

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

диссертационного совета Д 212.088.03 на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кемеровский государственный университет», Министерство образования и науки Российской Федерации, по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук решение диссертационного совета от 20 января 2017 г., № 121 о присуждении Деревянко Дмитрию Игоревичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Физико-химические свойства и формирование микроструктур в гибридном фотополимерном материале на основе силоксан-тиол-акрилатных олигомеров» по специальности 02.00.04 – «Физическая химия» принята к защите 18.11.2016 г., протокол № 115, диссертационным советом Д 212.088.03 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования (ФГБОУ ВО) «Кемеровский государственный университет», Министерство образования и науки Российской Федерации, адрес: 650043 г. Кемерово, ул. Красная, 6, утвержден приказом Рособнадзора № 1925-1127 от 08.09.09.

Соискатель Деревянко Дмитрий Игоревич 1989 года рождения.

В 2012 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный технический университет».

В 2016 году соискатель окончил очную аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова» Сибирского отделения Российской академии (НИОХ СО РАН) по направлению 02.00.04-физическая химия.

Деревянко Д. И. работает в НИОХ СО РАН в лаборатории органических светочувствительных материалов в должности младшего научного сотрудника.

Научный руководитель: доктор химических наук, заведующий лабораторией органических светочувствительных материалов НИОХ СО РАН Шелковников Владимир Владимирович.

Официальные оппоненты:

Д.ф.-м.н. Кузьмина Лариса Владимировна, доцент, профессор кафедры химии твердого тела и материаловедения Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кемеровский государственный университет», г. Кемерово.

К.х.н. Пархоменко Роман Григорьевич, научный сотрудник ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

дали положительные отзывы по диссертационной работе.

Ведущая организация:

ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН) г. Новосибирск в своем положительном заключении, подписанном старшим научным сотрудником ИК СО РАН кандидатом химических наук Данилюком А.Ф., указала, что по актуальности, новизне и практической значимости результатов диссертационная работа Деревянко Д.И. соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней (п.9), а соискатель Деревянко Дмитрий Игоревич заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Соискатель имеет по теме диссертации 25 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях (4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов диссертации и 21 работа, опубликована в трудах всероссийских и международных конференций)

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Shelkovnikov V.V., Ektova L.V., Orlova N.A., Ogneva L.N., Derevyanko D.I., Shundrina I.K., Salnikov G.E., Yanshole L.V. *Synthesis and thermomechanical properties of hybrid photopolymer films based on the thiol-siloxane and acrylate oligomers* // J. Mater. Sci. 2015, v. 50, No. 23, p. 7544-7556.
2. Деревянко Д.И., Шелковников В.В., Бережная В.Н., Лоскутов В.А., Орлова Н.А., Огнева Л.Н., Миронников Н.Г., Корольков В.П. *Гибридный материал на основе силоксансодержащих тиольных и акрилатных олигомеров для записи дифракционных структур и его термооптические свойства* // Известия ВолгГТУ, 2015, №7 (164), с. 82-85.
3. Mironnikov N.G., Korolkov V.P., Derevyanko D.I., Shelkovnikov V.V., Vitrik O.B., Zhzhchenko A.Yu.. *Study of Optical and Thermo-Optical Properties based on Thiol-*

Siloxane and Acrylate Oligomer of a Hybrid Photopolymer Material // Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing, 2016, v. 52, No. 2, p. 180–186.

4. Шелковников В.В., Деревянко Д.И., Эктова Л.В., Орлова Н.А., Лоскутов В.А., Васильев Е.В., Карпова Е.В.. *Кинетика фотополимеризации гибридной тиол-еновой композиции, измеренная методом записи/считывания пропускающих голографических дифракционных решеток* // Высокомолекулярные соединения. Серия Б, 2016, т. 58, № 5, с. 364–374.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Отзыв на автореферат от доктора технических наук, профессора кафедры «Лазерные и оптико-электронные системы» (РЛ-2) МГТУ им. Н.Э. Баумана Одинокова С.Б. – отзыв положительный. Замечания отсутствуют.
2. Отзыв на автореферат от кандидата физико-математических наук, профессора, заведующего кафедрой Сверхвысокоточной и квантовой радиотехники (СВЧиКР) Томского государственного университета систем и управления и радиотехники (ТУСУР) Шаранговича С.Н. – отзыв положительный. Замечания отсутствуют.
3. Отзыв на автореферат от Копыловой Т. Н., доктора физико-математических наук, профессора, зав. лабораторией органической электроники Сибирского физико-технического института имени академика В.Д. Кузнецова Томского государственного университета – отзыв положительный. Замечания отсутствуют.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их широкой известностью своими достижениями в области физикохимии композиционных и структурированных материалов и их применению, наличием публикаций в соответствующей сфере исследования и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Разработаны физико–химические основы получения гибридного фотополимерного материала (ГФМ) на основе силоксан-тиол-акрилатных олигомеров и его применения для формирования микроструктур.

Предложен оригинальный способ получения гибридного материала, позволяющий формировать атермализованные микрооптические компоненты путем целенаправленного выбора соотношения тиол-силоксанового и татракрилатного блоков.

Доказано, что использование в гибридной фотополимерной композиции синтезированного тиол-силоксанового олигомера эффективно подавляет кислородное

ингибирование фотополимеризации. В результате, получены шитые пленки гибридного полимера при облучении на воздухе со степенью полимеризации до 87%.

Введено новое понятие - гибридный фотополимерный материал на основе силоксан-тиол-акрилатных олигомеров.

Показано, что полученный гибридный фотополимерный материал, за счет эффективного подавления кислородного ингибирования фотополимеризации, позволяет формировать как бинарный, так и многоуровневый рельефы при лазерной литографической записи дифракционных элементов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Доказано, что зависимость скорости тиол-еновой фотополимеризации гибридной композиции от концентрации силоксан-меркаптана имеет максимум. Предложена математическая модель процесса; из результатов моделирования следует, что положение максимума на шкале концентраций силоксан-меркаптана обусловлено конкуренцией скоростей процессов инициирования и ингибирования роста полимерной цепи силоксан-меркаптаном. Определены константы переноса цепи и окисления радикалов.

Применительно к проблематике диссертации результативно использованы экспериментальные методы: ИК Фурье-спектроскопия; спектроскопия оптического поглощения; сканирующая электронная микроскопия; рефрактометрия; интерферометрия, литография, рентгенолитография и прямая лазерная запись микроструктур, ЯМР-спектроскопия на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , включая процедуры COSY, HSQC, HMBC, и метод масс-спектрометрии MALDI-TOF.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Измерены значения ряда параметров ГФМ, важных при практических приложениях в оптических технологиях: показатель преломления, термооптические коэффициенты и коэффициенты теплового расширения фотоотверждённого полимерного материала в зависимости от соотношения компонентов гибридной фотополимерной композиции.

Показано, что изменение соотношения тиол-силоксановых олигомеров и тетраакрилатного мономера в составе олигомерной композиции дает возможность варьировать модули упругости фотополимерных пленок при комнатной температуре в диапазоне 1,16 – 1,88 ГПа, температуры стеклования – от 78 до 133°C, термооптического коэффициента – от $0,66 \cdot 10^{-4}$ до $-0,7 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ и коэффициента линейного теплового расширения – от $0,7 \cdot 10^{-4}$ до $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Варьирование указанных характеристик материала может быть полезным при создании атермализованных микрооптических компонентов.

Установлено, что использование тиол-силоксанового олигомера в композиции позволяет проводить запись фазовых и рельефных микроструктур голографическим и литографическим способом на воздухе без нанесения защитных покрытий за счет эффективного подавления кислородного ингибирования фотополимеризации. Полученный гибридный фотополимерный материал может быть использован как негативный рельефообразующий фотоматериал с переменной полутоновой величиной рельефа для лазерных фотолитографических и голографических технологий изготовления микрооптических элементов.

Определены возможности и перспективы использования рентгеносшиваемого тетраакрилатного мономера и ГФМ для создания структур путем LIGA технологии. Выявлено, что полимеризация тетраакрилатного мономера при воздействии синхротронного излучения происходит при дозах 3-30 Дж/см³. Экспонирование пленок через рентгеношаблон позволяет получать высокоаспектные микроструктуры с аспектным отношением 25:1. Полимеризованный гибридный материал обладает высокой устойчивостью к рентгеновскому облучению с коэффициентом усадки 1%, при поглощенной дозе $P=86$ кДж/см³, на уровне зарубежных аналогов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ результаты получены с использованием взаимодополняющих и количественно подтверждающих друг друга физико-химических методов исследований, с применением современного оборудования. Например, исследование фотополимеризации ГФМ, проведенное методом ИК-спектроскопии, дополнено исследованиями методом голографической записи, формирование микроструктур проведено как методом фотолитографии с использованием маски, так и методом лазерной безмасковой литографии, термомеханические свойства измерены как методом динамико-механического анализа, так и методом наноиндентирования.

теория протекающих в ГФМ фотопроцессов построена на известных фундаментальных положениях физической химии, применительно к кинетике тиол-еновой фотополимеризации с учетом сопоставления с экспериментальными данными и их аппроксимации по выведенному аналитическому выражению.

идея базируется на анализе литературных данных по особенностям тиол-еновой полимеризации, методам синтеза гибридных материалов и данных об их физико-химических свойствах;

использовано сравнение полученных соискателем результатов с данными, полученными при изучении физико-химических свойств изветных выпускаемых оптических полимерных материалов.

использованы современные методики обработки полученных экспериментальных результатов.


Личный вклад соискателя заключается в создании установок для исследования кинетики фотополимеризации, проведении необходимых экспериментов и расчетов, анализе и интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций по выполненной работе.

Диссертация является научно-квалифицированной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей важное значение для развития представлений о физико-химических свойствах гибридных материалов предназначенных для оптических приложений. Диссертация, соответствует п.9, абзац 2 Положения о присуждении ученых степеней.

На заседании 20 января 2017 г. диссертационный совет принял решение присудить Деревянко Дмитрию Игоревичу ученую степень кандидата химических наук. При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 7 докторов наук по профилю диссертации, участвовавших в заседании, из 26 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 19 , против 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель
диссертационного совета Д 212.088.03,
чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор



 Ю.А. Захаров

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.088.03,
д.ф-м.н.

 А.Г. Кречетов

20.01.2017 г.