ОТЗЫВ

ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук Анисимова Антона Александровича 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 научной специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

Диссертационная работа Руденко Юрия Геннадьевича посвящена актуальной научно-технической задаче разработки светоотверждаемых олигоуретан(мет)акрилатных композиций для аддитивного формирования изделий методом фотополимеризации в ванне (Vat Photopolymerization, VPP).

Актуальность темы обусловлена ускоренным развитием технологий VPP, включая SLA, DLP и LCD-печать, для которых необходимы материалы, одновременно удовлетворяющие требованиям к вязкости, скорости и глубине отверждения, воспроизведению геометрии изделия, межслойной адгезии и комплексу физико-механических свойств. Особенно существенна задача создания не только жёстких и прочных, но и эластичных, мягких, а также потенциально биосовместимых материалов. Решение данной задачи требует согласованного регулирования строения олигомера, природы реакционноспособных разбавителей и фотоинициатора, а также параметров излучения и постобработки.

Диссертация изложена на 159 страницах машинописного текста и включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, главу с результатами и их обсуждением, заключение, список сокращений, список литературы из 193 источников и приложение. Работа содержит 16 таблиц и 101 рисунок. Структура диссертации соответствует логике решения поставленной цели: от анализа состояния вопроса и выбора объектов исследования – к синтезу олигомеров, формированию композиций, исследованию процессов фотополимеризации и оценке свойств получаемых изделий.

Во введении обоснована актуальность разработки материалов для фотополимеризации в ванне, сформулированы цель и задачи исследования, раскрыты научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов, представлены положения, выносимые на защиту, а также сведения о публикациях, апробации и личном вкладе автора. Цель работы состоит в создании методологии получения светоотверждаемых материалов, объединяющих пониженную вязкость, высокую скорость фотополимеризации, точность печати и требуемый уровень физико-механических свойств для реализации VPP-технологии.

В литературном обзоре систематизированы сведения о разновидностях фотополимеризации в ванне, включая SLA, DLP, LCD, 3SP, CLIP и двухфотонную полимеризацию. Рассмотрены принципы работы указанных технологий, особенности применяемых источников излучения и факторы, влияющие на качество формируемых изделий. Существенное внимание уделено строению и функциям основных компонентов светоотверждаемых систем — олигомеров, реакционноспособных мономеров, фотоинициаторов, пигментов, светопоглощающих добавок и иных функциональных компонентов.

Отдельные разделы обзора посвящены получению олигоуретан(мет)акрилатов прямым и обратным методами, влиянию природы изоцианатного компонента, полиольных фрагментов и гидроксиалкил(мет)акрилатов на молекулярную массу, вязкость, реакционную способность и свойства сетчатых полимеров. Автор также рассматривает побочные процессы при синтезе, роль структуры фотоинициаторов и взаимосвязь между параметрами экспонирования, критической энергией фотополимеризации E_c, глубиной проникновения D_p, точностью печати и степенью конверсии двойных связей. Литературный обзор достаточно полно отражает современное состояние проблемы и подводит к постановке собственных исследований.

Экспериментальная часть содержит сведения об исходных веществах, методиках синтеза олигомеров и приготовления фотополимерных композиций, а также использованных методах анализа. Для установления состава и строения продуктов применены ^1H и ^{13}C ЯМР-, ИК-спектроскопия, ГПХ и масс-спектрометрия. Тепловые переходы, кинетика фотоотверждения, реологические характеристики, параметры фотополимеризации, физико-механические свойства, геометрическая точность печати и цитотоксичность оцениваются с применением комплекса методов, включая ДСК, реологические измерения, механические испытания, оптическое 3D-сканирование, спектрофотометрические и биологические методы.

В главе «Результаты и обсуждение» последовательно исследуются: влияние строения олигоуретанакрилатов на вязкость, реакционную способность и свойства отверждённых материалов; возможность получения эластичных систем на основе олигоуретанмочевинметакрилатов; влияние длины волны, интенсивности излучения и температуры на ход фотополимеризации; а также роль строения и концентрации фотоинициатора в обеспечении точности печати и приемлемого уровня цитотоксичности. Такое построение работы позволяет проследить связь между молекулярной архитектурой связующего, составом композиции, условиями печати и эксплуатационными характеристиками 3D-печатных изделий.

В качестве основного направления разработки эластичных материалов автор использует подход, основанный на блокировании изоцианатных групп трет-бутиламиноэтилметакрилатом с последующим термоиндуцированным деблокированием и взаимодействием регенерируемых NCO-групп с агентами удлинения цепи. Рассматривается формирование дополнительных структурных связей, влияние состава на вязкость и реакционную способность композиций, механические свойства изделий, а также возможность получения материалов с эффектом самовосстановления.

Существенной частью работы является исследование технологических параметров VPP. Автор изучает изменение E_c и D_p при варьировании интенсивности и длины волны излучения 385 и 405 нм, анализирует влияние интенсивности при постоянной энергетической дозе на конверсию двойных связей и механические характеристики, а также сопоставляет точность печати с параметрами фотополимеризации. Практический интерес представляет предложенный экспресс-метод оценки точности напечатанных изделий посредством оптического 3D-сканирования и сравнения реальной геометрии с CAD-моделью.

Работа завершается выводами, согласующимися с поставленными задачами и результатами проведённых исследований. Приведённые в диссертации сведения о внедрении светоотверждаемого материала HARZ Labs Dental Model Light Grey дополнительно подтверждают прикладную направленность выполненной работы.

К наиболее существенным результатам диссертации следует отнести следующие положения:

- Синтезирован и исследован ряд олигоуретанакрилатов, различающихся природой изоцианатного компонента, акриловой функциональностью и строением низкомолекулярных фрагментов. Показано, что вариация строения олигомера обеспечивает направленное регулирование вязкости, скорости фотополимеризации, температуры стеклования и механических свойств отверждённых материалов.

- Развит подход к получению эластичных VPP-материалов на основе олигоуретанмочевинметакрилатов. Использование трет-бутиламиноэтилметакрилата в качестве блокирующего агента NCO-групп и последующее термоиндуцированное деблокирование создают предпосылки для формирования дополнительной сетки при участии агентов удлинения цепи. Такой подход обеспечивает повышение прочности и деформируемости материала после термообработки.

- Установлено, что интенсивность излучения при постоянной энергетической дозе влияет на конверсию двойных связей и, как следствие, на конечные физико-механические

свойства образцов. Показано, что повышение температуры способствует увеличению конверсии двойных связей.

- Изучено влияние длины волны и интенсивности источника излучения на параметры фотополимеризации: критическую энергию E_c и глубину проникновения D_p. Полученные данные имеют практическую ценность для выбора режимов печати при использовании источников 385 и 405 нм.

- Проведено сопоставительное исследование ацилфосфиноксидных фотоинициаторов. Показано влияние их строения и концентрации на реакционную способность композиций, параметры E_c и D_p, точность воспроизведения элементов изделия и цитотоксичность.

- Предложен экспресс-метод оценки точности 3D-печатных изделий с использованием оптического 3D-сканирования и сопоставления полученной геометрии с CAD-моделью.

Научная новизна работы заключается в систематизации закономерностей влияния строения уретан(мет)акрилатных и уретанмочевинметакрилатных олигомеров, характеристик фотоинициирующих систем и параметров облучения на технологические показатели VPP-композиций и свойства изделий. Заслуживает внимания комплексное рассмотрение молекулярного дизайна олигомера, процесса фотополимеризации и эксплуатационных показателей сформированного материала.

Теоретическая значимость работы состоит в развитии представлений о взаимосвязи между архитектурой уретан(мет)акрилатного олигомера, кинетикой фотополимеризации и формированием структуры отверждённого материала. Практическая значимость определяется возможностью применения полученных результатов при разработке рецептур для SLA/DLP/LCD-печати, в том числе материалов с повышенной эластичностью и регулируемой точностью печати.

Практическую направленность подтверждает внедрение светоотверждаемого материала HARZ Labs Dental Model Light Grey. Полученные автором данные о подборе режима облучения, выборе фотоинициатора и регулировании вязкости представляют интерес для разработки фотополимерных композиций инженерного и медицинского назначения.

Степень достоверности результатов не вызывает сомнений. Она обеспечена применением современных физико-химических методов, сопоставлением результатов для серий близких по составу систем, использованием количественных параметров фотополимеризации и механических испытаний. Материалы диссертации апробированы на

российских и международных конференциях. Основное содержание работы отражено в 11 печатных работах, включая 5 статей в изданиях, индексируемых в Scopus.

По работе у оппонента есть следующие вопросы и замечания:

1. С чем связано повышение конверсии при введении нереакционноспособных бутильных заместителей в структуру ОУМА?

2. В работе не представлены данные по циклическим деформационным испытаниям, остаточной деформации и релаксации напряжения полученных материалов, что важно для их дальнейшего практического использования.

3. С чем связано получение материалов с низкой твёрдостью по Шору А (75 ед.), но при этом с повышенными прочностью (7 МПа) и относительным удлинением (270 %) при использовании т-БАЭМА при синтезе ОУММА по сравнению с аналогами на основе ОУМА?

4. В тексте диссертации встречаются отдельные стилистические и терминологические неточности.

Высказанные замечания не снижают общего положительного впечатления от работы и не влияют на её соответствие требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Диссертационная работа Руденко Юрия Геннадьевича «Светоотверждаемые уретан(мет)акрилатные композиции для технологии фотополимеризации в ванне» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой решена актуальная задача разработки и исследования светоотверждаемых материалов для аддитивного производства методом фотополимеризации в ванне.

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

доктор химических наук (1.4.7 – Высокомолекулярные соединения), заведующий лабораторией №304 Кремнийорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

«30» 09 2026 г. Анисимов Антон Александрович

Подпись Анисимова А.А. заверяю
Ученый секретарь ИНЭОС РАН
к.х.н. Гулакова Е.Н.

Индекс, почтовый адрес места работы:
119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1
Рабочий e-mail: larina@ineos.ac.ru
Рабочий телефон: +7 (499) 135-92-02