

3. Показано, что изменение соотношения тиол-силоксановых (ТС) олигомеров и тетраакрилатного (ТА) мономера в составе олигомерной композиции фотополимерных пленок и способа введения ТС в ПФК дает возможность варьировать модуль упругости, температуру стеклования, термооптического коэффициента и коэффициента линейного температурного расширения.

2. Показано, что использование в гибридной фотополимерной композиции (ПФК) синтетизированного тиол-силоксанового олигомера эффективно подавляет кислородное ингибирование фотополимеризации.

1. Показано, что экстремальная зависимость скорости фотополимеризации от концентрации инициатора может наблюдаться, если инициатор любой природы является переносчиком цепи или слабым ингибитором.

Научная новизна исследования заключается в том, что диссертантом было:

В связи с вышеперечисленным, сформулированная автором цель работы исследования: установление физико-химических закономерностей свойств гибридного фотополимерного материала (ПФМ) на основе силоксан-тиол-акрилатных олигомеров в зависимости от качественного и количественного состава, с последующей оптимизацией состава ПФМ для записи микроструктурированных элементов является актуальной.

Работа посвящена разработке гибридного фотополимерного материала на основе силоксан-тиол-акрилатных олигомеров и изучению его свойств. Стоит отметить, что диссертационная работа была выполнена в ходе фундаментальных исследований по приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники в Российской Федерации, утвержденным Указом Президента Российской Федерации от 7 июля 2011 г. № 899 в части, касающейся развития критических технологий наноструктур и микросистемной техники, а также технологий получения и обработки функциональных материалов.

Работа посвящена разработке гибридного фотополимерного материала на основе силоксан-тиол-акрилатных олигомеров и изучению его свойств. Стоит отметить, что диссертационная работа была выполнена в ходе фундаментальных исследований по приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники в Российской Федерации, утвержденным Указом Президента Российской Федерации от 7 июля 2011 г. № 899 в части, касающейся развития критических технологий наноструктур и микросистемной техники, а также технологий получения и обработки функциональных материалов.

Актуальность темы исследования.

Фотополимерные гибридные органически-неорганические материалы в настоящее время активно разрабатываются и исследуются для применения в дифракционной оптике и других приложениях. Достоинствами таких материалов является повышенная прочность, оптическая прозрачность, химическая устойчивость к растворам щелочей и кислот.

ведущей организации на диссертационную работу

Деревянко Дмитрий Игоревича «Физико-химические свойства и формирование микроструктур в гибридном фотополимерном материале на основе силоксан-тиол-акрилатных олигомеров», представляющую

на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

И.А. Камолкин
подпись 2016 г.

И.О. Директора
Им. Ф.К. Борсегова ЕО РАН
Института катализа



И.О. Директора

4. Показано, что полученный материал может быть использован, как рельефообразующий фотополимерный материал для лазерных и литографических систем записи дифракционных элементов.

Практическая значимость проведенных исследований обусловлена как возможностью направленного синтеза олигомеров с заданными свойствами, так и технологичностью изготовления оптических элементов. Использование тиолигосановых олигомеров в ЛФК позволяет снять эффект кислородного ингибирования, что убирает необходимость использования защитных покрытий ЛФК для осуществления фотополимеризации на воздухе, что в свою очередь может привести к заметному упрощению технологического цикла создания дифракционных элементов.

Особо стоит отметить, что в работе автором была продемонстрирована возможность изменения термооптических свойств разрабатываемого материала в зависимости от соотношения компонентов, так термооптический коэффициент изменяется от $-0,7 \cdot 10^{-4}$ до $0,66 \cdot 10^{-4}$, а коэффициент температурного расширения от $0,7 \cdot 10^{-4}$ до $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, что может быть использовано для создания атрмализованных резонансных волноводных решеток. В целом достигнутые физико-химические параметры разрабатываемого гибридного материала позволяют перспективе создавать механически прочные дифракционные, микрооптические и интегрально-оптические компоненты.

Степень обоснованности и достоверности полученных результатов.

Диссертационная работа Деревянского Дмитрия Игоревича выполнена на современном научном уровне, в необходимом объеме. Достоверность полученных результатов работы и выводов обеспечивается воспроизводимостью полученных данных, физической трактовкой, не противоречащей современной научным представлениям и результатам работ других авторов, известным из литературы.

Сформулированные в диссертации выводы и научные положения основаны на непосредственных результатах проведенных исследований и подтверждены фактическим материалом. Конкретно и адекватно сформулированы цель работы и задачи исследования, положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы. Выбранные методики исследования современны, стандартизированы, информативны, объем исследований достаточен для выполнения диссертации. Задачи, поставленные во введении, согласуются с заявленной целью исследования и полностью раскрыты в соответствующих выводах, то же касается и положений, выносимых на защиту.

Работа хорошо апробирована – в виде 21 тезиса докладов в материалах конференций. По теме диссертации опубликованы 4 статьи.

Оценка содержания диссертации и автореферата. Диссертационная работа написана в традиционном стиле, оформлена с соблюдением принятых стандартов и состоит из введения, озора литературы, четырех глав, заключения и выводов, списка использованной литературы. Объем работы – 135 страниц, в том числе 17 таблиц и 95 рисунка. Список цитируемой литературы включает 169 наименований.

Во введении приведен краткий экскурс в историю развития фотополимерных материалов и применяемых технологий для записи микроструктур. Перечислены основные положения, выносимые на защиту.

Глава с обзором литературы насыщена современными публикациями отечественных и зарубежных ученых, читается легко и дает полное представление о важности и изученности проблемы.

Вторая глава посвящена описанию объекта исследования и использованию экспериментальных установок для исследования физико-химических свойств ЛФМ.

Описывается объект исследования – гибридный фотополимерный материал на основе тетраакрилатного производного дигидроксиэтилсульфата (ТА), тиол-силоксанового олигомера (ТС) и фотоинициатора – сульфониновой соли, синтезированной на основе производного диэтилтиоксанта-9-она (СЭДТ).

В третьей главе автором описаны экспериментальные данные по исследованию фотополимеризации ГФК и физико-химических свойств ГФМ, полученного на ее основе. В данной главе автором была определена эффективность превращения кислородного ингибирования тиол-силоксановым олигомером в ГФК, а так же описано исследование кинетики тиол-еновой фотополимеризации ГФК методом голографической записи пропускающих дифракционных решеток в зависимости от концентрации фотоинициатора – СЭДТ и ТС олигомера.

Стоит отметить, что автором было показано, что при тиол-еновой фотополимеризации проявление корневой зависимости скорости инициирования свободно-радикальной реакции от концентрации меркаптана приводит к появлению максимума скорости фотополимеризации в зависимости от концентрации меркаптана. Так же в данной главе автором описаны результаты измерений физико-химических свойств ГФМ: коэффициента преломления до и после фотополимеризации, спектральных характеристик ГФМ, твердости и модуля Юнга, измеренных методом нанондентирования, термомеханических свойств спитых гибридных пленок, измеренных методом динамического механического анализа в режиме растяжения, термооптических свойств ГФМ.

В 4 главе автором была проделана работа по исследованию ГФМ для записи микроструктур: голограмм, записанных под действием лазерного излучения, микроструктур с бинарным и переменным периодом микрорельефом, записанных под действием импульсного лазерного излучения, многоразовых дифракционных структур, записанных на круговой лазерной записывающей системе CLWS-300IAE путем кругового сканирования лазерного пучка с непрерывным излучением.

По результатам исследования лазерной записи микроструктур автором был сделан вывод о том, что полученные ГФМ могут быть использованы, как нетипичный рельефообразующий фотоматериал с бинарной или переменной периодичностью рельефа для фотогравировки и лазерных технологий изготовления дифракционных элементов.

Так же в данной главе автором была описана чувствительность ГФМ к синхротронному излучению и проделана работа по исследованию записи высокоаспектных микроструктур на установке рентгенолитографии LIGA (Институт Ядерной Физики СО РАН).

В заключении автором подводятся итоги проделанной работы и формируются выводы.

Обучение полученных результатов читается легко, написано интересно и логично, привлечением современных литературных источников, и демонстрирует научную зрелость автора, а так же его большой личный опыт. Выводы логично вытекают из результатов исследования и в целом соответствуют поставленной цели и задаче. Автореферат диссертации в достаточной степени отражает основное содержание работы. Автором лично выполнены исследования, проведена обработка полученных результатов и представленные в форме докладов на международных и российских научных конференциях различного уровня.

Рекомендации по использованию полученных результатов и выводов:

Результаты исследования представляются собой дополняющий материал для специалистов в области материаловедения, а так же для специалистов в области физической химии и химической технологии. Полученные данные рекомендуются для широкого применения в научных лабораториях, изучающих свойства и разрабатывающих фотополимерные материалы (НИИХ СО РАН, ИАЭ СО РАН, ИЯФ СО РАН, ИГЧ, ИГЛУ).
Освоение выпуска гибридного материала такими российскими предприятиями, как "НИИТ" Геофизика-Космос", ОАО "Швабе - Оборона и Защита", Новосибирский приборостроительный завод, ОАО «Производственное объединение «Уральский оптико-механический завод» позволит создать отечественную химико-технологическую базу для экономически-эффективного производства дифракционных оптических элементов и микрооптики и снизить тем самым зависимость от импорта и в перспективе снизить себестоимость исходной продукции.

В целом, представляемая работа производит впечатление законченного высокопрофессионального научного исследования. В ходе выполнения работы были получены новые данные, несомненно, являются вкладом в развитие материаловедения. Такого рода исследования весьма актуальны для современной науки, а результаты этой работы могут быть использованы для широкого спектра исследований в различных областях.

Вопросы и замечания:

Несмотря на то, что принципиальных замечаний к диссертационному исследованию Дервянко Дмитрий Игоревича нет, при изучении работы возник ряд вопросов:

1. Из спектра поглощения ГФМ (рис. 71) видно, что облученный материал обладает пиком поглощения с длиной волны 375 нм, вызванный поглощением продуктов фотораспада инициатора, однако в ходе титло-еновой полимеризации возможна реакция рекомбинации радикалов серы с образованием S₂. В связи с этим прошу ответить на вопрос: «Не может ли быть так, что появление пика поглощения в области 375 нм вызвано рекомбинацией атомов серы?»

2. На стр. 55 указано, что кинетические зависимости дифракционной эффективности голограмм регистрировали путем измерения интенсивности дифрагированного луча зондирующего непрерывного He-Ne лазера, считывание записываемой голограммы проходило под углом Брэгга, который составлял ~23°. В связи с этим прошу ответить на вопрос: «Можно ли отслеживать кинетику фотополимеризации считывающим лазером при отклонении от угла Брэгга? Как такое отклонение скажется на точности получаемых результатов?»

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа Дервянко Дмитрий Игоревича на тему «Физико-химические свойства и формирование микроструктур в гибридном фотополимерном материале на основе силоксан-тиоло-акрилатных олигомеров» является самостоятельным законченным научно-квалификационным трудом, выполненным на высоком методическом уровне, в котором содержится решение крупной научной проблемы создания гибридных фотополимерных материалов, что имеет большое практическое и научное значение.

Работа соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утв. Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842) ВАК Минобрнауки России, представляемым к кандидатам наук диссертациям, а автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности: 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв был рассмотрен и одобрен на заседании Лаборатории аксорбции Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа

С.н.с. ИК СО РАН, к.х.н.

Данилюк А.Ф.



Секретарь семинара

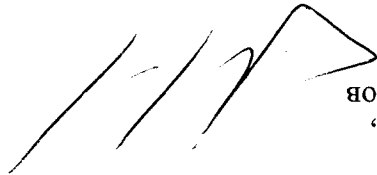
Трухан С.Н.



Лаборатория адсорбции, н.с., к.ф.-м.н.

Мартыянов О.Н.

Заместитель директора по научной работе,
зав. отделом физико-химических методов
исследования, д.х.н.



Федеральное государственное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской
академии наук

630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 5
Тел. (383) 326-95-74, e-mail: danilyuk@catalysis.ru

Подпись А.Ф. Данилюка заверено

Ученый секретарь ИК СО РАН

д.х.н. Д.В. Козлов



Сведения о ведущей организации по диссертации

Деревянко Дмитрий Игоревича

на тему «Физико-химические свойства и формирование микроструктур в гибридном фотополимерном материале на основе силкоксан-тиол-акрилатных олигомеров»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по

специальности 02.00.04 – физическая химия

Полное наименование и сокращенное наименование

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (ИКСО РАН)

Почтовый адрес, телефон (при наличии), адрес электронной почты (при наличии), адрес официального сайта в сети «Интернет» (при наличии).

630090, г. Новосибирск, пр. Академicka Лаврентьева 5, тел. +7(383)330-80-56,

vic@catlab.su.ru, <http://catlab.su.ru/>

Список основных публикаций соавторов ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)

1. Анчарова У.В., Пахарюкова В.П., Матвиенко А.А., Цыбуля С.В. Структурные исследования наноматериалов методом радиального распределения электрононной плотности с использованием просвечивающей дифрактометрии на синхротронном излучении // Журнал структурной химии, 2015, Т. 56, № 6, С. 1129-1136.
2. Данилюк А.Ф., Кононов С.А., Кравченко Е.А., Онучин А.П. Аэрогелевые черниковские деструкторы в экспериментах на встречных пучках // Успехи физических наук, 2015, Т. 185, № 5, С. 540-548.
3. Жаркова Г.М., Подьячева О.Ю., Стрельцов С.А. Оптические методы формирования высокоструктурированных полимерно-жидкокристаллических композиций // Жидкие кристаллы и их практическое использование, 2015, Т. 15, № 3, С. 91-102.
4. Кочубей В.А., Атучин В.В., Покровский Л.Д., Солдатенков И.С., Троицкая И.Б., Кожухов А.С., Крutyчин В.Н. Структура, микрорельеф и оптические свойства пленок железа, полученных методом термического испарения в вакууме // Фундаментальные проблемы современного материаловедения, 2015, Т. 12, № 3, С. 338-345.
5. Merijs-Meti Kemto, Zicans Janis, Ivanova (Ivanova) Tatjana, Vitenieks Juris, Paddubskaya Aleся, Kuzhit Polina, Maksimenko Sergey, Masickevic Jan, Kuznetsov Vladimir, Moseenkov Sergey. Carbon nanotubes and carbon onions for modification of styrene-acrylate copolymer nanocomposites. 2015, V.36, №6, P.1048-1054.
6. Анаников В.П., Хемчян Л.Л., Иванова Ю.В., Бухтияров В.И., Сорокин А.М., Просвирин И.П., Вападзе С.З., Медведько А.В., Нуриев В.Н., Дильман А.Д., Левин В.В., Коптот И.В., Ковтунов К.В., Живонитко В.В., Лихолобов В.А., Романенко А.В., Симонов П.А., Ненайденко В.Г., Шматова О.И., Музатевский

- В.М., Нечаев М.С., Асаенко А.Ф., Морозов О.С., Джебиков П.Б., Осипов С.Н., Воробьева Д.В., Топчий М.А., Зотова М.А., Пономаренко С.А., Боршев О.В., Лупоносов Ю.Н., Ремпель А.А., Ватсева А.А., Стахеев А.Ю., Турова О.В., Машковский И.С., Сысоев С.В., Малихин В.В., Бухтиярова Г.А., Терентьев А.О., Крылов И.Б. Развитие методологии современного селективного органического синтеза: получение функционализированных молекул с атомарной точностью // Успехи химии. 2014. Т.83. №10. С.885-985.
7. Ворончихин В.Д., Шабунина Н.А., Дубков К.А., Иванов Д.П., Семиколонов С.В. О плотности упаковки олигомерных соединений // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2014. Т.7. №2. С.236-241.
8. Машкина А.В. Каталитические реакции диалкилдисульфидов // Успехи химии. 2014. Т.83. №8. С.733-757.
9. Шаков А.Н., Подьяева О.Ю. Комплексная диагностика структуры сложнокислородных материалов и металлургических катализаторов рентгенодифракционными методами на синхротронном излучении // Журнал структурной химии. 2014. Т.55. №4. С.826-834.
10. Барабанов А.А., Семиколонова Н.В., Машко М.А., Захаров В.А. Кинетические особенности каталитической полимеризации этилена на моноцентровых и полицентровых бис(пмино)пиридиновых комплексах кобальта и ванадия // Кинетика и катализ. 2013. Т.54. № 4. С. 500.

Ученый секретарь ИК СО РАН,

Denis Vladimirovich Kozlov

Д.Х.Н.

630090, г. Новосибирск

пр. Академика Лаврентьева 5,

тел. +7 (383) 330-87-67

e-mail:

