**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
**(МИНОБРНАУКИ РОССИИ)**
**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования**
**«Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» (КБГУ)**

**Ул. Чернышевского, 173, Нальчик, КБР, 360004. Тел./факс (8-8662) 42-52-54**
**E-mail: yka@kbsu.ru ОКПО 02069510, ОГРН 1020700739234, ИНН 0711037537, КПП 072501001**

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по ВС
ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»,
кандидат исторических наук
_____ Х.С. Кушхов
«16» _____ 2026 г.

# ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

**федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова 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 исследования.** Развитие аддитивного производства сопровождается устойчивым ростом требований к материалам, применяемым в технологиях фотополимеризации в ванне. Для промышленного использования недостаточно обеспечить только высокую скорость отверждения: материал должен обладать технологичной вязкостью, стабильностью при хранении и переработке, формировать слой с прогнозируемой глубиной отверждения, обеспечивать точность геометрии и

после постобработки сохранять требуемый комплекс механических свойств. Поэтому разработка светоотверждаемых систем закономерно смещается от эмпирического подбора компонентов к управлению их свойствами через молекулярное строение олигомеров и параметры технологического процесса.

Диссертационная работа Ю.Г. Руденко соответствует указанному направлению и посвящена установлению закономерностей, позволяющих управлять характеристиками светоотверждаемых уретан(мет)акрилатных систем на разных уровнях: от химического строения олигомера и состава фотоинициирующей системы до условий экспонирования, постобработки и свойств готового 3D-печатного изделия. С позиции ведущей организации особенно важно, что в работе рассматриваются не только составы жестких материалов, но и эластичные системы, а также вопросы производительности, точности, постотверждения и потенциальной пригодности материалов для изделий функционального назначения.

Цель исследования сформулирована как создание методологии получения светоотверждаемых материалов, объединяющих пониженную вязкость, высокую скорость фотополимеризации, высокую точность и требуемый уровень физико-механических свойств. Поставленные задачи включают разработку подходов к получению прочных и эластичных материалов, установление влияния строения олигоуретан(мет)акрилатов и олигоуретанмочевинметакрилатов на свойства композиций и изделий, исследование влияния параметров источника излучения на фотополимеризацию и точность, а также оценку влияния компонентов композиции на цитотоксичность.

**Структура и основное содержание работы**

Диссертация изложена на 159 страницах 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. Такое построение позволяет последовательно перейти от анализа современного состояния светоотверждаемых материалов к выбору объектов и методов исследования, а затем к установлению технологически значимых закономерностей.

В литературном обзоре систематизированы сведения о разновидностях VPP-процессов, составах светоотверждаемых материалов, фотоинициаторах и уретан(мет)акрилатных олигомерах. Рассмотрены подходы к синтезу ОУ(М)А, факторы, определяющие их вязкость и реакционную способность, а также параметры Ec и Dp, используемые для описания процесса формирования слоя. Обзор логически связан с экспериментальной частью и обосновывает выбор направлений собственного исследования.

Экспериментальная часть содержит описание синтеза серий олигомеров и приготовления композиций, условий 3D-печати и постобработки, а также комплекса аналитических методов. Для идентификации и характеристики продуктов использованы ЯМР- и ИК-Фурье-спектроскопия, ГПХ, масс-спектрометрия, ДСК и фото-ДСК; технологические свойства оценены методами реометрии и построения рабочих кривых; свойства изделий характеризовали механическими испытаниями, оптическим 3D-сканированием и биологическими тестами. Для серий механических испытаний приведены повторности и статистическая обработка, что положительно характеризует достоверность полученных данных.

В первой части главы результатов исследовано влияние строения уретанакрилатных олигомеров на характеристики композиций. Синтезированы соединения с закономерно изменяемой акрилатной функциональностью и природой заместителя. Показано, что введение алифатических неполимеризуемых фрагментов может снижать вязкость и одновременно изменять степень конверсии, температуру стеклования и механическое поведение полимерной сетки. Для ряда систем установлено сочетание сравнительно невысокой вязкости с высокими значениями прочности и ударной вязкости, что представляет интерес для практической рецептурной работы.

Отдельный значительный блок посвящен эластичным материалам на основе олигоуретанметакрилатов и олигоуретанмочевинметакрилатов. Использование трет-бутиламиноэтилметакрилата в качестве блокирующего агента позволило сформировать системы, в которых после фотоотверждения возможна дальнейшая термоактивируемая реакция с агентами удлинения цепи. Показана зависимость соотношения прочности, относительного удлинения и твердости от строения исходного олигоме-

ра и природы агента удлинения цепи. Для отдельных композиций получены высокие значения относительного удлинения при сохранении приемлемой прочности.

Технологически важной частью работы является исследование интенсивности и длины волны излучения. Автором показано, что энергетическая доза сама по себе не является достаточной характеристикой режима фотополимеризации: при одинаковой дозе изменение интенсивности способно приводить к различиям в Ec, Dp и конечной конверсии двойных связей. Изучение постотверждения при различных интенсивностях и температурах позволило связать режим обработки с достижением конечных механических характеристик изделий.

В заключительной части экспериментального исследования сопоставлены ацилфосфиноксидные фотоинициаторы различного строения. Для них определены параметры рабочих кривых, точность печати и показатели цитотоксичности. Такой подход имеет прикладное значение, поскольку выбор фотоинициатора в промышленной рецептуре определяется не только скоростью реакции, но и глубиной отверждения, геометрической точностью, цветом материала и ограничениями, связанными с предполагаемой областью применения.

**Научная новизна**

Научная новизна работы заключается в установлении комплекса взаимосвязей между строением уретан(мет)акрилатных олигомеров, составом светоотверждаемой системы, параметрами облучения и свойствами 3D-печатного изделия. В отличие от подхода, при котором изменение одного компонента оценивается только по конечному механическому показателю, в диссертации прослеживается цепочка «структура – реология – фотополимеризация – глубина формирования слоя – свойства изделия».

Установлено влияние функциональности и природы заместителей в ОУА на вязкость, степень конверсии и физико-механические свойства. Показана возможность регулирования вязкости ОУММА изменением строения изоцианатного фрагмента. Разработан подход к получению эластичных материалов с использованием блокированных изоцианатных групп и последующей реакцией с агентами удлинения цепи.

К существенным результатам следует отнести систематическое исследование влияния интенсивности излучения на Ec, Dp и конверсию двойных связей при постоянной энергетической дозе. Полученные данные показывают, что режимы печати нельзя корректно переносить между источниками только по эквивалентной дозе без учета интенсивности и спектральных характеристик источника.

Научный и методический интерес представляет также сопоставление ряда фотоинициаторов по нескольким группам характеристик одновременно: спектральному поглощению, параметрам рабочих кривых, точности печати и биологическим показателям. Такой многопараметрический анализ расширяет возможности обоснованного выбора фотоинициирующей системы для конкретной технологической задачи.

**Практическая значимость**

Практическая значимость диссертации определяется возможностью использовать установленные закономерности при разработке рецептур светоотверждаемых материалов и настройке технологических режимов VPP-печати. Полученные результаты позволяют учитывать влияние химического строения олигомера на перерабатываемость композиции и конечные свойства изделия уже на стадии проектирования рецептуры.

Для эластичных систем предложен дополнительный путь регулирования свойств за счет термоактивируемого взаимодействия после первичного фотоотверждения. Для производственной практики важны данные по влиянию интенсивности и температуры постобработки, поскольку они позволяют рациональнее выбирать режим достижения конечной степени отверждения и механических характеристик.

Разработанный экспресс-подход к сравнительной оценке точности печати может применяться как инструмент быстрого скрининга рецептур без обязательного использования дорогостоящего 3D-сканирования. Систематизация данных по фотоинициаторам позволяет выбирать их с учетом не одного, а нескольких технологических критериев.

Практическая направленность работы подтверждается внедрением светоотверждаемого материала HARZ Labs Dental Model Light Grey в производство. Наличие промышленно реализованного результата показывает, что выводы диссертации

имеют значение не только для модельных лабораторных систем, но и для разработки реальных коммерческих материалов.

**Степень обоснованности и достоверности результатов**

Основные выводы диссертации основаны на значительном экспериментальном материале и подтверждаются взаимодополняющими методами. Состав и строение синтезированных олигомеров исследованы спектральными методами, включая ЯМР и ИК спектроскопию, хроматографическими и масс-спектрометрическими методами (APPI); кинетика и степень превращения – фото-ДСК и ИК-спектроскопией; реологические свойства определены на независимых образцах; механические испытания проводились сериями не менее чем из десяти образцов с представлением среднего значения и стандартного отклонения.

Результаты, относящиеся к параметрам печати, подтверждаются рабочими кривыми, измерениями геометрических характеристик и испытаниями реальных 3D-печатных образцов. Поэтому совокупность примененных методов и объем экспериментальных данных позволяют считать основные положения и выводы диссертационной работы достоверными и достаточно обоснованными.

Основное содержание диссертации опубликовано в 11 научных работах, включая 5 статей в изданиях, индексируемых в международной базе Scopus, и 6 тезисов международных и всероссийских конференций. Результаты были представлены на конференциях «Ломоносов», Каргинской конференции «Полимеры – 2024», конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» и других научных мероприятиях.

**Замечания по диссертационной работе**

1. При выборе режимов 3D-печати автор неоднократно использует трехкратный множитель по отношению к толщине слоя, определяемой из рабочей кривой Якобса: для слоя 50 мкм принимается расчетная глубина отверждения 150 мкм. Такой технологический запас обеспечивает устойчивое формирование слоя, однако в работе не приведено развернутого обоснования выбора именно коэффициента 3 и диапазона его применимости для композиций, существенно различающихся по Ec, Dp, вязкости и механическим свойствам в состоянии непосредственно после печати.

2. Реологические характеристики исследованных композиций подробно рассмотрены при фиксированной температуре, при этом для практической эксплуатации фотополимеров значимым параметром является температурная зависимость вязкости. Представляло бы интерес дополнить характеристику наиболее перспективных составов данными в более широком температурном интервале, соответствующем возможным условиям хранения, термостатирования ванны и переработки на различных типах VPP-оборудования.
3. Для ряда материалов на основе олигоуретанмочевинметакрилатов продемонстрировано значительное восстановление прочности после повреждения и термообработки. С точки зрения перспектив практического применения было бы полезно дополнительно оценить ресурс такого эффекта, то есть изменение степени восстановления после нескольких последовательных циклов повреждения и восстановления одного и того же материала.
4. При описании свойств композиций автор характеризует образцы с твердостью 75 и 78 единиц по Шору А (системы К16, К18) как обладающие высокой мягкостью и низкой твердостью. Общеизвестно, что эластомеры с твердостью 70-75 по Шору А характеризуются как материалы средней и повышенной твердости, или так называемые полужесткие эластомеры. Применение определений «высокая мягкость» и «низкая твердость» к объектам с твердостью 75-78 Шор А представляется научно некорректным. В данной работе в качестве мягких материалов обоснованно может рассматриваться материал состава К22 с твердостью 62 по Шору А.
5. В работе говорится о формировании взаимопроникающих полимерных сетей при термическом прогреве. Однако исходный олигоуретанметакрилат содержит в своей структуре метакриловые группы, способные к фотоотверждению, а также фрагменты, участвующие в уретанообразовании, что в конечном итоге должно привести к формированию ковалентно сшитой гибридной сополимерной сетки, а не классической независимой взаимопроникающей сетки.
6. В химии полиуретанов удлинители цепи традиционно формируют жесткую фазу, обусловливая высокие модуль упругости и прочность при одновременном снижение эластичности. Замена части гибкоцепного олигомерного полиола на

низкомолекулярный удлинитель цепи (ДЭГ) должна закономерно приводить к возрастанию доли жестких сегментов, росту твердости и падению деформируемости. Однако в работе не представлено физико-химического обоснования механизма, за счет которого введение значительного количества ДЭГ (50 мол. %) позволило достичь аномально высокого относительного удлинения при разрыве (615 %) без сопутствующего увеличения твердости материала.

Приведенные замечания относятся преимущественно к направлениям дальнейшего развития и расширения технологической части исследования и не затрагивают достоверность основных результатов и выводов диссертации.

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.

Диссертация и автореферат рассмотрены, отзыв обсужден и одобрен на расширенном научном семинаре Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий и кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», протокол № 4 от «15» сентября 2026 года.

Председательствующий на семинаре:

доктор химических наук (1.4.7. Высокомолекулярные соединения), профессор, старший научный сотрудник Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова»,

360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского 173, КБГУ,

тел.: +7 (928) 690-61-74, e-mail: difenol@mail.ru.

Беев Ауес Ахмедович

«15» сентября 2026 года

Подпись Беева Ауеса Ахмедовича заверяю:

Ученый секретарь КБГУ,

д.филол.н., доцент _____ Ашинова Ирина Викторовна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова».
360004, Кабардино-Балкарская Республика, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.
Тел. +7 (8662) 42-25-60. Факс: +7 (495) 337-99-55.
Адрес электронной почты: yka@kbsu.ru. Сайт: https://kbsu.ru.