow // *React. Chem. Eng.* – 2019. – T. 4. – C. 393–401.
- 74 Costa Junior J. M., Naveira-Cotta C. P., de Moraes D. B., Inforçatti Neto P., Maia I. A., da Silva J. V. L., Alves H., Tiwari M. K., de Souza C. G. Innovative Metallic Microfluidic Device for Intensified Biodiesel Production // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2020. – T. 59. – C. 389–398.
- 75 Hur D., Say M. G., Diltemiz S. E., Duman F., Ersöz A., Say R. 3D Micropatterned All-Flexible Microfluidic Platform for Microwave-Assisted Flow Organic Synthesis // *ChemPlusChem*. – 2018. – T. 83. – C. 42–46.
- 76 Li C., Ding B., Zhang L., Song K., Tao S. 3D-printed continuous flow reactor for high yield synthesis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Br, I) nanocrystals // *J. Mater. Chem. C*. – 2019. – T. 7. – C. 9167–9174.
- 77 Kitson Ph. J., Marie G., Francoia J.-P., Zaleskiy S. S., Sigerson R. C., Mathieson J. S., Cronin L. Digitization of multistep organic synthesis in reactionware for on-demand pharmaceuticals. // *Science* – 2018. – T. 359. – C. 314–319.
- 78 Lin C.-G., Zhou W., Xiong, X.-T. Xuan W., Kitson Ph. J., Long D.-L., Chen W., Song Y.-F., Cronin L. Digital Control of Multistep Hydrothermal Synthesis by Using 3D Printed Reactionware for the Synthesis of Metal–Organic Frameworks // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2018. – T. 57. – C. 16716–16720.
- 79 Zaleskiy S.S., Kitson Ph. J., Frei P., Bubliauskas A., Cronin L. 3D designed and printed chemical generators for on demand reagent synthesis. // *Nat. Commun.* – 2019. – T. 10. – C. 5496.
- 80 Hou W., Bubliauskas A., Kitson Ph. J., Francoia J.-P., Powell-Davies H., Gutierrez J. M. P., Frei P., Manzano J. S., Cronin L. Automatic Generation of 3D-Printed Reactionware for Chemical Synthesis Digitization using ChemSCAD // *ACS Cent. Sci.* – 2021. – T. 7(2). – C. 212–218.
- 81 Bubliauskas A., Blair D. J., Powell-Davies H., Kitson Ph. J., Burke M. D., Cronin L. Digitizing Chemical Synthesis in 3D Printed Reactionware // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2022. – T. 61. – C. e202116108.
- 82 Gordeev E. G., Degtyareva E. S., Ananikov V. P. Analysis of 3D printing possibilities for the development of practical applications in synthetic organic chemistry // *Russ. Chem. Bull.* – 2016. – T. 65 (6). – C. 1637–1643.
- 83 Johansen M. B., Kondrup J. C., Hinge M., Lindhardt A. T. Improved Safety during Transfer of Pyrophoric tert-Butyllithium from Flasks with Protective Seals // *Org. Process Res. Dev.* – 2018. – T. 22 (6). – C. 903–905.
- 84 Sule S. S., Petsiuk A. L., Pearce J. M. Open Source Completely 3-D Printable Centrifuge // *Instruments*. – 2019. – T. 3. – C. 30.
- 85 Schrimpf M., Graefe P. A., Holl A., Vorholt A. J., Leitner W. Effect of Liquid–Liquid Interfacial Area on Biphasic Catalysis Exemplified by Hydroformylation // *ACS Catal.* – 2022. – T. 12. – C. 7850–7861.
- 86 Spano M. B., Pamidi A. S., Weiss G. A. Open Source, 3D-Printed TrapGuard to Protect Oil-Sealed Vacuum Pumps from Cold Trap Warming // *J. Org. Chem.* – 2023. – T. 88. – C. 1215–1218.
- 87 Díaz-Marta A. S., Tubío C. R., Carbajales C., Fernández C., Escalante L., Sotelo E., Guitián F., Barrio V. L., Gil A., Coelho A. Three-Dimensional Printing in Catalysis: Combining 3D Heterogeneous Copper and Palladium Catalysts for Multicatalytic Multicomponent Reactions // *ACS Catal.* – 2018. – T. 8. – C. 392–404.
- 88 Bulatov E., Lahtinen E., Kivijärvi L., Hey-Hawkins E., Haukka M. 3D Printed Palladium Catalyst for Suzuki–Miyaura Cross-coupling Reactions // *ChemCatChem*. – 2020. – T. 12. – C. 4831–4838.
- 89 Penny M. R., Hilton S. T. Design and development of 3D printed catalytically-active stirrers for chemical synthesis // *React. Chem. Eng.* – 2020. – T. 5. – C. 853–858.
- 90 Gordeev E. G., Galushko, A. S., Ananikov V. P. Improvement of quality of 3D printed objects by elimination of microscopic structural defects in fused deposition modeling // *PLoS One*. – 2018. – T. 13 (6). – C. e0198370.

- 91 Zalesskiy S. S., Shlapakov N. S., Ananikov V. P. Visible light mediated metal-free thiol-yne click reaction // *Chem. Sci.* – 2016. – T. 7 (11). – C. 6740-6745.
- 92 Lederle F., Meyer F., Kaldun C., Namyslo J. C., Hübner E. G. Sonogashira coupling in 3D-printed NMR cuvettes: synthesis and properties of aryl-naphthylalkynes // *New J. Chem.* – 2017. – T. 41 (5). – C. 1925-1932.
- 93 Kitson Ph. J., Rosnes M. H., Sans V., Dragone V., Cronin L. Configurable 3D-Printed millifluidic and microfluidic 'lab on a chip' reactionware devices // *Lab Chip.* – 2012. – T. 12 (18). – C. 3267-3271.
- 94 Dragone V., Sans V., Rosnes M. H., Kitson Ph. J., Cronin L. 3D-printed devices for continuous-flow organic chemistry // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2013. – T. 9. – C. 951-959.
- 95 Kitson Ph. J., Symes M. D., Dragone V., Cronin L. Combining 3D printing and liquid handling to produce user-friendly reactionware for chemical synthesis and purification // *Chem. Sci.* – 2013. – T. 4 (8). – C. 3099-3103.
- 96 Kitson Ph. J., Marshall R. J., Long D., Forgan R. S., Cronin L. 3D printed high-throughput hydrothermal reactionware for discovery, optimization, and scale-up // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – T. 53 (47). – C. 12723-12728.
- 97 Kitson Ph. J., Glatzel S., Cronin L. The digital code driven autonomous synthesis of ibuprofen automated in a 3D-printer-based robot // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2016. – T. 12. – C. 2776-2783.
- 98 Kitson Ph. J., Glatzel S., Chen W., Lin C. G., Song Y. F., Cronin L. 3D printing of versatile reactionware for chemical synthesis // *Nat. Protoc.* – 2016. – T. 11 (5). – C. 920-936.
- 99 Lederle F., Kaldun C., Namyslo J. C., Hubner E. G. 3D-Printing inside the Glovebox: A Versatile Tool for Inert-Gas Chemistry Combined with Spectroscopy // *Helv. Chim. Acta.* – 2016. – T. 99 (4). – C. 255-266.
- 100 Rao Z. X., Patel B., Monaco A., Cao Z. J., Barniol-Xicota M., Pichon E., Ladlow M., Hilton S. T. 3D-Printed Polypropylene Continuous-Flow Column Reactors: Exploration of Reactor Utility in S_NAr Reactions and the Synthesis of Bicyclic and Tetracyclic Heterocycles // *Eur. J. Org. Chem.* – 2017. – T. 2017 (44). – C. 6499-6504.
- 101 Peris E., Okafor O., Kulcinskaja E., Goodridge R., Luis S. V., Garcia-Verdugo E., O'Reilly E., Sans V. Tuneable 3D printed bioreactors for transaminations under continuous-flow // *Green Chem.* – 2017. – T. 19 (22). – C. 5345-5349.
- 102 Rossi S., Porta R., Brenna D., Puglisi A., Benaglia M. Stereoselective Catalytic Synthesis of Active Pharmaceutical Ingredients in Homemade 3D-Printed Mesoreactors // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2017. – T. 129 (15). – C. 4354-4358.
- 103 Bettermann S., Schroeter B., Moritz H.-U., Pauer W., Fassbender M., Luinstra G. A. Continuous emulsion copolymerization processes at mild conditions in a 3D-printed tubular bended reactor // *Chem. Eng. J.* – 2018. – T. 338. – C. 311-322.
- 104 Alimi O. A., Bingwa N., Meijboom R. Homemade 3-D printed flow reactors for heterogeneous catalysis // *Chem. Eng. Res. Des.* – 2019. – T. 150. – C. 116-129.
- 105 Nilsson S. M. E., Henschel H., Scotti G., Haapala M., Kiriazis A., Boije Af Gennas G., Kotiaho T., Yli-Kauhala J. Mechanism of the Oxidation of Heptafulvenes to Tropones Studied by Online Mass Spectrometry and Density Functional Theory Calculations // *J. Org. Chem.* – 2019. – T. 84 (21). – C. 13975-13982.
- 106 Penny M. R., Rao Z. X., Peniche B. F., Hilton S. T. Modular 3D Printed Compressed Air Driven Continuous-Flow Systems for Chemical Synthesis // *Eur. J. Org. Chem.* – 2019. – T. 2019 (23). – C. 3783-3787.
- 107 van Melis C. G. W., Penny M. R., Garcia A. D., Petti A., Dobbs A. P., Hilton S. T., Lam K. Supporting-Electrolyte-Free Electrochemical Methoxymethylation of Alcohols Using a 3D-Printed Electrosynthesis Continuous Flow Cell System // *ChemElectroChem.* – 2019. – T. 6 (16). – C. 4144-4148.
- 108 Alimi O. A., Akinawo C. A., Onisuru O. R., Meijboom R. 3-D printed microreactor for continuous flow oxidation of a flavonoid // *J. Flow Chem.* – 2020. – T. 10 (3). – C. 517-531.
- 109 Cabrera, A.; Pellejero, I.; Oroz-Mateo, T.; Salazar, C.; Navajas, A.; Fernández-Acevedo, C.; Gandía, L. M., Three-Dimensional Printing of Acrylonitrile Butadiene Styrene Microreactors for Photocatalytic Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020, 59 (47), 20686-20692
- 110 Fornells E., Murray E., Waheed S., Morrin A., Diamond D., Paull B., Breadmore M. Integrated 3D printed heaters for microfluidic applications: Ammonium analysis within environmental water // *Anal. Chim. Acta.* – 2020. – T. 1098. – C. 94-101.
- 111 Harding M. J., Brady S., O'Connor H., Lopez-Rodriguez R., Edwards M. D., Tracy S., Dowling D., Gibson G., Girard K. P., Ferguson S. 3D printing of PEEK reactors for flow chemistry and continuous chemical processing // *React. Chem. Eng.* – 2020. – T. 5. – C. 728-735.

- 112 Hu X., Karnetzke J., Fassbender M., Drücker S., Bettermann S., Schroeter B., Pauer W., Moritz H.-U., Fiedler B., Luinstra G., Smirnova I. Smart reactors – Combining stimuli-responsive hydrogels and 3D printing // *J. Chem. Eng.* – 2020. – T. 387. – C. 123413.
- 113 Menzel F., Klein T., Ziegler T., Neumaier J. M. 3D-printed PEEK reactors and development of a complete continuous flow system for chemical synthesis // *React. Chem. Eng.* – 2020. – T. 5 (7). – C. 1300–1310.
- 114 Gyak K.-W., Vishwakarma N. K., Hwang Y.-H., Kim J., Yun H.-S., Kim D.-P. 3D-printed monolithic SiCN ceramic microreactors from a photocurable preceramic resin for the high temperature ammonia cracking process // *React. Chem. Eng.* – 2019. – T. 4 (8). – C. 1393–1399.
- 115 Hansen A., Renner M., Griesbeck A. G., Busgen T. From 3D to 4D printing: a reactor for photochemical experiments using hybrid polyurethane acrylates for vat-based polymerization and surface functionalization // *Chem. Commun.* – 2020. – T. 56 (96). – C. 15161–15164.
- 116 Maier M. C., Valotta A., Hiebler K., Soritz S., Gavric K., Grabner B., Gruber-Woelfler H. 3D Printed Reactors for Synthesis of Active Pharmaceutical Ingredients in Continuous Flow // *Org. Process Res. Dev.* – 2020. – T. 24 (10). – C. 2197–2207.
- 117 Lévesque F., Rogus N. J., Spencer G., Grigorov P., McMullen J. P., Thaisrivongs D. A., Davies I. W., Naber J. R. Advancing Flow Chemistry Portability: A Simplified Approach to Scaling Up Flow Chemistry // *Org. Process Res. Dev.* – 2018. – T. 22 (8). – C. 1015–1021.
- 118 Fratalocchi L., Groppi G., Visconti C. G., Lietti L., Tronconi E. Adoption of 3D printed highly conductive periodic open cellular structures as an effective solution to enhance the heat transfer performances of compact Fischer-Tropsch fixed-bed reactors // *Chem. Eng. J.* – 2020. – T. 386. – C. 123988.
- 119 Thakkar H., Eastman S., Al-Naddaf Q., Rownaghi A. A., Rezaei F. 3D-Printed Metal-Organic Framework Monoliths for Gas Adsorption Processes // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2017. – T. 9 (41). – C. 35908–35916.
- 120 Stuecker J. N., Miller J. E., Ferrizz R. E., Mudd J. E., Cesarano J. Advanced Support Structures for Enhanced Catalytic Activity // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2004. – T. 43 (1). – C. 51–55.
- 121 Wei Q., Xu M., Liao C., Wu Q., Liu M., Zhang Y., Wu C., Cheng L., Wang Q. Printable hybrid hydrogel by dual enzymatic polymerization with superactivity // *Chem. Sci.* – 2016. – T. 7 (4). – C. 2748–2752.
- 122 Symes M. D., Kitson Ph. J., Yan J., Richmond C. J., Cooper G. J., Bowman R. W., Vilbrandt T., Cronin L. Integrated 3D-printed reactionware for chemical synthesis and analysis // *Nat. Chem.* – 2012. – T. 4 (5). – C. 349–354.
- 123 Hur D., Say M. G., Diltemiz S. E., Duman F., Ersoz A., Say R. 3D Micropatterned All-Flexible Microfluidic Platform for Microwave-Assisted Flow Organic Synthesis // *ChemPlusChem* – 2018. – T. 83 (1). – C. 42–46.
- 124 Shahzadi L., Maya F., Breadmore M. C., Thickett S. C. Functional Materials for DLP-SLA 3D Printing Using Thiol–Acrylate Chemistry: Resin Design and Postprint Applications // *ACS Appl. Polym. Mater.* – 2022. – T. 4 (5). – C. 3896–3907.
- 125 Lignos I., Ow H., Lopez J. P., McCollum D., Zhang H., Imbrogno J., Shen Y., Chang S., Wang W., Jensen K. F. Continuous Multistage Synthesis and Functionalization of Sub-100 nm Silica Nanoparticles in 3D-Printed Continuous Stirred-Tank Reactor Cascades // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2020. – T. 12 (5). – C. 6699–6706.
- 126 Rossi S., Puglisi A., Raimondi L. M., Benaglia M. Stereolithography 3D-Printed Catalytically Active Devices in Organic Synthesis // *Catalysts* – 2020. – T. 10 (1). – C. 109.
- 127 Cocovi-Solberg D. J., Miro M. 3D printed extraction devices in the analytical laboratory—a case study of Soxhlet extraction // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2021. – T. 413 (17). – C. 4373–4378.
- 128 Capel A. J., Wright A., Harding M. J., Weaver G. W., Li Y., Harris R. A., Edmondson S., Goodridge R. D., Christie S. D. 3D printed fluidics with embedded analytic functionality for automated reaction optimisation // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2017. – T. 13. – C. 111–119.
- 129 Monaghan T., Harding M. J., Harris R. A., Friel R. J., Christie S. D. Customisable 3D printed microfluidics for integrated analysis and optimisation // *Lab Chip* – 2016. – T. 16 (17). – C. 3362–3373.
- 130 Okafor O., Weillhard A., Fernandes J. A., Karjalainen E., Goodridge R., Sans V. Advanced reactor engineering with 3D printing for the continuous-flow synthesis of silver nanoparticles // *React. Chem. Eng.* – 2017. – T. 2 (2). – C. 129–136.
- 131 Li C., Ding B., Zhang L., Song K., Tao S. 3D-printed continuous flow reactor for high yield synthesis of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Br, I) nanocrystals // *J. Mater. Chem. C* – 2019. – T. 7 (30). – C. 9167–9174.

- 132 McDonough J. R., Armett J., Law R., Harvey A. P. Coil-in-Coil Reactor: Augmenting Plug Flow Performance by Combining Different Geometric Features Using 3D Printing // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2019. – T. 58 (47). – C. 21363–21371.
- 133 Lahtinen E., Turunen L., Hanninen M. M., Kolari K., Tuononen H. M., Haukka M. Fabrication of Porous Hydrogenation Catalysts by a Selective Laser Sintering 3D Printing Technique // *ACS Omega* – 2019. – T. 4 (7). – C. 12012–12017.
- 134 Li X., Ouyang H., Sun S., Wang J., Fei G., Xia H. Selective Laser Sintering for Electrically Conductive Poly(dimethylsiloxane) Composites with Self-Healing Lattice Structures // *ACS Appl. Polym. Mater.* – 2023. – T. 5 (4). – C. 2944–2955.
- 135 Elias Y., Rudolf von Rohr P., Bonrath W., Medlock J., Buss A. A porous structured reactor for hydrogenation reactions // *Chem. Eng. Process.* – 2015. – T. 95. – C. 175–185.
- 136 Safka J., Ackermann M., Martis D. Chemical resistance of materials used in additive manufacturing // *MM Sci. J.* – 2016. – T. 6. – C. 1573–1578.
- 137 Kucherov F. A., Gordeev E. G., Kashin A. S., Ananikov V. P. Three-Dimensional Printing with Biomass-Derived PEF for Carbon-Neutral Manufacturing // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2017. – T. 56. – C. 15931–15935.
- 138 Lee C.-U., Vandenbrandea J., Goetza A. E., Ganterc M. A., Stortic D. W., Boydston A. J. Room temperature extrusion 3D printing of polyether ether ketone using a stimuli-responsive binder // *Addit. Manuf.* – 2019. – T. 28. – C. 430–438.
- 139 Tan L. J., Zhu W., Zhou K. Recent Progress on Polymer Materials for Additive Manufacturing // *Adv. Funct. Mater.* – 2020. – T. 30. – C. 43.
- 140 Grzelak K., Łaszcz J., Polkowski J., Mastalski P., Kluczynski J., Łuszczek J., Torzewski J., Szachogłuchowicz I., Szymaniuk R. Additive manufacturing of plastics used for protection against COVID19-The influence of chemical disinfection by alcohol on the properties of ABS and PETG polymers // *Materials*. – 2021. – T. 14. – C. 4823.
- 141 Jiang Q., Zhang H., Rusakov D., Yousefi N., Bismarck A. Additive Manufactured Carbon Nanotube/Epoxy Nanocomposites for Heavy-Duty Applications // *ACS Appl. Polym. Mater.* – 2021. – T. 3. – C. 93–97.
- 142 Yoo C. J., Shin B. S., Kang B. S., Gwak C. Y., Park C., Ma Y. W., Hong S. M. A Study on a New 3D Porous Polymer Printing Based on EPP Beads Containing CO₂ Gas // *Procedia Eng.* – 2017. – T. 184. – C. 10–15.
- 143 Duty C., Ajinjeru C., Kishore V., Compton B., Hmeidat N., Chen X., Liu P., Hassen A. A., Lindahl J., Kunc V. What makes a material printable? A viscoelastic model for extrusion-based 3D printing of polymers // *J. Manuf. Process.* – 2018. – T. 35. – C. 526–537.
- 144 Charlon S., Soulestin J. Thermal and geometry impacts on the structure and mechanical properties of part produced by polymer additive manufacturing // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2020. – T. 137. – C. 35.
- 145 Kristiawan R. B., Imaduddin F., Ariawan D., Sabino U., Arifin Z. A review on the fused deposition modeling (FDM) 3D printing: Filament processing, materials, and printing parameters // *Open Eng.* – 2021. – T. 11. – C. 639–649.
- 146 Bertolino M., Battagazzore D., Arrigo R., Frache A. Designing 3D printable polypropylene: Material and process optimisation through rheology // *Addit. Manuf.* – 2021. – T. 40. – C. 101944.
- 147 Zhang B., Kowsari K., Serjouei A., Dunn M. L., Ge Q. Reprocessable thermosets for sustainable three-dimensional printing // *Nat. Commun.* – 2018. – T. 9. – C. 1831.
- 148 Wang B., Zhang, Z. Pei Z., Qiu J., Wang S. Current progress on the 3D printing of thermosets // *Adv. Compos. Hybrid Mater.* – 2020. – T. 3. – C. 462–472.
- 149 Marsavina L., Cernescu A., Linul E., Scurtu D. A. N., Chirita C. Experimental determination and comparison of some mechanical properties of commercial polymers // *Mater. Plast.* – 2010. – T. 47. – C. 85–89.
- 150 Tan W. S., Chua C. K., Chong T. H., Fane A. G., Jia A. 3D printing by selective laser sintering of polypropylene feed channel spacers for spiral wound membrane modules for the water industry // *Virtual Phys. Prototyp.* – 2016. – T. 11. – C. 151–158.
- 151 Rinaldi M., Ghidini T., Cecchini F., Brandao A., Nanni F. Additive layer manufacturing of poly (ether ether ketone) via FDM // *Compos. Part B Eng.* – 2018. – T. 145. – C. 162–172.
- 152 Kennedy Z. C., Christ J. F. Printing polymer blends through in situ active mixing during fused filament fabrication // *Addit. Manuf.* – 2020. – T. 36. – C. 101233.
- 153 Zhang J., Wang P., Gao R. X. Deep learning-based tensile strength prediction in fused deposition modeling // *Comput. Ind.* – 2019. – T. 107. – C. 11–21.

- 154 Culbreath C. J., Gaerke B., Taylor M. S., McCullen S. D., Mefford O. T. Effect of infill on resulting mechanical properties of additive manufactured bioresorbable polymers for medical devices // *Materialia*. – 2020. – T. 12. – C. 100732.
- 155 Vidakis N., Petousis M., Maniadi A., Koudoumas E., Kenanakis G., Romanitan C., Tutunaru O., Sucheai M., Kechagias J. The mechanical and physical properties of 3D-Printed materials composed of ABS-ZnO nanocomposites and ABS-ZnO microcomposites // *Micromachines*. – 2020. – T. 11. – C. 615.
- 156 Paz E., Jiménez M., Romero L., Espinosa M. del M., Domínguez M. Characterization of the resistance to abrasive chemical agents of test specimens of thermoplastic elastomeric polyurethane composite materials produced by additive manufacturing // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2021. – T. 138. – C. 32.
- 157 Puttonen T., Salmi M., Partanen J. Mechanical properties and fracture characterization of additive manufacturing polyamide 12 after accelerated weathering // *Polym. Test.* – 2021. – T. 104. – C. 107376.
- 158 Alam F., Varadarajan K. M., Koo J. H., Wardle B. L., Kumar S. Additively Manufactured Polyetheretherketone (PEEK) with Carbon Nanostructure Reinforcement for Biomedical Structural Applications // *Adv. Eng. Mater.* – 2020. – T. 22. – C. 10.
- 159 Sezer H. K., Eren O. FDM 3D printing of MWCNT re-inforced ABS nano-composite parts with enhanced mechanical and electrical properties // *J. Manuf. Process.* – 2019. – T. 37. – C. 339–347.
- 160 Wang X., Jiang M., Zhou Z., Gou J., Hui D. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective // *Compos. Part B Eng.* – 2017. – T. 110. – C. 442–458.
- 161 Yuan S., Shen F., Chua C. K., Zhou K. Polymeric composites for powder-based additive manufacturing: Materials and applications // *Prog. Polym. Sci.* – 2019. – T. 91. – C. 141–168.
- 162 Wu H., Fahy W. P., Kim S., Kim H., Zhao N., Pilato L., Kafi A., Bateman S., Koo J.H. Recent developments in polymers/ polymer nanocomposites for additive manufacturing // *Prog. Polym. Sci.* – 2020. – T. 111. – C. 100638.
- 163 Zhang X., Fan W., Liu T. Fused deposition modeling 3D printing of polyamide-based composites and its applications // *Compos. Commun.* – 2020. – T. 21. – C. 100413.
- 164 Picard M., Mohanty A. K., Misra M. Recent advances in additive manufacturing of engineering thermoplastics: challenges and opportunities // *RSC Adv.* – 2020. – T. 10. – C. 36058–36089.
- 165 Alghamdi S. S., John S., Choudhury N. R., Dutta N. K. Additive Manufacturing of Polymer Materials: Progress, Promise and Challenges // *Polymers*. – 2021. – T. 13. – C. 753.
- 166 Hsissou R., Seghiri R., Benzekri Z., Hilali M., Rafik M., Elharfi A. Polymer composite materials: A comprehensive review // *Compos. Struct.* – 2021. – T. 262. – C. 113640.
- 167 Erokhin K. S., Gordeev E. G., Ananikov V. P. Revealing interactions of layered polymeric materials at solid-liquid interface for building solvent compatibility charts for 3D printing applications // *Sci. Rep.* – 2019. – T. 9. – C. 20177.
- 168 Gordeev E. G., Galushko A. S., Ananikov V. P. Improvement of quality of 3D printed objects by elimination of microscopic structural defects in fused deposition modeling // *PLoS One*. – 2018. – T. 13. – C. e0198370.
- 169 Iwasaki R., Tanaka E., Ichihashi T., Idemoto Y., Endo K. Semireduction of Alkynes Using Formic Acid with Reusable Pd-Catalysts // *J. Org. Chem.* – 2018. – T. 83. – C. 13574–13579.
- 170 Wan L., Jiang M., Cheng D., Liu M., Chen F. Continuous flow technology-a tool for safer oxidation chemistry // *React. Chem. Eng.* – 2022. – T. 7. – C. 490–550.
- 171 De Risi C., Bortolini O., Brandolese A., Di Carmine G., Ragno D., Massi A. Recent advances in continuous-flow organocatalysis for process intensification // *React. Chem. Eng.* – 2020. – T. 5. – C. 1017–1052.
- 172 Akwi F. M., Watts P. Continuous flow chemistry: where are we now? Recent applications, challenges and limitations // *Chem. Commun.* – 2018. – T. 54. – C. 13894–13928.
- 173 Sagandira C. R., Nqeketo S., Mhlana K., Sonti T., Gaga S., Watts P. Towards 4th industrial revolution efficient and sustainable continuous flow manufacturing of active pharmaceutical ingredients // *React. Chem. Eng.* – 2022. – T. 7. – C. 214–244.
- 174 Pentsak E. O., Eremin D. B., Gordeev E. G., Ananikov V. P. Phantom Reactivity in Organic and Catalytic Reactions as a Consequence of Microscale Destruction and Contamination-Trapping Effects of Magnetic Stir Bars. // *ACS Catal.* – 2019. – C. 3070–3081.
- 175 Tsedilin A. M., Fakhrutdinov A. N., Eremin D. B., Zaleskiy S. S., Chizhov A. O., Kolotyrykina N. G., Ananikov V. P. How Sensitive and Accurate Are Routine NMR and MS Measurements? // *Mendeleev Commun.* – 2015. – C. 25 (6). – T. 454–456.

-
- 176 Burykina J. V., Kobelev A. D., Shlapakov N. S., Kostyukovich A. Y., Fakhrutdinov A. N., König B., Ananikov V. P. Intermolecular Photocatalytic Chemo-, Stereo- and Regioselective Thiol–Yne–Ene Coupling Reaction. // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2022. – T. 61 (17).
- 177 Galushko A. S., Prima D. O., Burykina J. V., Ananikov V. P. Comparative Study of Aryl Halides in Pd-Mediated Reactions: Key Factors beyond the Oxidative Addition Step. // *Inorg. Chem. Front.* – 2021. – T. 8 (3). – C. 620–635.
- 178 Kachala V. V., Khemchyan L. L., Kashin A. S., Orlov N. V., Grachev A. A., Zalesskiy S. S., Ananikov V. P. Target-Oriented Analysis of Gaseous, Liquid and Solid Chemical Systems by Mass Spectrometry, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and Electron Microscopy. // *Russ. Chem. Rev.* – 2013. – T. 82 (7). – C. 648–685.
- 179 Zalesskiy S. S., Ananikov V. P. Pd₂(dba)₃ as a Precursor of Soluble Metal Complexes and Nanoparticles: Determination of Palladium Active Species for Catalysis and Synthesis // *Organometallics*. – 2012. – T. 31. – C. 2302–2309.
- 180 Denisova E. A., Kostyukovich A. Yu., Fakhrutdinov A. N., Korabelnikova V. A., Galushko A. S., Ananikov V. P. «Hidden» nanoscale catalysis in alkyne hydrogenation with well-defined molecular Pd/NHC complexes // *ACS Catal.* – 2022. – T. 12. – C. 6980–6996
- 181 Prima D. O., Madiyeva M., Burykina J. V., Minyaev M. E., Boiko D. A., Ananikov V. P. Evidence for “cocktail”-type catalysis in Buchwald–Hartwig reaction. A mechanistic study // *Catal. Sci. Technol.* – 2021. – T. 21.
- 182 Prima D. O., Kulikovskaya N. S., Novikov R. A., Kostyukovich A. Yu., Burykina J. V., Chernyshev V. M., Ananikov V. P. Revealing the Mechanism of Combining Best Properties of Homogeneous and Heterogeneous Catalysis in Hybrid Pd/NHC Systems // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2024. – T. 63 (27). – C. e202317468.
- 183 Reymond J.P., Dubois D., Fouilloux P. Preparation of hydrogenation catalysts supported on stainless steel or carbon fabrics // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1998. – T. 118. – C. 63–72.
- 184 Kurbakov M.Yu., Sulimova V.V., Kopylov A.V., Seredin O.S., Boiko D.A., Galushko A.S., Cherepanova V.A., Ananikov V.P., Determining the orderliness of carbon materials with nanoparticle imaging and explainable machine learning // *Nanoscale*. – 2024. – T. 16. – C. 13663–13676.
- 185 Sahharova L. T., Gordeev E. G., Eremin D. B., Ananikov V. P. Pd-Catalyzed Synthesis of Densely Functionalized Cyclopropyl Vinyl Sulfides Reveals the Origin of High Selectivity in a Fundamental Alkyne Insertion Step // *ACS Catal.* – 2020. – T. 10 (17) – C. 9872–9888.
- 186 Werner G., Rodygin K. S., Kostin A. A., Gordeev E. G., Kashin A. S., Ananikov V. P. A solid acetylene reagent with enhanced reactivity: fluoride-mediated functionalization of alcohols and phenols // *Green Chem.* – 2017. – T. 19(13). – C. 3032–3041.

Список публикаций по теме диссертационного исследования

Статьи в реферируемых и рецензируемых журналах:

1. Boiko D. A., Korabelnikova V. A., Gordeev E. G., Ananikov V. P. Integration of thermal imaging and neural networks for mechanical strength analysis and fracture prediction in 3D printed plastic parts // Sci. Rep. – 2022. – Т. 12. – С. 8944. Импакт-фактор: 3,8.
2. Korabelnikova V. A., Gordeev E. G., Ananikov V. P. Systematic study of FFF materials for digitalizing chemical reactors with 3D printing: superior performance of carbon-filled polyamide // React. Chem. Eng. – 2023. – Т. 8. – С. 1613–1628. Импакт-фактор: 3,4.
3. Korabelnikova V. A., Gyrdaymova Y. V., Gordeev E. G., Potorochenko A. N., Rodygin K. S., Ananikov V. P. // 3D printing for safe organic synthesis in mixed liquid/gas-phase chemistry // React. Chem. Eng. – 2024. Advance Article. Импакт-фактор: 3,4.

Тезисы устных и постерных докладов на научных конференциях:

4. Korabelnikova V. A., Gordeev E. G., Boiko D.A., Ananikov V. P. / Promising materials for the production of laboratory chemical FDM microreactors // Тезисы докладов VI north caucasus organic chemistry symposium, Ставрополь, Россия, 18-22 апреля 2022 г., с. 241.
5. Корабельникова В. А., Гордеев Е. Г., Анаников В. П. / Перспективные материалы для химического оборудования, изготовленного методом FDM 3D-печати // Тезисы докладов XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, Россия, 16-19 мая 2022 г., с. 273.
6. Корабельникова В. А., Гордеев Е. Г., Анаников В. П. / Композитные и суперинженерные полимерные материалы для аддитивного производства лабораторных реакторов // Тезисы докладов XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, Россия, 15-19 мая 2023 г., с. 357.
7. Корабельникова В. А., Гордеев Е. Г., Анаников В. П. / Реализация процесса трансферного гидрирования алкинов в проточных системах FFF-реакторов // Тезисы докладов X Молодежной конференции ИОХ РАН, Москва, Россия, 29-31 мая 2023 г., с. 84.
8. Корабельникова В. А., Гордеев Е. Г., Анаников В. П. / Трансферное гидрирование дифенилацетилена в проточных FFF реакторах // Тезисы докладов XXV Международной конференции по химическим реакторам (ХимРеактор-25), Тюмень, Россия, 8-13 октября 2023 г., с. 308-309.
9. Корабельникова В. А., Гырдымова Ю. В., Гордеев Е. Г., Потороченко А. Н., Родыгин К. С., Анаников В. П. / Реализация безопасного органического синтеза с использованием аддитивных технологий // Тезисы докладов XXV Юбилейной Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, Россия, 20–24 мая 2024 г., с. 161.
10. Korabelnikova V. A., Gordeev E. G., Ananikov V. P. / Catalytic reaction of transfer hydrogenation in the flow system of FFF-reactors // Тезисы докладов 2nd Sino-Russian Symposium on Chemistry and Materials, Москва, Россия, 29 мая-1 июня 2024 г., с. 101.

11. Корабельникова В. А., Гырдымова Ю. В., Гордеев Е. Г., Потороченко А. Н., Родыгин К. С., Анаников В. П. / Аддитивные технологии для безопасного органического синтеза с использованием газообразных реагентов // Тезисы докладов VI Всероссийской конференции по органической химии, Москва, Россия, 23-27 сентября 2024 г., с. 220.

12. Корабельникова В. А., Гордеев Е. Г., Анаников В. П. / 3D-печать методом экструзионного наплавления для создания новых технологий в тонком органическом синтезе // Тезисы докладов Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение» (YOUNG ISC), Санкт-Петербург, Россия, 3-6 декабря 2024 г., с. 79.

Приложение 1.

Таблица 1. Характеристики пластиков и основные параметры печати.

Material	PLA+	TPU	PC+	PA6-CF	PA	PP-GF30	PP
Производитель	ESUN	ESUN	Raise3D	ESUN	ESUN	FILAMENTARNO	FL33
Цвет	Белый	Прозрачный	Прозрачный	Чёрный	Прозрачный	Чёрный	Прозрачный
Диаметр прутка (филамента), мм	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
Наличие юбки (брима)	no	no	no	no	yes	no	yes
Фиксация к платформе	адгезив	адгезив	бумажный скотч	адгезив	адгезив	PP скотч	PP скотч
Температура в экструдере, °C	230	230	260	275	245	245	240
Температура стола, °C	70	100	100	105	100	60	110
Температура радиатора (охлаждение), °C	52	80	90	80	80	80	80
Множитель экструзии*	1.00	1.00	0.98	1.01	1.00	1.00	0.85
Температура сопла для первого слоя, °C	220	250	260	280	250	250	240
Температура стола для первого слоя, °C	70	100	100	110	100	95	110
Толщина первого слоя, %	100	100	100	100	100	100	100
Охлаждение детали, %	10	0	0	0	0	0	40

* для изготовления образцов с целью определения химической стойкости в различных растворителях, термостойкости, механической прочности и усадки

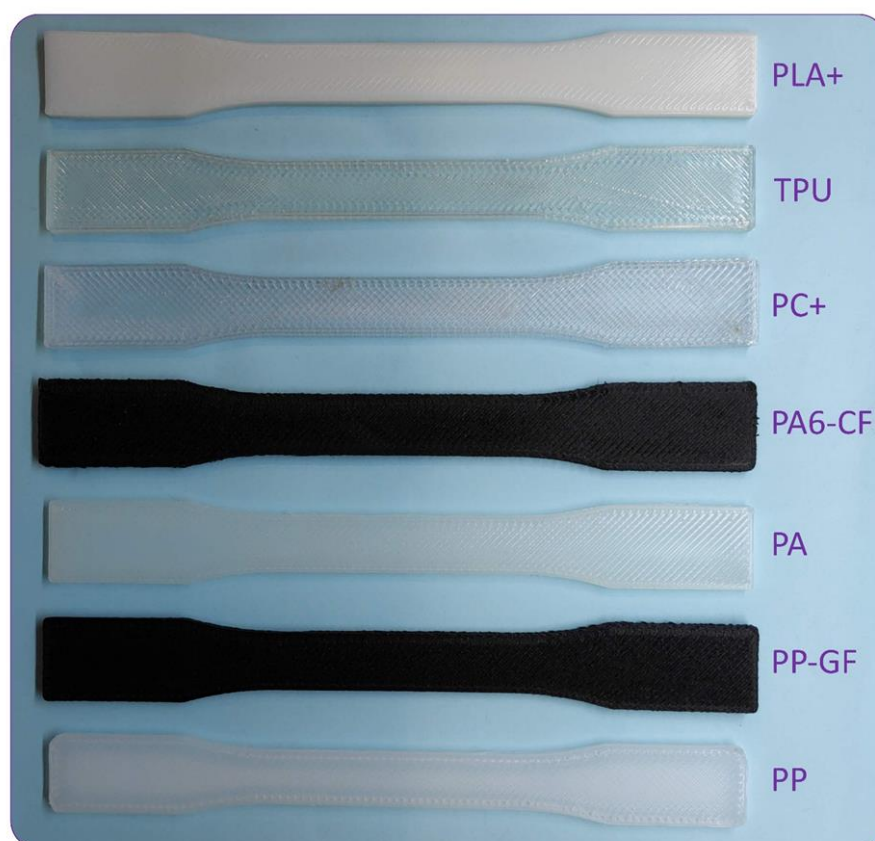


Рисунок 1. FFF-образцы для испытаний на растяжение с углом заполнения 45° относительно направления приложения нагрузки.



Рисунок 2. FFF-образцы для испытаний на растяжение с углом заполнения 0° относительно направления приложения нагрузки.

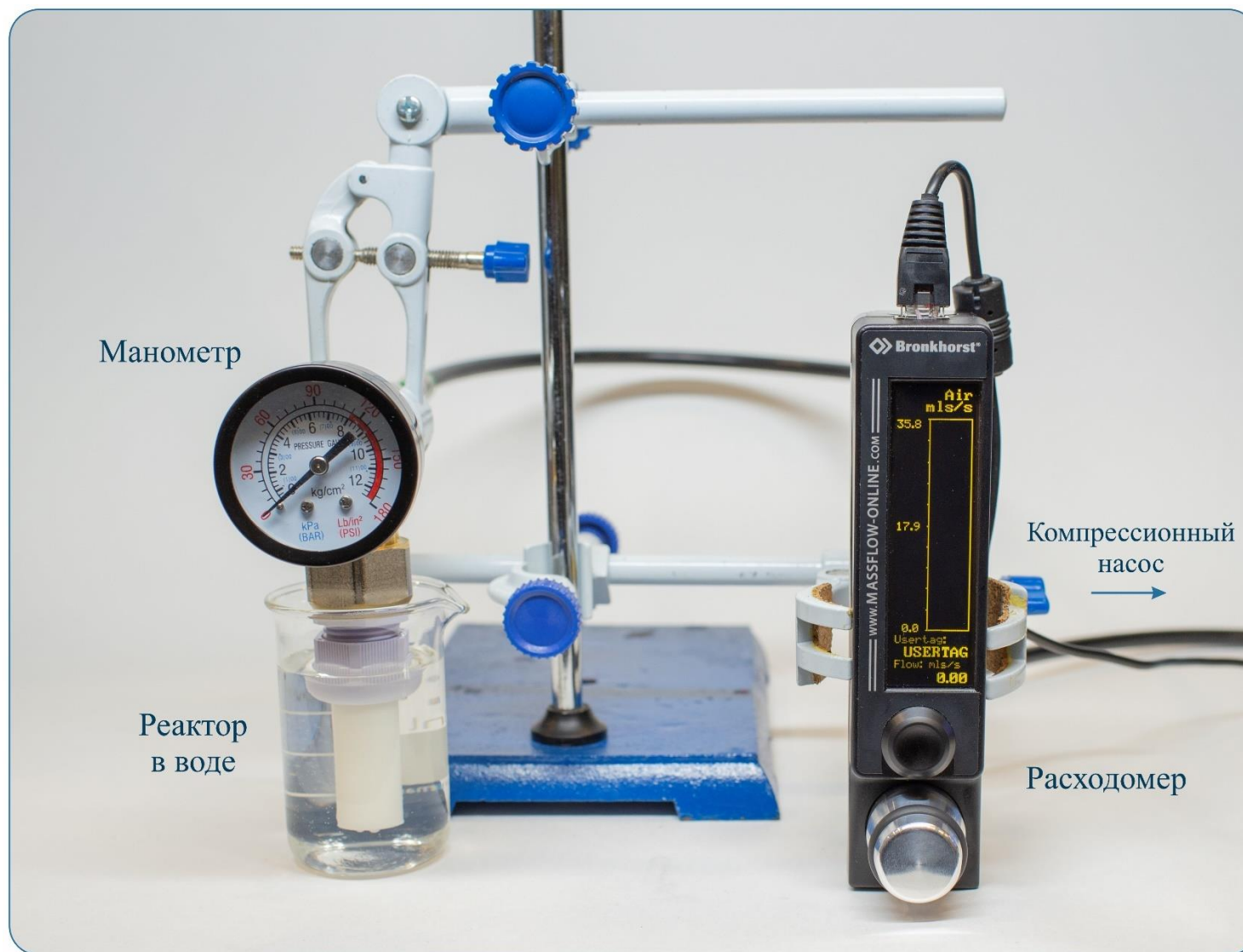


Рисунок 3. Установка для определения микропористости изделий.

Приложение 2.

Таблица 1. Параметры печати образцов для испытаний на механическую прочность FFF-изделий

	PEEK	PEEK-CF13	PP+	PP-GF	PP-CF	PPS-GF	PA-CF	PA6-CF
Производитель	REC	REC	REC	Filamentarno	PICASO	Filamentarno	ESUN	ESUN
Цвет	Натуральный	Натуральный	Прозрачный	Чёрный	Чёрный	Чёрный	Чёрный	Чёрный
Диаметр сопла, мм	0.4	0.4	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Ширина экструзии, мм	0.48	0.48	0.36	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62
Высота слоя, мм	1.5	1.5	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Марка адгезива	F2 gluster pro	F2 gluster pro	ПП скотч	ПП скотч	ПП скотч	ULTIMATUM	CubeGlue	CubeGlue
Скорость печати, мм/сек	100	100	40	40	40	60	60	60
Температура в экструдере, °C	445	445	240	250 (1 слой), 245 (остальные)	245	330	260	275
Температура стола, °C	150	150	110	50	110	110	90	105
Коэффициент подачи	0.96	0.96	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
Температура в камере, °C	95	95	40	30	40	Открытая камера	40	50

Таблица 2. Параметры печати образцов для испытаний на химическую стойкость FFF-изделий в различных средах

	PEEK	PEEK-CF	PP+	PP-GF	PP-CF	PPS-GF	PA-CF	PA6-CF
Производитель	REC	REC	REC	Filamentarno	PICASO	Filamentarno	ESUN	ESUN
Цвет	Натуральный	Натуральный	Прозрачный	Чёрный	Чёрный	Чёрный	Чёрный	Чёрный
Диаметр сопла, мм	0.4	0.4	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Ширина экструзии, мм	0.48	0.48	0.36	0.60	0.60	0.62	0.60	0.60
Высота слоя, мм	0.13	0.13	0.20	0.35	0.35	0.15	0.35	0.35
Марка адгезива	F2 gluster pro	F2 gluster pro	ПП скотч	ПП скотч	ПП скотч	ULTIMATUM	CubeGlue	CubeGlue
Скорость печати, мм/сек	60,35	60,35	40	40	40	60	60	60
Температура в экструдере, °C	435	435	240	250 (1 слой), 245 (остальные)	245	330	260	275
Температура стола, °C	150	150	110	95	110	110	90	105
Коэффициент подачи	0.95	0.955	0.95	1.00	0.98	0.95	0.95	0.95

Температура в камере, °C	95	95	40	30	40	Открытая камера	40	50
--------------------------	----	----	----	----	----	--------------------	----	----

Таблица 3. Параметры печати для получения герметичных FFF-образцов, работающих в условиях избыточного внутреннего давления.

	PP+	PP-CF	PP-GF	PA-CF	PA6-CF	PPS-GF	PEEK	PEEK-CF
Диаметр сопла, мм	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4
Ширина экструзии, мм	0.72	0.72	0.62	0.62	0.62	0.48	0.48	0.48
Высота слоя, мм	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.13	0.13	0.13
Температура в экструдере, °C	260	250	245	260	275	380	445	445
Температура стола, °C	60	60	80	90	105	140	150	150
Коэффициент подачи	0.98, 0.96, 1.19	0.98, 0.96, 1.19	1.1	1.05	1.1	1.00	0.96 0.94	0.96 0.94
Температура в камере, °C	22	22	30	40	50	80	100	100

Таблица 4. Параметры печати для получения герметичных FFF-образцов, работающих в условиях вакуума.

	PP+	PP-CF	PP-GF	PA-CF	PA6-CF	PPS-GF	PEEK	PEEK-CF
Диаметр сопла, мм	0.6	0.6	0.5	0.5	0.6	0.8	0.6	0.8
Ширина экструзии, мм	0.72	0.72	0.62	0.62	0.72	0.48	0.72	0.96
Высота слоя, мм	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.25	0.2	0.25
Температура в экструдере, °C	250	260	245	260	310	380	445	450
Температура стола, °C	60	60	80	90	140	140	150	150
Коэффициент подачи	0.99	0.97	1.1	1.05	1.09	0.94	0.96	0.96
Температура в камере, °C	22	22	30	40	70	60	100	100

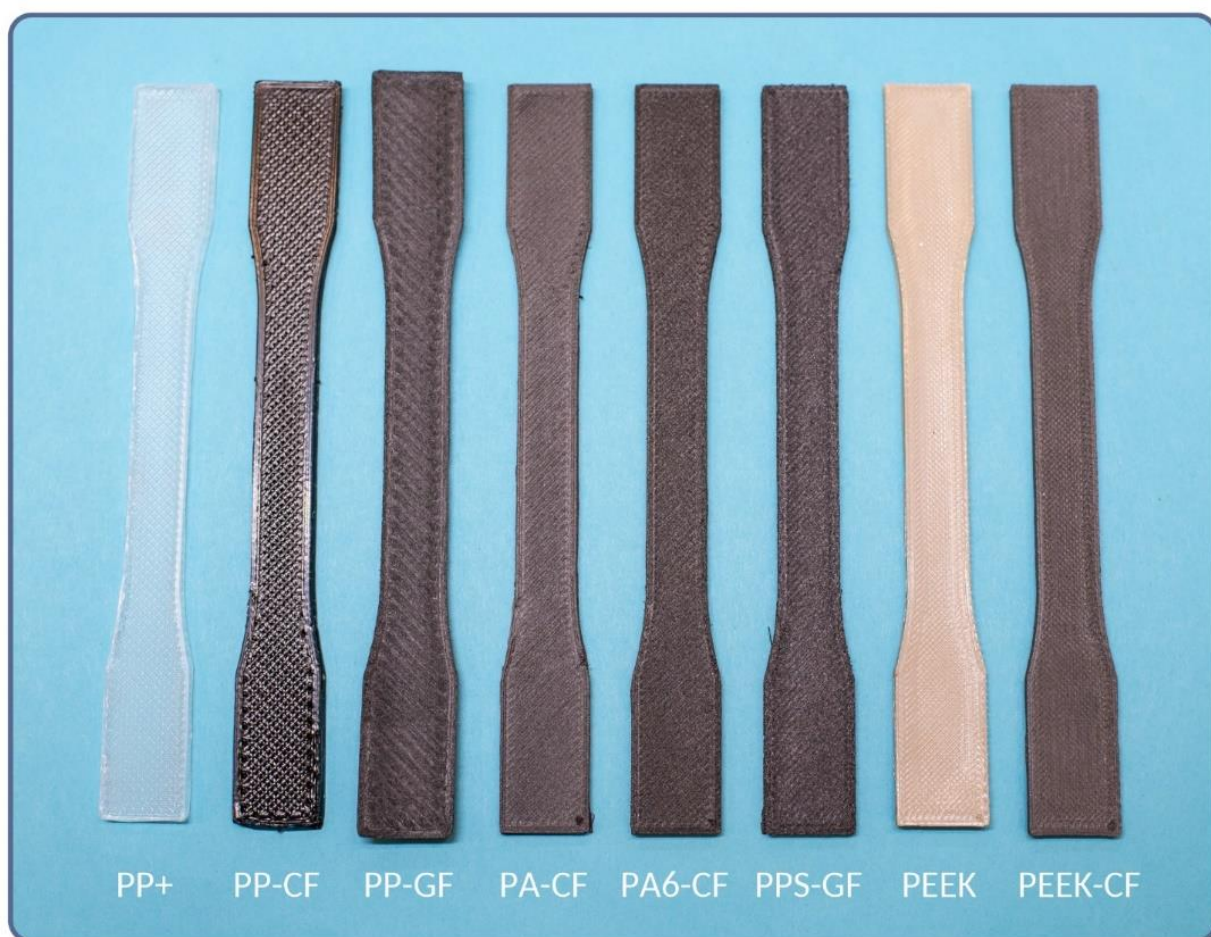


Рисунок 1. FFF-образцы для испытаний на растяжение с углом заполнения 45° относительно направления приложения нагрузки, изготовленные из PP, PP-CF, PP-GF, PA-CF, PA6-CF, PPS-GF, PEEK, PEEK-CF.



Рисунок 2. Изготовленные методом FFF герметичные реакторы, работающие в условиях избыточного внутреннего давления.

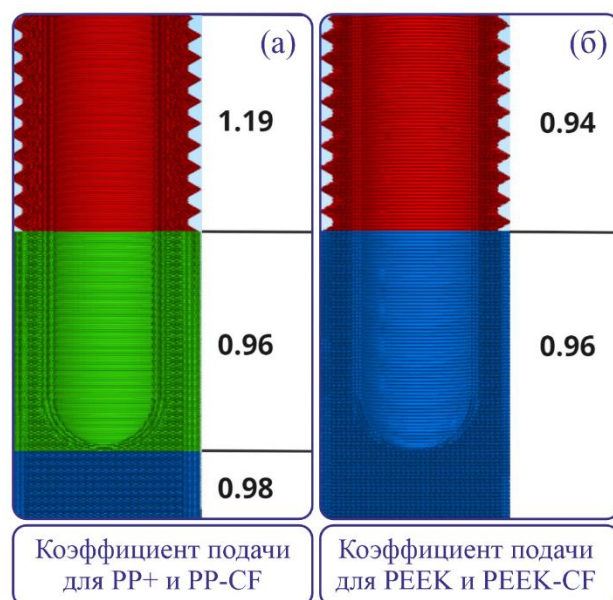


Рисунок 3. Варьирование коэффициента подачи при печати из: (а) PP+, PP-CF и (б) PEEK, PEEK-CF

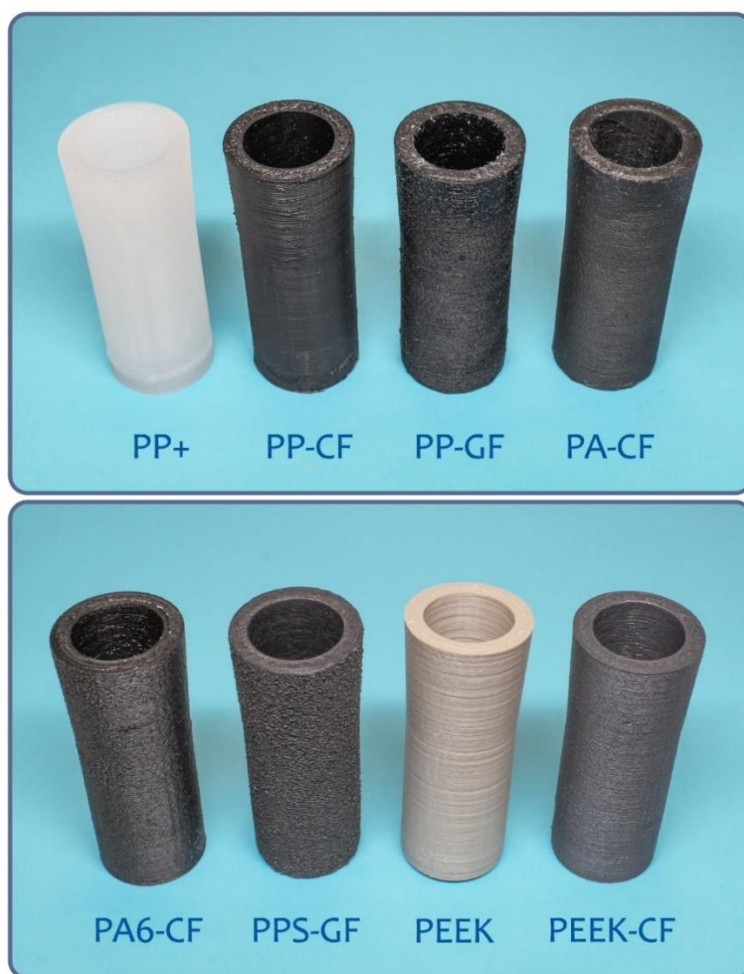


Рисунок 4. Изготовленные методом FFF герметичные реакторы, работающие в условиях вакуума.

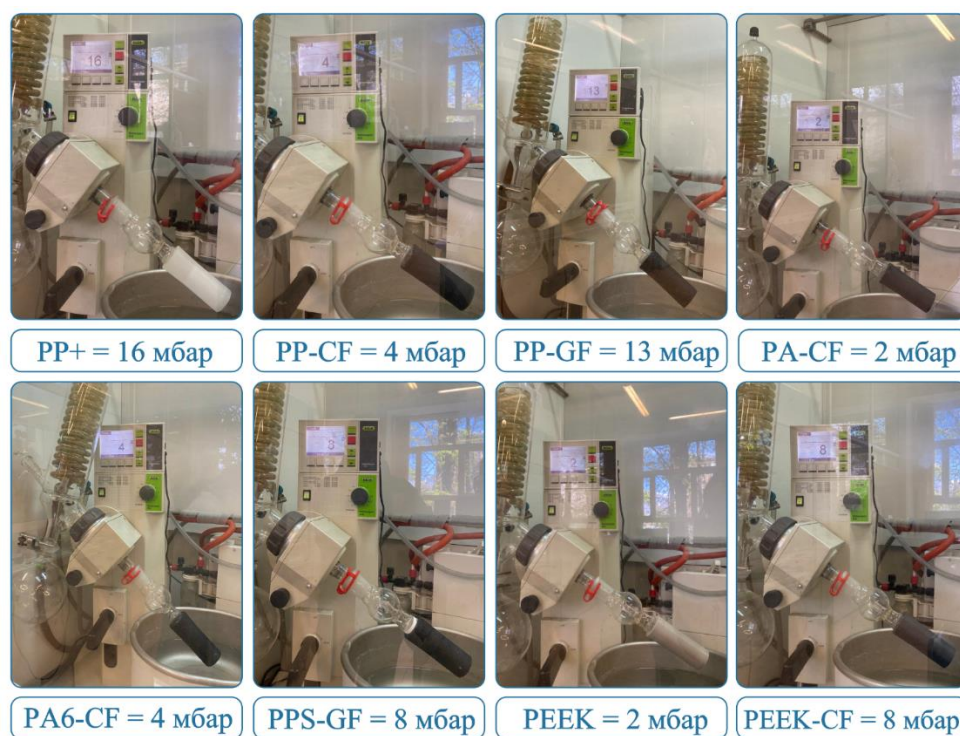


Рисунок 5. Изготовленные методом FFF герметичные реакторы, работающие в условиях вакуума. Испытания на герметичность с использованием роторного испарителя.

Приложение 3.

Таблица 1. Параметры печати FFF-реакторов из различных термопластов

Параметр	PETG	PP-GF	PA-CF
Сушка пластика перед печатью	да	да	да
Температура сушки, °C	60	60	80
Время сушки (минимум), ч	1	2	5
Печать в закрытой камере	нет	нет	да
Печать на подложке	нет	да	нет
Использование аэрозольного адгезива	да	нет	да
I-реактор (5 мм)			
Параметр	PETG	PP-GF	PA6-CF
Диаметр сопла, мм	0.5	0.5	0.5
Ширина экструзии, мм	0.65	0.62	0.62
Коэффициент экструзии (k)	0.98	1.00	0.98
Ретракция	1	1	1
Высота слоя, мм	0.25	0.25	0.25
Температура экструдера, °C	240	240	260
Температура стола, °C	90	80	100
Использование брима	да	да	да
Время печати	2 часа 33 мин	3 часа 1 мин	3 часа 1 мин
I-реактор (3 мм)			
Параметр	PETG	PP-GF	PA-CF
Диаметр сопла, мм	0.5	0.5	0.5
Ширина экструзии, мм	0.65	0.62	0.62
Коэффициент экструзии (k)	1.1	1.15	0.98
Ретракция	1	1	1
Высота слоя, мм	0.25	0.35	0.25

Температура экструдера, °C	265	290	250
Температура стола, °C	110	60	110
Использование брима	да	да	да
Время печати	2 часа 33 мин	1 ча 36 мин	2 часа 13 мин
Масса пластика, г	-	42.38	34.69
Y-реактор			
Параметр	PETG	PP-GF	PA-CF
Диаметр сопла, мм	0.5	0.5	0.5
Ширина экструзии, мм	0.64	0.62	0.63
Коэффициент экструзии (k)	1.06	1.04	0.99
Ретракция	1	1	1
Высота слоя, мм	0.25	0.25	0.25
Температура экструдера, °C	236	240	250
Температура стола, °C	70	50	110
Использование брима	да	да	да
Время печати	4 часа 38 мин	4 часа 44 мин	4 часа 41 мин
Масса пластика, г	93.75	91.30	87.27
H-реактор			
Параметр	PETG	PP-GF	PA-CF
Диаметр сопла, мм	0.5	0.5	0.5
Ширина экструзии, мм	0.64	0.65	0.64
Коэффициент экструзии (k)	1.06	1.05	1.05
Ретракция	1	1	1
Высота слоя, мм	0.25	0.25	0.25
Температура экструдера, °C	236	240	250
Температура стола, °C	80	50	110
Использование брима	да	да	да
Время печати	4 часа 18 мин	4 часа 8 мин	4 часа 12 мин
Масса пластика, г	96.91	93.18	92.84

Таблица 2. Оптимизация параметров предохранительных разрывных мембран для сброса давления.

	Диаметр мембраны, мм	Толщина мембраны, мм	Ширина экструзии (w), мм	Коэффициент экструзии (k)	Герметичность, бар	Разрыв мембраны при, бар
PETG						
1	5	0.25	0.63	0.98	7.5)	>7.5
2	10	0.15	0.63	0.98	7.5	>7.5
3	12	0.05	0.63	0.98	по	–
4	12	0.05	0.67	1.00	по	–
5	12	0.1	0.67	1.00	7.5	>7.5
6	15	0.07	0.67	1.00	по	–
7	15	0.05	0.67	1.02	< 1.0	≈ 1.0
8	15	0.07	0.67	1.02	1.5	2.0
9	15	0.1	0.67	1.02	4.0	5.0
PP-GF30						
1	15	0.05	0.7	1.05	1.0	2.0
2	15	0.07	0.7	1.05	5.0	6-7
3	15	0.1	0.7	1.05	7.5	>7.5
PA-CF						
1	15	0.05	0.7	1.02	1.0	≈ 1.5
2	15	0.07	0.7	1.02	2.0	3.0
3	15	0.1	0.7	1.02	7.5	>7.5