ОТЗЫВ

ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

кандидата технических наук, доцента Бабкиной Любови Анатольевны на диссертационную работу Руденко Юрия Геннадьевича на тему: «Светоотверждаемые уретан(мет)акрилатные композиции для технологии фотополимеризации в ванне», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

Актуальность темы диссертационной работы

Рассматриваемая диссертационная работа посвящена разработке светоотверждаемых уретан(мет)акрилатных композиций для фотополимеризации в ванне (VPP). На мой взгляд, выбранное направление является актуальным как с научной, так и с технологической точки зрения. Современные аддитивные производства SLA-, DLP- и LCD-процессы, в частности технология фотополимеризации в ванне (VPP), которые на сегодняшний день являются одним из наиболее динамично развивающихся и востребованных областей получения изделий сложной геометрии высокой точности для нужд медицины, стоматологии, точного инженеринга и прототипирования. Ключевым ограничением для широкого внедрения этих современных процессов остается сравнительно узкий ассортимент функциональных фотополимерных материалов, которые должны отвечать высоким требованиям таким как низкая и стабильная вязкость, высокая реакционная способность, достаточная глубина отверждения, хорошая точность воспроизведения геометрии и требуемый комплекс механических свойств. Согласование этих характеристик во многом определяет сложность разработки новых светоотверждаемых систем.

Особенно следует отметить, что автор не ограничивается подбором рецептуры готовой композиции, а рассматривает проблему последовательно – от

молекулярного строения олигомера до параметров экспонирования и свойств напечатанного изделия. В работе исследуются как жёсткие уретанакрилатные системы, так и более мягкие олигоуретан(мет)акрилатные материалы, в том числе композиции с повышенной эластичностью и способностью к самовосстановлению. Отдельный интерес представляет изучение влияния интенсивности излучения, длины волны, температуры и природы фотоинициатора на процесс фотополимеризации и точность VPP-печати.

Считаю такую постановку исследования обоснованной. Она позволяет связать химическое строение исходных компонентов с параметрами технологического процесса и эксплуатационными характеристиками изделий, а полученные закономерности имеют значение не только для конкретных составов, исследованных в диссертации, но и для дальнейшего направленного проектирования светоотверждаемых материалов.

Цель, задачи и общая характеристика работы

Целью диссертации является создание методологии получения светоотверждаемых материалов, сочетающих пониженную вязкость, высокую скорость фотополимеризации и точность печати с требуемым уровнем физико-механических свойств. Для достижения поставленной цели автором сформулированы задачи по разработке новых подходов к получению прочных и эластичных материалов, установлению закономерностей влияния строения олигоуретан(мет)акрилатов и олигоуретанмочевинметакрилатов на свойства композиций, изучению влияния параметров источника излучения на процесс фотополимеризации и точность, а также оценке влияния компонентов композиций на цитотоксичность.

Диссертация изложена на 159 страницах, содержит введение, литературный обзор, экспериментальную часть, главу с результатами и их обсуждением, заключение, список сокращений, список литературы из 193 источников и

приложение. Работа включает 101 рисунок и 16 таблиц. Основные результаты опубликованы в 11 печатных работах, включая 5 статей в изданиях, индексируемых Scopus, и представлены на международных и всероссийских конференциях. Следует отдельно отметить, что опубликованные работы имеют высокие показатели цитирования, что дополнительно подтверждает актуальность выполненной работы.

Структура и содержание диссертации

Во введении автор последовательно обосновывает актуальность выбранной темы, формулирует цель и задачи исследования, положения, выносимые на защиту, характеризует научную новизну и практическую значимость работы. Следует отметить, что сформулированные задачи в целом логично соответствуют заявленной цели и далее находят отражение в экспериментальной части диссертации.

Первая глава представляет достаточно подробный литературный обзор по фотополимеризации в ванне (VPP), составу светоотверждаемых материалов, природе фотоинициаторов и уретанакрилатных (ОУ(М)А) уретанмочевинметакрилатных (ОУММА) олигомеров, а также подходам к их синтезу. Положительно оцениваю то, что автор уделяет внимание не только химии получения этих олигомеров, но и связи их строения с реологическими, кинетическими и физико-механическими характеристиками. Такой анализ создаёт необходимую основу для постановки собственных экспериментов.

Во второй главе приведены характеристики исходных веществ, методики синтеза и комплекс применённых методов исследования. Для подтверждения строения и оценки свойств использованы ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектроскопия, ИК-Фурье-спектроскопия, ДСК и фото-ДСК, гель-проникающая хроматография, APPI-масс-спектрометрия, ротационная реометрия, спектрофотометрия, механические испытания, оптическое 3D-сканирование и методы клеточной биологии.

Совокупность выбранных методов соответствует характеру поставленных задач и позволяет рассматривать полученные результаты как достаточно обоснованные.

Основной объём собственных результатов представлен в третьей главе. В первом её блоке автор исследует влияние строения олигоуретанакрилатов на вязкость, реакционную способность и физико-механические свойства композиций. Синтезирована серия олигомеров с закономерно изменяемой функциональностью и природой боковых заместителей. Наиболее показательной считаю установленную возможность регулировать вязкость и конечную конверсию двойных связей за счёт введения нереакционноспособных фрагментов. Наиболее показательной считаю установленную возможность регулировать вязкость и конечную конверсию двойных связей за счёт введения нереакционноспособных фрагментов. В частности, бутильные заместители позволили получить композиции с благоприятным сочетанием технологичности и механических свойств.

Во втором блоке рассмотрен более сложный с химической точки зрения подход к созданию мягких и эластичных материалов на основе олигоуретанметакрилатов и олигоуретанмочевинметакрилатов. Автор использует *трет*-бутиламиноэтилметакрилат в качестве блокирующего агента изоцианатных групп и далее реализует формирование взаимопроникающих полимерных сетей с участием агентов удлинения цепи. Представленные результаты показывают возможность изменять соотношение прочности и относительного удлинения выбором природы удлинителя цепи. Отдельно отмечу результат по восстановлению прочности при разрыве до 93% для одной из исследованных систем, поскольку он демонстрирует перспективность выбранного подхода для самовосстанавливающихся светоотверждаемых материалов.

Третий блок посвящён влиянию параметров светового воздействия. Автор показывает, что при постоянной энергетической дозе увеличение интенсивности излучения в прозрачных системах сопровождается ростом критической энергии фотополимеризации (E_c) и снижением максимальной конверсии двойных связей.

На мой взгляд, это один из наиболее интересных результатов работы, поскольку на практике режим печати нередко описывается только через дозу излучения. Полученные данные показывают, что одинаковая доза при различной интенсивности не обязательно приводит к одинаковому состоянию полимерной сетки. Дополнительно исследовано влияние температуры, длины волны и интенсивности на глубину проникновения и точность печати.

В заключительном экспериментальном блоке автором сопоставлен ряд коммерчески доступных ацилфосфиноксидных фотоинициаторов. Исследованы их влияние на критическую энергию фотополимеризации (E_c) и глубину проникновения (D_p), точность печати и цитотоксичность in vitro. Положительно оцениваю стремление автора рассматривать фотоинициатор не только как компонент, определяющий скорость отверждения, но и как фактор, влияющий одновременно на геометрическую точность и свойства материала, значимые для потенциального медицинского применения. Предложенный экспресс-метод оценки точности по минимальному зазору между сопрягаемыми элементами представляется удобным для сравнительного скрининга составов.

Научная новизна результатов

Оценивая научную новизну диссертации, прежде всего следует отметить установленную автором взаимосвязь между строением уретан(мет)акрилатных и уретанмочевинметакрилатных олигомеров и комплексом свойств светоотверждаемых композиций. Показано, что варьирование акриловой функциональности, природы боковых заместителей и исходного изоцианата позволяет направленно изменять вязкость, реакционную способность, конверсию двойных связей и физико-механические характеристики отверждённого материала. Существенным новым результатом является применение *трет*-бутиламиноэтилметакрилата для получения ОУММА с блокированными изоцианатными группами и последующим формированием сетки при участии

агентов удлинения цепи, что позволило получить эластичные материалы с регулируемыми механическими свойствами и эффектом самовосстановления.

К научно значимым результатам относится систематическое исследование влияния параметров светового воздействия на VPP-процесс. Автором установлено, что интенсивность излучения при неизменной энергетической дозе влияет на E_c, D_p и степень конверсии двойных связей, а повышение температуры до определённого диапазона способствует росту конверсии. Впервые в рамках одной работы сопоставлен широкий ряд ацилфосфиноксидных фотоинициаторов по спектральным, фотополимеризационным, геометрическим и цитотоксическим характеристикам. В совокупности эти результаты расширяют представления о взаимосвязи «строение компонента – условия фотополимеризации – свойства напечатанного изделия».

Практическая значимость результатов

Практическая значимость работы определяется тем, что установленные закономерности могут быть непосредственно использованы при разработке и оптимизации светоотверждаемых композиций для VPP. Автором показано, каким образом за счёт химического строения олигомера можно регулировать реологические и механические характеристики материала, а также как параметры излучения и температура постобработки влияют на полноту отверждения и свойства изделия. Это представляет практический интерес при переносе рецептур между принтерами с различными источниками света и при выборе режимов экспонирования.

Отдельно следует отметить разработку экспресс-метода оценки точности 3D-печати с использованием калиброванных металлических втулок, что имеет самостоятельное прикладное значение для оперативного контроля технологических процессов аддитивного производства. Практическая ценность диссертации подтверждается разработкой конкретных рецептур светоотверждаемых материалов

инженерного и медицинского назначения на основе установленых количественных закономерностей влияния химической структуры уретан(мет)акриловых и уретанмочевинметакриловых олигомеров, фотоинициирующих систем с учётом точности и цитотоксичности in vitro. Важным практическим достижением автора является успешное промышленное внедрение разработанного светоотверждаемого материала «HARZ Labs Dental Model Light Grey» в производство. Результаты работы потенциально могут быть использованы при технологической настройке процессов 3D-печати и постобработки.

Достоверность и обоснованность результатов

Достоверность полученных результатов, на мой взгляд, обеспечивается комплексным характером проведённого исследования и использованием взаимодополняющих методов анализа. Автор сопоставляет серии соединений закономерно изменяемого строения, подтверждает состав и структуру синтезированных продуктов спектральными и хроматографическими методами, исследует фотополимеризационную кинетику, реологию, механические и биологические свойства напечатанных объектов и параметры печати.

Важно, что выводы в большинстве случаев опираются не на единичный показатель, а на совокупность данных. Изменение химического строения сопоставляется с молекулярно-массовыми и реологическими характеристиками, фотополимеризационные параметры – с рабочими кривыми и точностью печати, а механические свойства рассматриваются с учётом условий постобработки и особенностей формируемой сетки. Представленный экспериментальный материал считаю достаточным для обоснования основных положений и выводов диссертации.

Замечания и вопросы по диссертационной работе

Наряду с отмеченными достоинствами работа содержит ряд положений, которые требуют дополнительного пояснения или могли бы быть изложены более строго.

1. Во введении указано внедрение материала HARZ Labs Dental Model Light Grey. Для усиления практической части диссертации было бы полезно конкретизировать, какие именно результаты настоящей работы были использованы при разработке или оптимизации данного продукта, а также привести сведения о масштабе апробации или производственных показателях, если такие данные могут быть раскрыты.
2. В разделе 3.1 Влияние строения ОУА на свойства светоотверждаемых материалов 3.1.1 Синтеза ОУА для VPP высокие показатели динамической вязкости и значения расширения молекулярно-массового распределения для олигомеров на основе фурфурилового спирта интерпретируется как возможное следствие межмолекулярной реакции Дильса–Альдера, но прямых доказательств образования данных аддуктов не приведено. Было бы полезно подтвердить данную гипотезу независимым структурным методом либо скорректировать формулировки, представив данное утверждение как теоретическое предположение.

Перечисленные замечания и вопросы не снижают общей научной и практической ценности диссертационной работы и в значительной степени относятся к полноте обсуждения и форме представления отдельных результатов.

Совокупность полученных результатов обладает научной новизной и практической значимостью, выводы в целом обоснованы экспериментальными данными, а объём публикаций и апробации соответствует содержанию выполненного исследования.

Диссертационная работа соответствует пунктам паспорта специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (Технические науки) в части: п. 1 – «Физико-химические основы

технологии синтетических и природных полимеров, разработка рецептуры; процессы синтеза (в том числе нетрадиционные) в эмульсии, суспензии, процессы в расплаве и твердой фазе, очистка готового продукта и его характеристика.», п. 2. – «Полимерные материалы и изделия: пластмассы, волокна, каучуки, резины, пленки, покрытия, нетканые материалы, натуральные, искусственные и синтетические кожи, клеи, компаунды, композиты, бумага, картон, целлюлозные и прочие композиционные материалы, включая наноматериалы; свойства синтетических и природных полимеров, фазовые взаимодействия; исследования в направлении прогнозирования состав-свойства, технологии изготовления изделий и процессы, протекающие при этом; последующая обработка с целью придания специальных свойств; процессы и технологии модификации; вулканизация каучуков; сшивание пластмасс; фазовое разделение растворов; отверждение олигомеров.» и п. 6 – «Полимерное материаловедение; методы прогнозирования и прототипирования; разработка принципов и условий направленного и контролируемого регулирования состава и структуры синтетических и природных полимерных материалов для обеспечения заданных технологических и эксплуатационных свойств; разработка и совершенствование методов исследования и контроля структуры; испытание и определение физико-механических и эксплуатационных характеристик синтетических и природных полимерных материалов и изделий; теоретические и прикладные проблемы стандартизации новых синтетических и природных полимерных материалов и технологических процессов их производства, обработки и переработки.»

Диссертационная работа «Светоотверждаемые уретан(мет)акрилатные композиции для технологии фотополимеризации в ванне» представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов, отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук, предусмотренным Положением о порядке

присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД, а ее автор, Руденко Юрий Геннадьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук.

Официальный оппонент:

Главный технолог ООО «ЭС ЭНД ЭЙЧ ТЕХНОЛОДЖИ», кандидат технических наук, доцент

Бабкина Любовь Анатольевна

«28» сентября 2026 г.

Подпись кандидата технических наук, доцента Бабкиной Любови Анатольевны заверяю.

Верно

Директор производства

S&H Technology

Сунцов П.С.

«28» сентября 2026 г.

Индекс, почтовый адрес места работы:
192241, г. Санкт-Петербург, проспект Александровской Фермы, д.29, корп. 3.
Рабочий e-mail: lubov.babkina@shteh.ru
Рабочий телефон: +7 (921) 916-83-58