

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ПОЛИМЕРЫ

УДК 678.84:678.686

DOI: 10.32743/UniChem.2026.147.9.23361

Совершенствование технологии изготовления силиконовых форм на основе аддитивного производства и эпоксидной модификации поверхности мастер-модели

Музычук Евгений Геннадьевич
индивидуальный предприниматель
Российская Федерация, г. Красноярск
E-mail: smolinist@bk.ru

Improvement of silicone mould manufacturing technology based on additive manufacturing and epoxy modification of the master model surface

Muzychuk Evgenii
Individual entrepreneur
Russia, Krasnoyarsk

Аннотация

Цель исследования — разработка и физико-химическое обоснование технологии изготовления эластичных силиконовых форм, в которой мастер-модель получают методом послойного наплавления (FDM), а её рабочую поверхность перед заливкой силикона аддитивного отверждения модифицируют эпоксидной композицией. Методология включала совмещение аддитивного формообразования матрицы, многослойного нанесения эпоксидного связующего на основе диглицидилового эфира бисфенола А с аминным отвердителем, полного отверждения покрытия с термической постобработкой и заливки двухкомпонентного полисилоксана платинового отверждения при контролируемом температурном режиме с вакуумной дегазацией. Оценка проводилась по шероховатости рабочей поверхности, полноте отверждения контактного слоя силикона, точности воспроизведения геометрии и ресурсу формы. Показано, что эпоксидный слой заполняет межслойные каверны матрицы и формирует сплошную сшитую плёнку, устраняющую открытую пористость и механическое сцепление силикона с подложкой. Многоступенчатое нанесение покрытия снижает шероховатость рабочей поверхности матрицы с Ra 10–25 мкм до 0,5–2 мкм при трёх слоях, а отклонения размеров отливки от цифровой модели не превышают 0,7 мм и носят характер систематической усадки. Установлено ключевое ограничение: непрореагировавшие амины покрытия ингибируют платиновый катализатор

Библиографическое описание: Музычук Е.Г. Совершенствование технологии изготовления силиконовых форм на основе аддитивного производства и эпоксидной модификации поверхности мастер-модели // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 9(147). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23361>

гидросилилирования, поэтому обязательны точная стехиометрия, полное отверждение эпоксидного слоя и контрольная проба на совместимость. Практическая значимость подтверждена внедрением: технология обеспечила более чем трёхкратное сокращение продолжительности производственного цикла, на её основе выпущено и реализовано свыше 50 000 единиц продукции. Техническое решение защищено патентом Российской Федерации № 2819935.

Abstract

The aim of the study is to develop and physicochemically justify a technology of manufacturing elastic silicone moulds in which the master model is produced by fused deposition modelling (FDM) and its working surface is modified with an epoxy composition prior to casting an addition-cure silicone. The methodology combined additive shaping of the matrix, multilayer application of a bisphenol A diglycidyl ether epoxy binder with an amine hardener, complete curing of the coating with thermal post-curing, and casting of a two-component platinum-cure polysiloxane under a controlled temperature regime. Evaluation was based on surface roughness, completeness of curing of the silicone contact layer, replication accuracy and mould service life. The epoxy layer fills the interlayer cavities of the matrix and forms a continuous crosslinked film that eliminates open porosity and mechanical interlocking with the substrate. Multilayer coating reduces the roughness of the working surface from Ra 10–25 μm to 0.5–2 μm after three layers, while deviations of the casting from the digital model do not exceed 0.7 mm and reflect systematic shrinkage. A key limitation was also identified: unreacted amines of the coating inhibit the platinum hydrosilylation catalyst, so exact stoichiometry, complete curing of the epoxy layer and a compatibility test cast are mandatory steps. The technology reduced the production cycle time more than threefold, and over 50,000 product units have been manufactured and sold on its basis. The solution is protected by patent of the Russian Federation No. 2819935.

Ключевые слова: силиконовая форма, полисилоксан аддитивного отверждения, платиновый катализатор, ингибирование отверждения, эпоксидное покрытие, FDM-печать, шероховатость поверхности.

Keywords: silicone mould, addition-cure polysiloxane, platinum catalyst, cure inhibition, epoxy coating, FDM printing, surface roughness.

Введение

Мелкосерийное производство и быстрое прототипирование изделий из полимерных, гипсовых, восковых и пищевых литевых композиций опирается на формы из силиконовых каучуков холодного отверждения. Наибольшее значение имеют полисилоксаны аддитивного отверждения: их сшивка идёт по реакции гидросилилирования между Si–H-группами сшивающего агента и винильными группами полидиметилсилоксана в присутствии комплексов платины(0) [4; 8], без побочных продуктов, с усадкой на уровне сотых долей процента и точным копированием микрорельефа модели [9].

Себестоимость и длительность изготовления оснастки определяются этапом получения мастер-модели: ручное моделирование или механическая обработка занимают от нескольких дней до недель. Аддитивное производство удешевляет этот этап, причём наиболее доступной

остаётся технология послойного наплавления (FDM): стоимость оборудования и материалов здесь заметно ниже, чем при механической обработке и стереолитографии (SLA), что и определяет её преобладание в мелкосерийном сегменте. Её ограничение геометрическое: поверхность, сформированная укладкой экструдированных нитей, имеет выраженную периодическую слоистость, а типичные значения Ra составляют единицы и десятки микрометров [5]. Для силиконовой формы дефект критичен вдвойне: эластомер копирует микрорельеф матрицы без потерь, а открытая межслойная пористость вызывает механическое заклинивание силикона в неровностях подложки, из-за чего растёт усилие извлечения матрицы и разрушаются тонкие элементы рельефа.

Методы постобработки FDM-поверхностей — шлифование, абразивно-струйная обработка, термическое выглаживание, парофазное сглаживание, нанесение грунтовок и покрытий — систематизированы в обзорах последних лет [5; 10]. Шлифование трудоёмко и нарушает мелкий рельеф; парофазная обработка эффективна прежде всего для АБС-пластика, даёт размерные искажения и требует работы с летучими токсичными средами [7; 10]. Нанесение эпоксидных композиций универсальнее: покрытие не удаляет материал, а достраивает поверхность, снижая шероховатость и повышая жёсткость матрицы [6].

Однако при переходе к постобработке мастер-модели, контактирующей с платиновым силиконом, возникает химическая проблема, в работах по качеству аддитивных поверхностей практически не обсуждаемая. Катализаторы гидросилилирования на основе платины(0) чувствительны к ингибированию соединениями серы, олова и азота: координация донорного атома по платиновому центру выводит катализатор из цикла, и силикон в контактной зоне не отверждается [8; 9]. Поскольку эпоксидные системы отверждаются преимущественно аминными отвердителями [2], их применение решает задачу шероховатости и одновременно порождает риск неотверждения поверхностного слоя формы; на стыке этих задач и лежит научная проблема работы.

Научная новизна работы состоит в интеграции в единый маршрут аддитивного формообразования мастер-модели, многоступенчатой эпоксидной модификации её поверхности и режимов формирования формы, совместимых с платиновой каталитической системой. Цель исследования — разработка и физико-химическое обоснование такой технологии, обеспечивающей снижение шероховатости и повышение точности воспроизведения геометрии при отсутствии ингибирования катализатора. Задачи: обосновать выбор материалов и последовательность операций; определить режимы нанесения и отверждения эпоксидного слоя, исключающие миграцию аминов в зону контакта с силиконом; установить условия заливки и дегазации; оценить результативность решения по данным внедрения.

Материалы и методы

Материалом мастер-модели служили филаменты для FDM-печати — полилактид (PLA) и полиэтилентерефталатгликоль (PETG), химически инертные к платиновым каталитическим системам в отличие от фотополимерных смол и материалов с серо- и оловоорганическими добавками. Для модификации поверхности применена низковязкая эпоксидная композиция холодного отверждения на основе диглицидилового эфира бисфенола А с аминным отвердителем; отверждение идёт по механизму раскрытия оксиранового цикла первичными

и вторичными аминогруппами с образованием пространственной сетки [2]. Соотношение компонентов задавалось расчётом по эпоксидному эквиваленту смолы и аминному водородному эквиваленту отвердителя; избыток отвердителя недопустим, так как непрореагировавшие аминогруппы сохраняют подвижность в сетке и мигрируют к границе раздела с силиконом.

Материал формы — двухкомпонентный компаунд аддитивного отверждения (RTV-2, платиновая каталитическая система) твёрдостью 20–40 единиц по Шору А. Разделительный состав подбирался из совместимых с платиновыми системами; антиадгезивы на основе латекса и оловоорганических соединений исключены.

Оборудование: 3D-принтеры Bambu Lab A1, Bambu Lab A1 mini и Bambu Lab P1S с соплом 0,4 мм; сушилка филамента Creality Space Pi; сушильный шкаф Razz FD96 мощностью 400 Вт; вакуумная камера собственной сборки с пластинчато-роторным насосом ZSJ-1S мощностью 150 Вт и предельным остаточным давлением 2 Па; весы с погрешностью 0,01 г; штангенциркуль; бесконтактный инфракрасный термометр; оптический микроскоп. Оценка проводилась по четырём показателям: шероховатость рабочей поверхности матрицы (параметр Ra по ГОСТ 2789 – 73 [1]); полнота отверждения контактного слоя силикона; точность воспроизведения геометрии, определявшаяся сопоставлением размеров отливки с исходной цифровой моделью при помощи штангенциркуля; ресурс формы. Приводимые далее значения Ra получены в условиях действующего производства, носят оценочный характер и представлены в виде диапазонов; лабораторная профилометрия на поверенном оборудовании не выполнялась и рассматривается как задача дальнейшей работы. Режимы маршрута приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Технологический маршрут изготовления силиконовой формы на основе FDM-матрицы с эпоксидной модификацией поверхности

№	Операция	Контролируемые параметры и критерии
1	Печать мастер-модели методом FDM	Высота слоя 0,1–0,2 мм; 3–4 периметра; ориентация, минимизирующая поддержки на рабочем рельефе
2	Подготовка поверхности матрицы	Обезжиривание изопропиловым спиртом, сушка 30 мин; ацетон, хлорсодержащие растворители и латекс не применяются
3	Нанесение эпоксидного покрытия в 2–3 слоя	Расчётное соотношение компонентов; первый слой тонкий, с затеканием в каверны; следующие — после гелеобразования предыдущего
4	Полное отверждение покрытия	Выдержка при 23 ± 2 °С не менее 24 ч с постотверждением; критерий — отсутствие липкости и следа на салфетке
5	Контрольная проба на совместимость	Навеска силикона 2–5 г на участок покрытия; критерий — полное отверждение без липкого контактного слоя
6	Разделительный состав и заливка силикона	Температура компонентов и помещения 23 ± 2 °С; вакуумная дегазация; заливка тонкой струёй из одной точки
7	Отверждение формы и распалубка	Выдержка по паспорту компаунда; извлечение матрицы без ударных нагрузок

Результаты и обсуждение

Механизм эпоксидной модификации поверхности. Жидкая эпоксидная композиция под действием капиллярных сил затекает в межслойные впадины и поры FDM-матрицы; впадины заполняются материалом, а свободная поверхность жидкости стремится к минимуму площади, поэтому отверждённый профиль оказывается существенно более сглаженным. Однократное нанесение полного эффекта не даёт: первый слой расходуется на пропитку впадин, поэтому сглаживание достигается лишь при многоступенчатой схеме — каждый следующий слой наносится после гелеобразования предыдущего. Отличие от парофазного сглаживания в том, что материал не растворяется и не перераспределяется, а добавляется: не возникает ни коробления, ни неконтролируемой усадки, а решение не привязано к конкретному термопласту [7; 10]. Второй результат — устранение открытой пористости: густосшитая сетка [2] изолирует силикон от подложки, снимает механическое заклинивание эластомера в неровностях и снижает усилие извлечения мастер-модели; дополнительно возрастают жёсткость и износостойкость матрицы, что позволяет использовать её многократно [6].

Ингибирование платинового катализатора как критический фактор технологии. Отверждение силиконов аддитивного типа — каталитическое присоединение Si–H-групп по кратной связи винилсилоксана; активной формой катализатора служат комплексы платины(0), прежде всего катализатор Карстедта [8]. Цикл, описываемый схемой Чалка — Харрода, включает окислительное присоединение связи Si–H к платиновому центру, координацию винильной группы по вакантному месту, миграционное внедрение и восстановительное элиминирование продукта [8; 9]. Соединения с донорными атомами азота и серы, а также олова конкурентно координируются по тем же местам и выводят катализатор из цикла, причём достаточно количеств, соизмеримых с содержанием металла [9]. Ингибирование локально и практически необратимо: контактный слой остаётся липким неограниченно долго при нормальном отверждении остального объёма, и форма с таким дефектом непригодна к эксплуатации.

Источником риска является аминный отвердитель: пока сшивка не завершена, в покрытии присутствуют подвижные амины, способные мигрировать к поверхности раздела. Отсюда три требования маршрута — точное дозирование компонентов, полное отверждение покрытия с постотверждением и контрольная проба перед заливкой основного объёма. Недопустимые в контакте с платиновыми компаундами вещества и меры их исключения сведены в таблице 2.

Таблица 2.

Ингибиторы платиновой каталитической системы и меры их исключения

Группа веществ	Источники в технологическом процессе	Технологическая мера
Соединения азота (амины, амиды, нитрилы)	Непрореагировавший отвердитель, аминсодержащие грунтовки	Точная стехиометрия, полное отверждение и постотверждение, контрольная проба
Соединения серы и олова	Серосодержащие пластилины, каучук, латексные перчатки, остатки конденсационных силиконов	Нитриловые перчатки, отказ от серосодержащих масс, разделение тары для оловянных и платиновых систем

Группа веществ	Источники в технологическом процессе	Технологическая мера
Фотополимеры, акрилаты, растворители	Матрицы из УФ-смола, акриловые лаки, ацетон, липкие ленты	Термопластичные FDM-матрицы, обезжиривание только изопропиловым спиртом, отказ от липких лент

Режимы заливки и дегазации. Полнота заполнения микрорельефа определяется соотношением вязкости компаунда и времени его жизнеспособности. Повышение температуры снижает вязкость и улучшает смачивание, но ускоряет реакцию, сокращает технологическое окно и усиливает разогрев за счёт экзотермии; компромисс — температура компонентов, оснастки и помещения 23 ± 2 °C. Вакуумная дегазация удаляет вовлечённый воздух, а заливка тонкой струёй из одной точки с максимальной высоты вытесняет его из углублений рельефа снизу вверх.

Количественная оценка. Шероховатость лицевой поверхности FDM-матрицы без обработки составляет Ra 10–25 мкм, что соответствует известным данным для послойного наплавления [5; 10]. Нанесение первого слоя эпоксидной композиции снижает Ra до 3–7 мкм, второго — до 3–5 мкм, третьего — до 0,5–2 мкм. Основной вклад в сглаживание профиля даёт первый слой, заполняющий межслойные каверны; второй слой выравнивает остаточные неровности, а третий формирует практически бездефектную поверхность и определяет качество воспроизведения мелкого рельефа. Размерная точность оценивалась сопоставлением отливки с исходной цифровой моделью: отклонения составили минус 0,4 мм по длине, минус 0,2 мм по ширине и минус 0,7 мм по высоте. Отрицательный знак по всем трём измерениям указывает на систематическую усадку, а не на случайный разброс, поэтому отклонения могут компенсироваться корректировкой размеров цифровой модели. Значения получены для отливок из эпоксидной композиции и изменяются в зависимости от материала отливки и условий проведения работ. Сводная оценка результативности приведена в таблице 3.

Таблица 3.

Показатели качества оснастки при традиционном и предложенном маршрутах

Показатель	FDM-матрица без модификации	FDM-матрица с эпоксидной модификацией
Шероховатость рабочей поверхности, Ra, мкм	10–25	3–7 (один слой); 3–5 (два слоя); 0,5–2 (три слоя)
Отклонение размеров отливки от цифровой модели, мм	Не оценивалось	–0,4 (длина); –0,2 (ширина); –0,7 (высота)
Микрорельеф рабочей поверхности	Периодическая слоистость, воспроизводящая высоту слоя печати	Профиль сглажен сплошным эпоксидным слоем, выступы укладки перекрыты
Извлечение матрицы из формы	Затруднено заклиниванием, риск надрыва тонких элементов	Свободное, без повышенных усилий
Отверждение контактного слоя силикона	Риск ингибирования при загрязнённых подложках	Полное при выдержанном режиме отверждения и положительной пробе
Продолжительность производственного цикла	Принята за базовую	Сокращение более чем в три раза

Результаты согласуются с независимыми данными: полимерные, в том числе эпоксидные, покрытия дают наиболее значительное сглаживание профиля среди неразрушающих методов и, в отличие от абразивной и парофазной обработки, не приводят к потере мелкого рельефа [5; 6; 10]; парофазное сглаживание ограничено по номенклатуре термопластов [7].

Промышленная апробация. Технология внедрена в действующее мелкосерийное производство. Маршрут обеспечил более чем трёхкратное сокращение производственного цикла изготовления литьевых изделий по сравнению с традиционной схемой, предполагающей ручное изготовление или механическую обработку мастер-модели. На основе полученных форм произведено и реализовано через маркетплейс свыше 50 000 единиц продукции, что подтверждает устойчивость характеристик оснастки при серийной эксплуатации. Научно-техническая новизна способа защищена патентом Российской Федерации № 2819935 «Способ производства силиконовой формы для отливки изделий» [3].

Заключение

Разработана и обоснована технология изготовления силиконовых форм, объединяющая аддитивное получение мастер-модели, эпоксидную модификацию её рабочей поверхности и заливку полисилоксана аддитивного отверждения при контролируемом температурном режиме. Эпоксидное покрытие выполняет две функции: геометрическую — заполнение межслойных каверн и сглаживание профиля, и барьерную — устранение открытой пористости подложки и механического сцепления с ней эластомера. Многоступенчатое нанесение покрытия снижает шероховатость рабочей поверхности матрицы с Ra 10–25 мкм до 3–7 мкм после первого слоя и до 0,5–2 мкм после третьего, а отклонения размеров отливки от цифровой модели не превышают 0,7 мм и носят характер систематической усадки, компенсируемой корректировкой модели.

Ключевое ограничение совмещения аминно-эпоксидных композиций с силиконами платинового отверждения — ингибирование каталитической системы непрореагировавшими аминами. Оно исключается точным соблюдением стехиометрии, полным отверждением покрытия с постотверждением и контрольной пробой, введённой в маршрут как самостоятельная стадия. Условия заливки, обеспечивающие полноту воспроизведения микрорельефа, включают температуру компонентов и оснастки 23 ± 2 °С, вакуумную дегазацию и заливку тонкой струёй из одной точки.

Результативность подтверждена внедрением: продолжительность производственного цикла сокращена более чем втрое, на основе полученных форм выпущено и реализовано свыше 50 000 единиц продукции. Технология сохраняет низкую себестоимость, не требует специального оборудования и применима в прототипировании и мелкосерийном производстве изделий из полимерных, восковых, гипсовых и пищевых композиций.

Список литературы

1. ГОСТ 2789–73. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики. – М.: Стандартинформ, 2006. – 7 с.

2. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам: пер. с англ. – М.: Энергия, 1973. – 415 с.
3. Пат. 2819935 Российская Федерация. Способ производства силиконовой формы для отливки изделий / Е.Г. Музычук. – 2024.
4. Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. – М.: Химия, 1975. – 296 с.
5. Hashmi A.W., Mali H.S., Meena A. A comprehensive review on surface quality improvement methods for additively manufactured parts // *Rapid Prototyping Journal*. – 2023. – Т. 29, № 3.
6. Hiremath S., Dsouza J.F., Chiniwar D.S., Vasudeva H.M., Mallikarjuna B. Exploring the impact of epoxy coated 3D-printed polymers on surface roughness and mechanical behavior: an experimental and numerical study // *Results in Engineering*. – 2024. – Т. 23. – DOI: 10.1016/j.rineng.2024.102779.
7. Lavecchia F., Guerra M.G., Galantucci L.M. Chemical vapor treatment to improve surface finish of 3D printed polylactic acid (PLA) parts realized by fused filament fabrication // *Progress in Additive Manufacturing*. – 2022. – Т. 7, № 1.
8. Lewis L.N., Stein J., Gao Y., Colborn R.E., Hutchins G. Platinum catalysts used in the silicones industry // *Platinum Metals Review*. – 1997. – Т. 41, № 2.
9. Troegel D., Stohrer J. Recent advances and actual challenges in late transition metal catalyzed hydrosilylation of olefins from an industrial point of view // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2011. – Т. 255, № 13.
10. Wilson V.H. [et al.]. Vapour polishing of fused deposition modelling (FDM) parts: a critical review of different techniques, and subsequent surface finish and mechanical properties of the post-processed 3D-printed parts // *Progress in Additive Manufacturing*. – 2023. – Т. 8.

References

1. [Surface roughness. Parameters and characteristics]. Moscow: Standartinform, 2006. 7 P. (In Russ.)
2. Lee H., Neville K. [Handbook of epoxy resins: transl. from English]. Moscow: Energiya, 1973. 415 P. (In Russ.)
3. E.G. Muzychuk. Patent RU 2819935. [Method for producing a silicone mould for casting products]. – 2024. (In Russ.)
4. Sobolevskiy M.V., Muzovskaya O.A., Popeleva G.S. [Properties and fields of application of organosilicon products]. Moscow: Khimiya, 1975. 296 P. (In Russ.)
5. Hashmi A.W., Mali H.S., Meena A. A comprehensive review on surface quality improvement methods for additively manufactured parts // *Rapid Prototyping Journal*. – 2023. – Т. 29, № 3.
6. Hiremath S., Dsouza J.F., Chiniwar D.S., Vasudeva H.M., Mallikarjuna B. Exploring the impact of epoxy coated 3D-printed polymers on surface roughness and mechanical behavior: an experimental and numerical study // *Results in Engineering*. – 2024. – Т. 23. – DOI: 10.1016/j.rineng.2024.102779.

7. Lavecchia F., Guerra M.G., Galantucci L.M. Chemical vapor treatment to improve surface finish of 3D printed polylactic acid (PLA) parts realized by fused filament fabrication // Progress in Additive Manufacturing. – 2022. – Т. 7, № 1.
8. Lewis L.N., Stein J., Gao Y., Colborn R.E., Hutchins G. Platinum catalysts used in the silicones industry // Platinum Metals Review. – 1997. – Т. 41, № 2.
9. Troegel D., Stohrer J. Recent advances and actual challenges in late transition metal catalyzed hydrosilylation of olefins from an industrial point of view // Coordination Chemistry Reviews. – 2011. – Т. 255, № 13.
10. Wilson V.H. [et al.]. Vapour polishing of fused deposition modelling (FDM) parts: a critical review of different techniques, and subsequent surface finish and mechanical properties of the post-processed 3D-printed parts // Progress in Additive Manufacturing. – 2023. – Т. 8.