

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора ФИЦ ПХФ и МХ РАН,
П.Х.И. Р. Бадамшина



2022 г.

Отзыв ведущей организации

на диссертационную работу Жиганшиной Эльнары Ринатовны

«Фотоиницирование радикальной полимеризации олигоэфир(мет)акрилатов полифункциональными *o*-бензохинонами и α, α -бис(арилиден)циклопентанонами.

Применение в стереолитографии», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научным специальностям 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения и 1.4.3 – Органическая химия (химические науки).

Процесс радикальной фотополимеризации олигоэфир(мет)акрилатов протекает с высокой скоростью и при низкой температуре, что позволяют использовать его для получения покрытий, клеев, чернил, оптических волноводов, в микроэлектронике и медицине. Одним из высокотехнологичных применений жидких фотополимеризующихся композиций в настоящее время является стереолитография. Тип фотоиницирующей системы или фотоинициатора в составе композиции определяет метод фотополимеризации и вид источника облучения. В соответствии с этим существует разделение на одно- и двухфотонный процессы фотополимеризации, т.е. фотовозбуждение молекулы инициатора протекает посредством поглощения одного или двух фотонов с образованием идентичного по энергии возбужденного состояния. Для иницирования однофотонной полимеризации используются различные источники излучения, такие как лазеры (УФ-видимый диапазон), DLP-проекторы, LED. В то же время для двухфотонного возбуждения молекулы инициатора обязательно наличие экстремально большой интенсивности излучения, которое достигается лишь в зоне перетяжки сфокусированного лазерного излучения (как правило, $\lambda \sim 800$ нм). Применительно к стереолитографическому синтезу 3D-объектов формирование модели заданной геометрии методом однофотонной стереолитографии происходит послойно (минимальный диаметр луча фотоиницирующего лазера ~ 70 мкм), а в случае двухфотонного процесса объект выращивается в объеме жидкой композиции (минимальная ширина линии без применения фотоуправляемого ингибирования ~ 140 нм). Соответственно, для обеспечения чувствительности композиций к подходящему иницирующему излучению и возможности построения полимерных биосовместимых 3D-объектов с высоким разрешением **актуальной задачей** является создание полифункционального фотоинициатора, т.е. имеющего в своем составе дополнительные хромофорные группы, способные к генерированию иницирующих радикалов или содержащие другие функциональные группы (например, (мет)акрилатные), способные к последующему химическому взаимодействию (например, (со)полимеризации).

Диссертационная работа Жиганшиной Э.Р. посвящена синтезу полифункциональных (имеющих дополнительную хромофорную или (мет)акрилатную группы) фотоинициаторов на основе пространственно-экранированных *o*-бензохинонов и α,α -бис(арилиден)циклопентанонов, исследованию радикальной фотополимеризации олигоэфир(мет)акрилатов в присутствии новых фотоинициаторов, а также применению фотополимеризующихся композиций на их основе в стереолитографии.

Диссертационная работа изложена на 160 страницах и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов выполненного исследования, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 181 ссылку. Общее содержание работы достаточно полно отражено в рисунках и таблицах. Полученные результаты подробно обсуждены в соответствующих разделах и обобщены в выводах.

При выполнении диссертационной работы Жиганшиной Э.Р. был получен ряд новых результатов, имеющих высокую научную и прикладную значимость. Здесь необходимо отметить, прежде всего, результаты исследований по одно- и двухфотонной стереолитографии – DLP-стереолитографии и DLW-фотолитографии, соответственно. Было продемонстрировано, что в условиях масочной однофотонной стереолитографии спиртосодержащая фотополимеризующаяся композиция на основе нового полифункционального бис-*o*-бензохинона, 6-замещенного производного 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона, обладает более стабильными спектральными характеристиками (длительное время хранения композиции) и позволяет создавать 3D-объекты с меньшими отклонениями от заданной геометрии по сравнению с композициями на основе традиционных монохинонов. Неизменность спектральных характеристик обусловлена природой молекулы фотоинициатора – *o*-хинона: помимо экранирования доступа к карбонильным группам имеющиеся в молекуле заместители предотвращают побочные реакции по свободному положению 4 хиноидного кольца. Для полифункциональных бис-*o*-бензохинонов и *o*-хинонметакрилатов автором обнаружена индифферентность по отношению к ингибирующему влиянию кислорода при фотоинициировании полимеризации диметакрилата ОКМ-2 в массе и сравнении ее кинетических параметров при проведении процесса в инертной атмосфере и на воздухе. Данный факт является несомненным преимуществом подобных фотоинициаторов перед известными инициаторами *o*-бензохинонового ряда. Наличие (мет)акрилатных фрагментов в структуре *o*-хинона позволяет последнему встраиваться в полимерную матрицу, тем самым снижая или вовсе исключая его миграцию из конечного материала. Данные свойства инициаторов могут быть применены в медицинских приложениях.

Автору удалось найти оригинальный подход к решению задач, связанных с увеличением разрешения полимерных микроструктур, полученных методом DLW-фотолитографии, без дополнительной приборной настройки или использования ингибиторов путем введения в молекулу фотоинициатора полимеризационноспособных групп. Были синтезированы метакрилатсодержащие несимметричные (диметакрилаты) и симметричный (тетраметакрилат) α,α -бис(арилиден)циклопентаноны. Исследования по одно- и двухфотонной полимеризации показали, что наличие в структуре молекул красителей метакрилатных групп и их число влияют не только на растворимость фотоинициаторов в среде высоковязких олигомеров, но и на их реакционную способность. Среди представленного в диссертации ряда красителей тетраметакрилат α,α -

бис(аритиден)циклопентанона является наиболее эффективным фотоинициатором полимеризации триакрилата ПЭТА. На примере модельных структур «рельсы-шпалы» методом DLW-фотолитографии с использованием композиции на основе тетраметакрилата α, α -бис(аритиден)циклопентанона получены линейные элементы с минимальной шириной линии 70 нм, что в 3.5 раза меньше ширины линейных элементов, полученных из композиции, содержащей неметакрилованный аналог подобного красителя. Автор объясняет данный эффект ограниченной диффузией тетраметакрилатного фотоинициатора, позволяющий отверждать лишь определенный объем композиции, избегая нежелательного инициирования полимеризации на периферийных участках засвечиваемой области. Из указанной фотополимеризующейся композиции также изготовлены микроструктуры сложной архитектуры (например, «скрученные» клеточные каркасы с размером клетки 4 мкм), характеризующиеся высокой воспроизводимостью и проработкой каждого элемента. Кроме того, отсутствие миграции тетраметакрилатного красителя из конечного полимера, позволяет получать биосовместимые полимерные материалы, что было доказано в исследованиях цитотоксичности и адгезии поверхностно зависимых клеток - дермальных фибропластов человека.

Таким образом, **научная новизна и практическая значимость** диссертационной работы Жиганшиной Э.Р. также несомненны. В работе использован широкий ряд современных физико-химических методов исследования, данные которых являются взаимосогласованными. Это обуславливает **достоверность** представленных в работе результатов и правомерность сделанных выводов.

Вместе с тем, внимательное прочтение рукописи вызывает ряд вопросов и замечаний, некоторые из которых приведены ниже:

1. Автор использует термин «трансэтерификация» вместо устоявшегося в русскоязычной литературе термина «перезэтерификация».
2. Автор использует термин «приполимеризация», смысл которого, в целом, понятен в контексте, но явно имеющий признаки профессионального жаргонизма, поэтому было бы не лишним дать этому термину определение и кратко описать элементарные процессы, происходящие во время этой операции при изготовлении 3D-объектов.
3. На схеме 8 не приведена реакция взаимодействия двух углерод-центрированных радикалов $D^{\bullet}$, и в тексте диссертации нет объяснения, почему эта реакция не учитывается.
4. На стр. 72 указано, что значение ΔG_e для хинона **34** находится в интервале 0.15 – 0.35 эВ, в то время как в таблице 5 приведено значение ΔG_e для пары хинон **34** – n -CH₃-ДМА, для которой характерна максимальная скорость фотовосстановления, равное 0.13 эВ.
5. В диссертации не приведены спектры обесцвечивания и кинетические кривые для реакции фотовосстановления хинонов, с помощью которых определяли константы скорости их фотовосстановления, представленные в табл. 6 и 7. При этом в тексте не упоминается, учитывалась ли при определении константы скорости фотовосстановления хинонами **34**, **36**, **38** и **39** их бифункциональность. При одинаковых концентрациях монофункциональных и бифункциональных хинонов $[Q] = 0.45$ mM концентрация хиноновых структурных групп,

поглощающих свет, в растворах бифункциональных хинонов вдвое выше по сравнению с растворами монофункциональных, что к тому же вдвое изменяет мольное соотношение хиноновых структурных групп и молекул третичного амина, влияющее на величину эффективной константы скорости фотовосстановления k_H , как следует из рис. 18.

6. При обсуждении кинетических параметров фотополимеризации, представленных в табл. 9, не учитывается разница в концентрации хиноновых структурных групп и их мольном соотношении с молекулами третичного амина при сравнении полимеризующихся систем, в которых используются моно- и бифункциональные хиноны при одинаковой концентрации $[Q] = 2.5 \text{ mM}$.
7. В табл. 19 одним из параметров является максимальная скорость полимеризации W_{max} , в то время как в тексте сравниваются начальные скорости полимеризации для разных ФПК.
8. В диссертации убедительно показана корреляция между скоростью однофотонной фотополимеризации и пороговой мощностью полимеризации при двухфотонной фотополимеризации в ряду исследованных композиций, но корреляции с пороговой мощностью переэкспозиции не наблюдается, поэтому утверждение автора о том, что оптимизация состава ФПК для нанолитографии может быть осуществлена на основании кинетических экспериментов по однофотонной фотополимеризации справедливо только лишь наполовину.

Сделанные замечания несколько снижают общее положительное впечатление, которое производит работа, однако, не затрагивают основные выводы и не подвергают сомнению актуальность, научную новизну и практическую значимость полученных результатов. В целом представленная диссертация является законченным исследованием, выполненным на высоком экспериментальном и теоретическом уровне.

По результатам диссертации опубликовано 13 печатных работ, среди которых 5 статей в рецензируемых научных журналах и 8 тезисов докладов. Материалы исследований широко обсуждены на профильных научных конференциях международного и всероссийского уровней. Таким образом, **полнота апробации результатов проведенных исследований сомнений не вызывает.**

Аннотация и публикации адекватно и полно отражают основное содержание диссертации. Выводы, сделанные по результатам работы, вполне логичны и обоснованы.

Таким образом, представленная диссертация является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития химии высокомолекулярных соединений и органической химии, а именно разработаны и охарактеризованы новые эффективные фотоинициаторы – полифункциональные *o*-бензохиноны и α, α -бис(арилиден)циклопентаноны – для одно- и двухфотонной фотополимеризации. По своей тематике, целям и решаемым задачам, а также полученным результатам диссертация соответствует пунктам 2, 3 и 9 паспорта специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения и пунктам 1 и 7 паспорта специальности 1.4.3 – органическая химия.

На основании изложенного выше можно заключить, что диссертационная работа Жиганшиной Эльнары Ринатовны: «Фотоиницирование радикальной полимеризации олигоэфир(мет)акрилатов полифункциональными *o*-бензохинонами и α, α -бис(арилиден)циклопентанонами. Применение в стереолитографии» соответствует

критериям 9 - 14, которым должны отвечать диссертации на соискание ученой степени кандидата наук в соответствии с «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Жиганшина Эльнара Ринатовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7 – высокомолекулярные соединения и 1.4.3 – органическая химия (химические науки).

Отзыв на диссертацию Э.Р. Жиганшиной: «Фотоиницирование радикальной полимеризации олигоэфир(мет)акрилатов полифункциональными *o*-бензохинонами и α, α -бис(арилиден)циклопентанонами. Применение в стереолитографии» подготовлен кандидатом химических наук, ведущим научным сотрудником С.А. Курочкиным, обсужден и одобрен на заседании Секции №5 Ученого совета Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук «8» сентября 2022 года (протокол № 129).

Кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник
лаборатории радикальной
полимеризации ФИЦ ПХФ и МХ РАН
+7 49652 2-777-3, oligo@icp.ac.ru

С.А. Курочкин

Кандидат химических наук,
председатель Секции № 5
Ученого совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН,
Заведующий химико-технологическим
отделом ФИЦ ПХФ и МХ РАН
+7 49652 2-10-65, isedov@icp.ac.ru

И.В. Седов

«Подпись И.В. Седова и С.А. Курочкина заверяю»
Ученый секретарь ФИЦ ПХФ и МХ РАН д.х.н.



Б.Л. Психа

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр проблем
химической физики и медицинской химии РАН
142432, Московская обл., г. Черноголовка,
проспект Академика Семенова, 1
+7 495 993-57-07, office@icp.ac.ru