

На правах рукописи



Байраш Александр Сергеевич

**КИНЕТИКА ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
СЕРОСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ И ФОТОЛИЗА
ТИОФЕНСОДЕРЖАЩИХ ИМИНОСУЛЬФОНАТОВ
НЕИОННЫХ ФОТОГЕНЕРАТОРОВ КИСЛОТ В
ФОТОПОЛИМЕРАХ И ФОТОРЕЗИСТАХ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

1.4.4 – Физическая химия

Новосибирск – 2026

Работа выполнена в лаборатории фоторезистивных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН).

Научный руководитель: **Васильев Евгений Владимирович**

кандидат химических наук, заведующий лабораторией фоторезистивных материалов ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск

Официальные оппоненты: **Бушуев Марк Борисович**

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, лаборатории металл-органических координационных полимеров, ФГБУН Новосибирский институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

Завьялова Марина Андреевна

кандидат технических наук, заведующая кафедрой оптических информационных технологий, ФГБОУ ВО Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск

Ведущая организация: ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится «18» декабря 2026 г. в 14:30 часов на заседании диссертационного совета 24.1.192.02 созданного на базе НИОХ СО РАН по адресу: Российская Федерация 630090, г. Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева, д. 9.

С Диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИОХ СО РАН и на сайте по адресу <http://web.nioch.nsc.ru/>. Текст автореферата размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации по адресу: <https://vak.gisnauka.ru/>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9, Новосибирский институт органической химии, ученому секретарю диссертационного совета 24.1.192.02; e-mail: dissovet@nioch.nsc.ru.

Автореферат разослан «11» ноября 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Патрушев С.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Разработка соединений, обладающих фотохимической активностью и заданными спектральными характеристиками, является актуальной задачей ввиду интенсивного развития светочувствительных функциональных полимерных материалов. Наиболее распространенные оптические полимерные материалы можно разделить на фоторезистивные и фотополимерные. По составу фоторезисты и фотополимеры близки и содержат: полимерную основу, систему фотоинициирования и растворители. Для позитивных фоторезистов и фотополимеров с ионным механизмом полимеризации в качестве систем фотоинициирования используют фотогенераторы кислоты (ФГК) – соединения, распадающиеся с образованием кислоты при воздействии излучения. Фотогенерируемая кислота участвует в химических реакциях, протекающих в функциональных материалах, применяемых в различных технологиях. ФГК используется для фотоотверждения полимерных смол, при производстве литий-ионных аккумуляторов новейшего типа, для синтеза олигонуклеотидов при производстве ДНК-микрочипов, в биомедицине. Фотогенераторы кислот также нашли применение в качестве инициаторов катионной фотополимеризации широкого спектра виниловых мономеров и циклических соединений, которые, в свою очередь, применяются в производстве клеев, печатных красок, лаков и стоматологических композитов. Большой круг специфических фотогенераторов применяется при производстве позитивных фоторезистов с химическим усилением, используемых в микроэлектронной промышленности для создания микросхем и микроэлектронных компонент.

Разработка и исследование оптических полимеров для фотополимерных материалов и фоторезистов является актуальным направлением. Основные отличительные свойства оптических полимеров: высокая прозрачность в оптическом диапазоне спектра, низкое светорассеяние и большие значения показателя преломления. Исходным материалом для получения оптических полимеров являются мономеры, обладающие высоким показателем преломления. Полученные из таких мономеров полимеры используются в качестве материала для производства оптоэлектронных изделий, например, подложек для дисплеев, оптических герметиков для OLED, просветляющих покрытий для оптических компонентов. На базе полимеров с высоким показателем преломления производят линзы, в том числе для офтальмологии. В микроэлектронной промышленности оптические полимеры с большим показателем преломления и высокой прозрачностью используют в качестве полимерной основы в фоторезистивной композиции для процессов фотолитографии. Вне зависимости от типа, современные функциональные полимерные материалы, как правило, изготавливаются

путем комбинирования различных функциональных блоков, преимущественно с помощью процесса со-полимеризации по свободнорадикальному механизму.

Степень разработанности темы исследования. Основной задачей при разработке фоторезистов и фотополимеров является исследование кинетики фотополимеризации и кинетики фотолиза ФГК. Количественными характеристиками реакционной способности мономеров служат константы скоростей полимеризации. На основании значений данных констант возможно оценить кинетику процесса полимеризации мономеров и, как следствие, оптимизировать протекание реакции сополимеризации. Возможность получения структуры сополимера с заданными параметрами позволяет контролировать его ключевые свойства для достижения целевых свойств конечного продукта и повышения эффективности технологии производства. Методы для оценки констант полимеризации основаны на решении обратной кинетической задачи. Суть такого подхода заключается в следующем: процесс полимеризации описывается с помощью математической модели, экспериментально оценивается какой-либо ключевой параметр из полученной модели и на основании этого производится расчет констант роста и обрыва полимерной цепи. В литературе описан ряд методов оценки констант роста и обрыва полимерной цепи. Известные методы оценки констант полимеризации имеют две основных сложности: несовершенство модели описания процесса полимеризации и ограниченность эмпирических методов для оценки кинетических параметров. Расхождение математической модели и реального процесса полимеризации вызывает различие в значениях констант полимеризации ввиду отсутствия учета конкурирующих процессов. При изучении литературных данных достаточно часто встречаются случаи, когда для одного определенного мономера константы полимеризации различаются на несколько порядков, в зависимости от используемого метода оценки констант.

Оценку эффективности систем фотоинициирования в фоторезистивном материале производят, как правило, на основании спектрометрических методов исследований. Оценка квантовой эффективности систем фотоинициирования с применением стандартных индикаторов кислотности позволяет охарактеризовать эффективность образования кислоты при разложении фотогенераторов. Различают два основных подхода с применением стандартного индикатора кислотности Родамина Б. В первом случае фоторезистивный слой экспонируют и удаляют с подложки при помощи промывки растворителем. Полученный раствор титруют индикатором кислотности, регистрируют спектр поглощения полученной смеси и таким образом определяют количество кислоты, образовавшейся в ходе экспонирования фоторезистивного слоя. Во втором случае приготавливают раствор, содержащий ФГК и индикатор, экспонируют и регистрируют кинетику оптической

плотности в полосе поглощения индикатора в ходе реакции между образующейся кислотой и индикатором. На основании полученных массивов спектров определяют квантовый выход генерации кислоты и образования катионной формы Родамина Б по стандартной методике. Полученные величины квантовых выходов позволяют сделать вывод об эффективности генерации кислоты при фотолизе ФГК и взаимодействии полученной кислоты с лактонной формой Родамина Б.

Методики с применением индикатора кислотности не лишены недостатков. В первом случае методика по оценке эффективности ФГК в слое фоторезистивного материала является достаточно трудо- и время затратной. Более того, данные методики с применением индикатора мало описаны в литературе. В ходе проведения исследований в рамках работы по диссертации было установлено, что взаимодействие между фотогенерируемой кислотой и Родамином Б происходит с участием конкурирующих процессов. Протекание конкурирующих процессов приводит к заметному снижению эффективности взаимодействия генерируемой кислоты из ФГК с лактонной формой Родамина Б и требует дополнительных исследований для установления точного механизма протекания всех процессов. В литературных данных не приводится информации о конкурирующих процессах, не описаны какие-либо попытки установить особенности взаимодействия между образующейся кислотой и индикатором. Отсутствие достоверной информации о механизмах реакций взаимодействия ФГК с индикатором вызывает неточности при использовании данных методов и, как следствие, приводит к искаженной оценке эффективности ФГК.

Цель работы: исследование кинетики процессов фотополимеризации серосодержащих мономеров акриламидного типа и исследование кинетики фотолиза тиофенсодержащих иминосульфонатов неионных фотогенераторов кислот, применяемых в составах фотополимеров и фоторезистов с химическим усилением. В рамках достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Определение погрешностей при расчёте констант роста и обрыва полимерной цепи из данных кинетических экспериментов, полученных в результате импульсной записи динамических фотополимерных дифракционных решёток. При верификации метода импульсной записи динамических фотополимерных дифракционных решёток в качестве исходных мономеров выбраны известные мономеры акриламидного типа.

2. Измерение кинетики реакции полимеризации методом импульсной записи дифракционных решёток и определение констант скоростей реакции полимеризации в условиях диффузионных ограничений полимерной матрицы. В качестве исходных мономеров выбраны новые серосодержащие мономеры акриламидного типа, синтезированные в НИОХ СО РАН.

3. Исследование кинетики фотолиза неионных фотогенераторов кислот на основе тиофенсодержащих иминосulfонатов в стационарных условиях облучения. Расчёт квантовых выходов фоторазложения неионных фотогенераторов кислот, количества кислоты, образующейся при фотообесцвечивании неионных фотогенераторов кислот, эффективности взаимодействия продукта фотолиза с индикатором кислотности.

Научная новизна работы. Верифицирован метод импульсной записи дифракционных решёток. Определены его приборные и статистические погрешности при оценке констант полимеризации. Метод импульсной записи для оценки констант полимеризации был верифицирован для оценки констант скоростей полимеризации и обрыва цепи при варьировании диффузионных ограничений в полимерной матрице. Произведена оценка констант скоростей реакции полимеризации новых серосодержащих мономеров акриламидного типа – 1-(1,4-дитиа-8-азаспиро[4.5]декана-8-ил)проп-2-ен-1-он и 1-(2,3,7,8-тетрагидро-[1.4]дитиино[2,3-с]пиридин-6(5H)-ил)проп-2-ен-1-он, установлено влияние их структуры на кинетические параметры свободно-радикальной полимеризации.

Продемонстрирована применимость и значимость метода импульсной записи дифракционных фотополимерных решёток для оценки констант свободно-радикальной полимеризации при варьировании диффузионных ограничений в полимерной матрице.

Исследован фотолиз новых синтезированных неионных фотогенераторов кислот на основе тиофенсодержащих иминосulfонатов в стационарных условиях возбуждения. Были определены значения квантовых выходов фоторазложения ряда фотогенераторов с различной ароматической и кислотной частью. Определена эффективность взаимодействия фотогенерируемых кислот, с индикатором кислотности – Родамином Б.

Теоретическая и практическая значимость работы: Усовершенствован метод импульсной записи дифракционных решёток при оценке констант полимеризации при различной вязкости полимерной матрицы. Данные о зависимости констант полимеризации в условиях различной вязкости полимерной матрицы могут быть использованы при синтезе сополимеров, применяемых в фотополимерах, фоторезистах и голографических фотополимерных материалах (ГФПМ). Помимо этого, знания о диффузионных зависимостях констант полимеризации могут быть применены в процессе полимеризации в массе – при производстве материалов для линз, призм и других оптических элементов.

Проведены термические, оптические и спектрометрические исследования новых синтезированных неионных фотогенераторов кислот на основе тиофенсодержащих иминосulfонатов. Исследования квантовой эффективности синтезированных неионных фотогенераторов кислот на основе тиофенсодержащих иминосulfонатов позволяют

оценить степень пригодности исследуемых систем фотогенерации кислот в качестве систем фотоиницирования как для ионной полимеризации, так и для позитивных ESCAP.

Методология и методы исследования. В ходе выполнения работы применялись современные физико-химические методы и подходы. Спектрофотометрическим методом регистрировали кинетики фотообесцвечивания растворов, содержащих неионные ФГК и Родамин Б, для оценки квантового выхода фотообесцвечивания ФГК и образования катионной формы Родамина Б. Оценку оптической плотности и кинетику фотообесцвечивания фотополимерных слоев также оценивали спектрофотометрическим методом. Оценку констант полимеризации проводили с использованием метода импульсной записи дифракционных решёток. Оценку показателей преломления полимеров осуществляли с помощью рефрактометрического метода анализа на многоволновом Аббе рефрактометре. Структуры синтезированных неионных фотогенераторов кислот и серосодержащих мономеров подтверждали рентгеноструктурным анализом и методами ЯМР. С помощью сканирующего электронного и атомно-силового микроскопов оценивали качество формируемых в фоторезисте микроструктур.

Положения выносимые на защиту:

1. Верификация метода импульсной записи фазовых дифракционных решёток для оценки констант роста и обрыва полимерной цепи в результате рекомбинации/диспропорционирования при свободно-радикальной полимеризации.

2. Модификация метода импульсной записи фазовых дифракционных решёток для оценки констант скоростей реакции полимеризации при различной вязкости реакционной среды.

3. Определение констант скоростей свободно-радикальной полимеризации новых серосодержащих мономеров при увеличении массовой доли растворителя в полимерной матрице от 30 до 70 масс.%. Константы скоростей роста (k_p) и обрыва цепи (k_{cl}) при этом возрастают на 3-4 порядка величины.

4. Выявлены различия квантовой эффективности трёх согласованных процессов, связанных с фотогенерацией кислоты при фотолизе производных тиюфенсодержащих иминосульфонов: генерации кислоты при их фотолизе в отсутствии и присутствии индикатора кислотности Родамина Б и образования катионной формы Родамина Б.

Степень достоверности и апробация результатов. Степень достоверности обеспечена тщательностью проведения экспериментов и использованием достоверных физико-химических методов. Для выполнения экспериментов использовались сертифицированные исходные соединения с подтвержденной структурой. Спектрофотометрические исследования

были дополнительно проведены на стороннем высокоточном аналитическом оборудовании. Результаты исследований опубликованы в российских и международных журналах и хорошо согласуются с опубликованными ранее данными других авторов. Полученные результаты являются логическим развитием ранее проведенных исследований в области фотополимерных и фоторезистивных материалов и соответствуют общей концепции исследований при разработке функциональных полимерных материалов.

Личный вклад. Автор самостоятельно проводил спектрофотометрические исследования по оценке квантовых выходов фотообесцвечивания растворов, содержащих синтезированные ФГК и Родамин Б. В рамках исследований по оценке констант полимеризации мономеров автор собрал и отъюстировал экспериментальную установку для импульсной записи фазовых пропускающих дифракционных решеток, самостоятельноготавливал фотополимерные образцы и совместно с научным руководителем проводил экспериментальные исследования на собранной установке. На основании полученных экспериментальных данных производил расчет констант роста и обрыва цепи. Проводил спектрофотометрические исследования полученных фотополимерных слоев, содержащих исследуемые мономеры.

Апробации работы

Результаты научно-квалификационной работы были представлены на международных и всероссийских конференциях. Основные результаты проведенных исследований в диссертации были опубликованы в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК: Высокомолекулярные соединения. Серия Б., Химия высоких энергий. А также индексируемых Web of Science: ChemistrySelect.

Соответствие специальности 1.4.4. Физическая химия. Представленная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4 Физическая химия в областях исследования: п. 8. «Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц»; п. 9. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции»; п. 12. «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

Объем и структура диссертации. Работа изложена на 127 страницах машинописного текста, содержит 13 схем, 40 рисунков и 11 таблиц. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы (221 литературный источник).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** описана актуальность выбранной темы, а также степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи диссертации, а также изложены основные результаты, защищаемые научные положения, сведения о научной новизне, практической значимости, методологии и апробации работы и личном вкладе автора, и приведено краткое содержание работы. В **первом разделе** представлен литературный обзор, состоящий из двух глав, обосновывающий актуальность диссертационной работы. **Глава 1.1.** посвящена известным методам для оценки констант роста и обрыва цепи реакции свободно-радикальной полимеризации. **Глава 1.2** посвящена фотогенераторам кислот и методам оценки их квантовой эффективности.

Раздел 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение описывает проведенные исследования в рамках диссертационной работы: исследование кинетики свободно-радикальной полимеризации мономеров акриламидного типа в фотополимерах, в том числе ГФПМ; оценка эффективности систем фотогенерации кислот неионного типа для позитивных фоторезистов с химическим усилением и исследование кинетики данных систем фотогенерации кислоты.

Раздел 2. Глава 2.1. Исследование кинетики свободно-радикальной полимеризации мономеров в фотополимерных композициях

В **подпункте 2.1.1** описана верификация метода импульсной записи дифракционных решеток. Метод импульсной записи динамических дифракционных решёток для оценки констант полимеризации роста и обрыва цепи мономеров основан на регистрации кинетики дифракционной эффективности решетки, формируемой в ходе свободно-радикальной полимеризации при импульсном фотоиницировании и расчете констант скоростей реакции полимеризации с помощью математической модели. Математическая модель для расчета констант полимеризации основывается на уравнениях Когельника, соотношении Лорентц-Лоренца и кинетических уравнениях реакции полимеризации. При инициировании импульсным лазерным излучением в виде периодического паттерна запускается процесс свободно-радикальной полимеризации в фотополимерном образце, в ходе которого формируется фазовая дифракционная решетка. Регистрируется кинетика дифракционной эффективности решетки, которая затем аппроксимируется математической моделью и, таким образом, рассчитываются константы скоростей роста и обрыва полимерной цепи.

Верификацию метода проводили с использованием известных мономеров: акриламида и 1,4-бис-(акрилоил)пиперазина. Для нахождения констант скоростей реакции полимеризации готовили фотополимерную композицию, включающую систему

фотоиницирования: краситель Эритрозин и соинициатор триэтаноламин; мономер акриламид или 1,4-бис-(акрилоил)пиперазин. В качестве полимерной матрицы использовали поливиниловый спирт. Фотополимерные слои для изучения констант полимеризации были получены методом полива из раствора.

Для оценки констант полимеризации роста и обрыва цепи мономеров, согласно методу импульсной записи дифракционных решёток, используется кинетическая зависимость дифракционной эффективности фазовых пропускающих дифракционных решеток ($DE(t)$), формируемых в фотополимерном материале в результате импульсного лазерного инициирования. Теоретическая зависимость $DE(t)$ учитывает стадию обрыва цепи вследствие рекомбинации/диспропорционирования и гибели на радикальных ловушках для случая малых DE :

$$DE(t) = K \left([M] \frac{k_p}{k_{t1}} \left(\ln \left[\left(\frac{k_{t1}}{k_{t2}} \frac{[R_0^*]}{[Q]} + 1 \right) \exp([Q]k_{t2}t) - \frac{k_{t1}}{k_{t2}} \frac{[R_0^*]}{[Q]} \right] - [Q]k_{t2}t \right) \right)^2, \quad (1)$$

где K - коэффициент пропорциональности; $[M]$ - концентрация мономера; $[R_0^*]$ - концентрация первичных радикалов; $[Q]$ - концентрация радикальных ловушек; k_p , - эффективная константа скорости реакции роста цепи; k_{t1} , - эффективная константа скорости обрыва цепи в результате рекомбинации и диспропорционирования; k_{t2} - эффективная константа скорости гибели свободных радикалов на ловушках.

Для расчета констант скоростей реакции роста и обрыва цепи в выражении (1) были определены значения величин: $[M]$, K , $[R_0^*]$. В ходе верификации метода импульсной записи дифракционных решёток для оценки констант полимеризации были определены приборные и статистические погрешности метода. Приборные погрешности при расчете констант полимеризации учитывали по методике обработки результатов непосредственных и косвенных измерений. Значение приборной погрешности каждого используемого прибора (микрометр, Аббе рефрактометр спектрометр, весы) брали из технической документации соответствующего прибора.

В результате расчета приборных погрешностей основных величин в теоретической модели (1) были получены значения приборных погрешностей коэффициента пропорциональности (K), концентрации мономера ($[M]$) в фотополимерном слое (ФПС), начальной концентрации первичных радикалов ($[R_0^*]$). Значение величин и их приборных погрешностей для мономера акриламида или 1,4-бис-(акрилоил)пиперазина представлено в таблице 1.

Таблица 1 – Значения параметров теоретической модели $DE(t)$ для фотополимера, содержащего акриламид или 1,4-бис-(акрилоил)пиперазин

Параметр	ФПС с акриламидом	ФПС с 1,4-бис-(акрилоил)пиперазин
$K, \text{ л}^2/\text{моль}^2$	0.64 ± 0.08	3.0 ± 0.4
$[M], \text{ моль/л}$	4.200 ± 0.004	1.540 ± 0.004
$[R\cdot_0], \text{ моль/л}$	$(4.7 \pm 1.3) \cdot 10^{-5}$	$(4.7 \pm 1.3) \cdot 10^{-5}$

На экспериментальной установке в полученные фотополимерные слои, содержащие исследуемые мономеры, была произведена запись дифракционных решеток, формируемых в ходе свободно-радикальной полимеризации, и зарегистрированы ее кинетики дифракционной эффективности. Полученные экспериментальные данные кинетики дифракционной эффективности решеток были аппроксимированы теоретическим выражением (1), методом наименьших квадратов. Типичные экспериментальные данные и результаты аппроксимации приведены на рисунке 1.

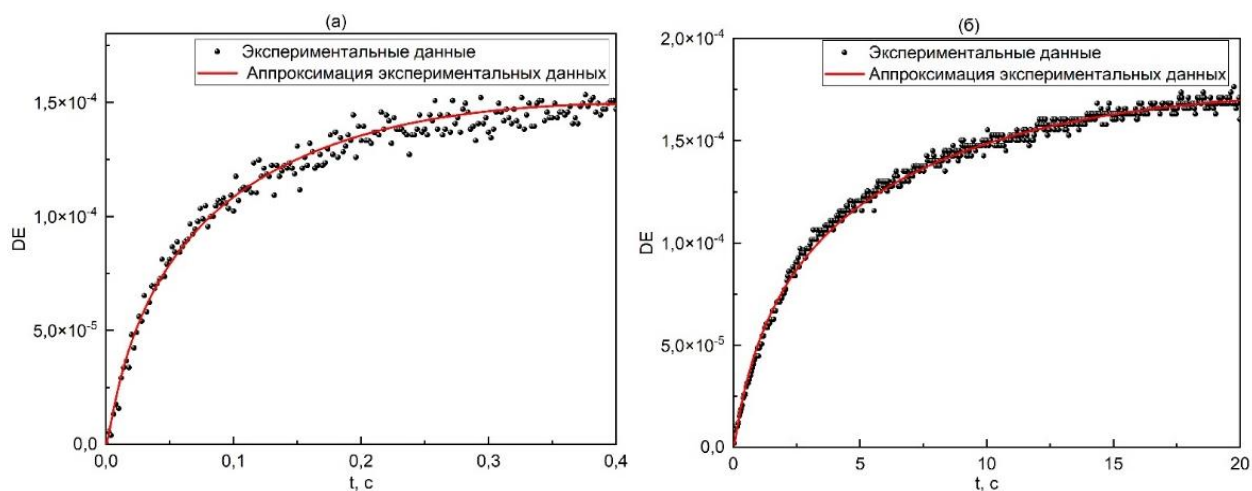


Рисунок 1 – Типичная кинетика дифракционной эффективности решетки, полученной в образце содержащим мономер акриламид (а) и 1,4-бис(акрилоил)пиперазин (б)

В результате аппроксимации экспериментальных данных, рисунок 1, уравнением (1) были рассчитаны константы скорости реакции полимеризации и обрыва цепи. Константы обрыва цепи с учетом приборной погрешности для ФПС, содержащего акриламид $k_{t1} = (1.16 \pm 0.44) \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}\text{М}^{-1}$ и содержащего 1,4-бис(акрилоил)пиперазин: $k_{t1} = (3.1 \pm 1.17) \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}\text{М}^{-1}$, соответственно. Константа скорости роста полимерной цепи с учетом приборной погрешности для ФПС, содержащего акриламид составила $k_p = (2.3 \pm 1.1) \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}\text{М}^{-1}$ и содержащего 1,4-бис(акрилоил)пиперазин: $k_p = 721 \pm 340 \text{ с}^{-1}\text{М}^{-1}$.

Для оценки статистических погрешностей, констант скоростей реакции полимеризации и обрыва цепи были проведены эксперименты, в которых были зарегистрированы массивы

кинетических кривых дифракционной эффективности фазовых пропускающих решеток. Кинетические кривые были получены на различных экспериментальных образцах с разными оптическими плотностями и толщинами фотополимерного слоя. Оценку воспроизводимости значений констант полимеризации для исследуемых фотополимерных образцов и дисперсию значений констант скоростей полимеризации проводили на основании трех выборок. Каждая выборка соответствует данным, полученным на одном образце. На рисунке 2 представлены гистограммы распределений значений общей выборки k_{cl} и k_p для мономера акриламида.

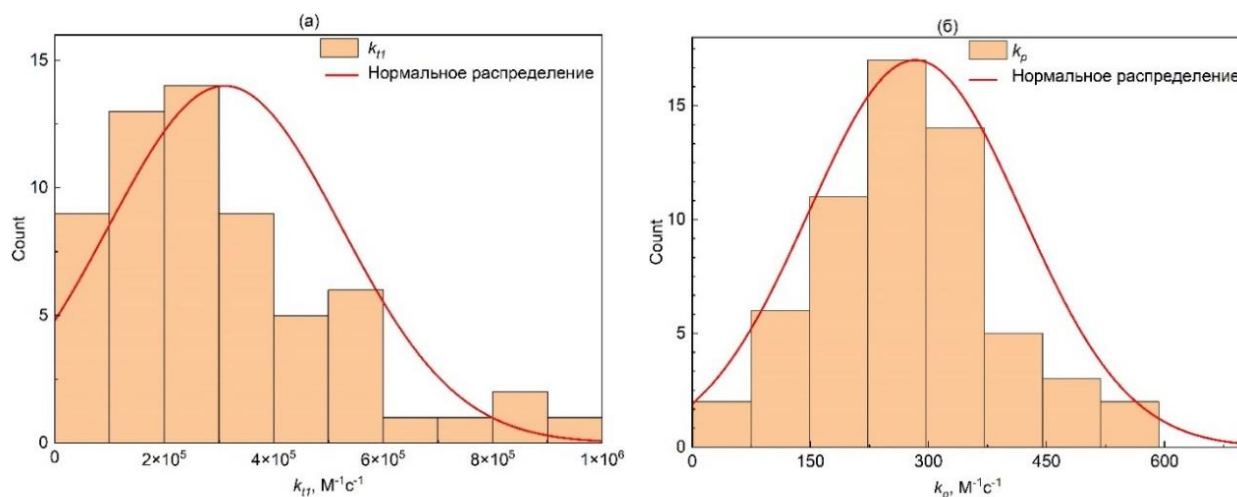


Рисунок 2 – Гистограммы распределений для общей выборки оценочных значений k_{cl} (а) и k_p (б) мономера акриламида

Математическое ожидание нормального распределения константы скорости обрыва цепи и константы скорости роста полимерной цепи для акриламида составило: $k_{cl} = (3.6 \pm 1.3) \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}\text{M}^{-1}$ и $k_p = (1.9 \pm 0.7) \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}\text{M}^{-1}$, соответственно. Гистограммы распределений значений общей выборки k_{cl} и k_p также были получены для мономера 1,4-бис(акрилоил)пиперазина. Математическое ожидание нормального распределения константы скорости обрыва цепи и константы скорости роста полимерной цепи для мономера 1,4-бис(акрилоил)пиперазина составило: $k_{cl} = (3.11 \pm 2.12) \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}\text{M}^{-1}$ и $k_p = 283 \pm 136 \text{ c}^{-1}\text{M}^{-1}$, соответственно.

На основании оценки приборной и статистической погрешности значений констант скоростей реакции полимеризации и обрыва цепи методом дифракционных решеток были найдены полные погрешности констант по формуле:

$$\theta = \sqrt{(\theta_s)^2 + (\theta_p)^2}, \quad (2)$$

где θ_s – статистические погрешности; θ_p – приборные погрешности.

Согласно выражению (2), значения констант скоростей роста и обрыва полимерной цепи с полной погрешностью для акриламида составили $k_p = (1.9 \pm 1.1) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ и $k_{cl} = (3.6 \pm 1.9) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$, соответственно. Значения констант роста и обрыва полимерной цепи с

полной погрешностью для мономера 1,4-бис(акрилоил)пиперазина составили: $k_p = 283 \pm 190 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ и $k_{tl} = (3.1 \pm 2.4) \cdot 10^5 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$.

В литературных данных имеется много информации о значениях констант полимеризации акриламида в различных условиях. Экспериментальные данные о константах акриламида, полученные методом импульсной записи фазовых дифракционных решёток, представлены на графике в сравнении с константами акриламида, описанными в литературе для различных условий полимеризации. Соотношение констант $k_p/(k_{tl})^{0.5}$, характеризующее скорость полимеризации для акриламида, представлено на рисунке 3.

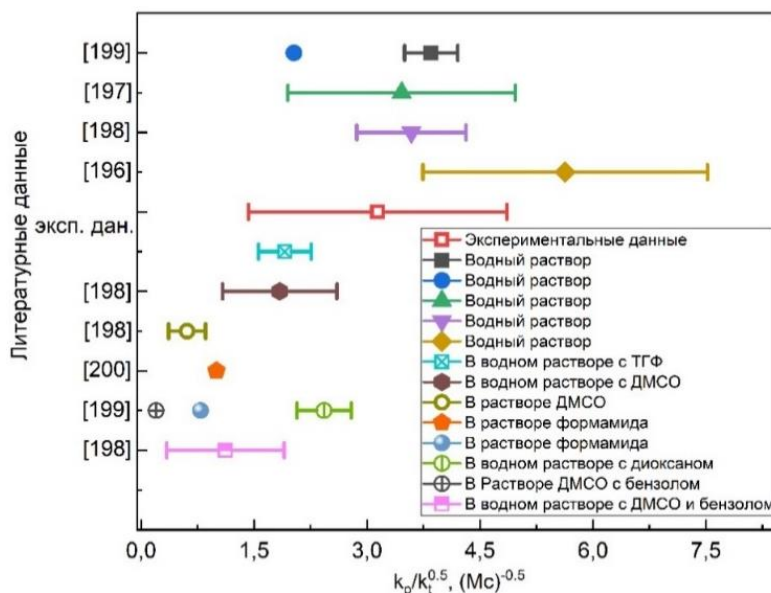


Рисунок 3 – Экспериментальные и литературные данные значений $k_p/(k_{tl})^{0.5}$ для акриламида с учетом статистических погрешностей

В целом, можно утверждать, что значения констант полимеризации мономеров, полученные с помощью метода импульсной записи дифракционных решёток, сопоставимы с литературными данными о константах полимеризации акриламида в различных условиях, определенные альтернативными методами.

В подпункте 2.1.2 приводится оценка констант скоростей реакции полимеризации, серосодержащих мономеров акриламидного типа при различной вязкости полимерной матрицы. В Новосибирском институте органической химии, в лаборатории органических светочувствительных материалов, был синтезирован ряд серосодержащих мономеров акриламидного типа, потенциально перспективных при разработке фоторезистивных сополимеров с высоким показателем преломления. Для исследований констант скоростей полимеризации были выбраны мономеры, обладающие подходящей совокупностью оптических параметров и которые показали свою эффективность в голографических фотополимерных материалах. Структуры мономеров приведены на рисунке 4.

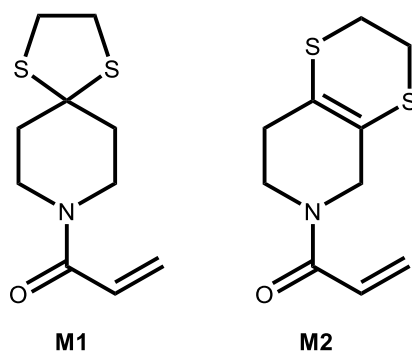


Рисунок 4 – Серосодержащие мономеры **M1** и **M2** акриламидного типа

Для количественной оценки оптических свойств полимеров **P1** и **P2**, полученных из синтезированных мономеров **M1** и **M2**, был зарегистрированы спектры пропускания полимерных пленок (относительно подложки) толщиной 90 мкм (рисунок 5).

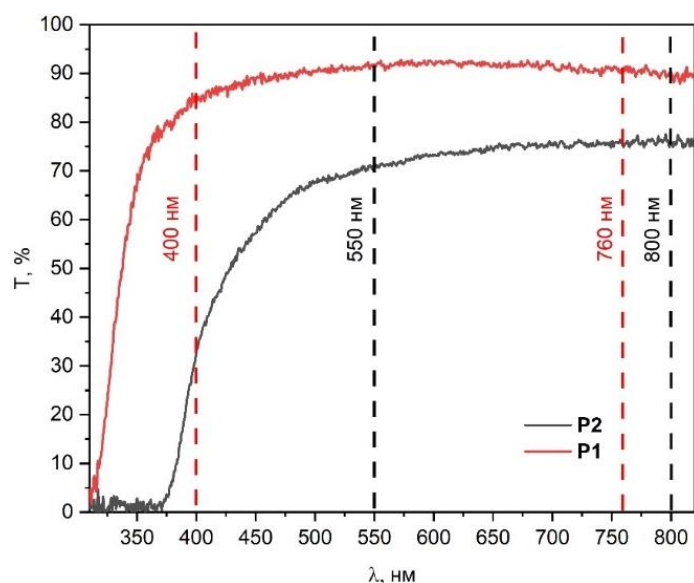


Рисунок 5 – Спектры пропускания полимерных пленок **P1** и **P2**

В видимом диапазоне спектра от 400 до 760 нм полимерная пленка **P1** бесцветна и прозрачна. Высокая прозрачность делает данный полимер перспективным для оптических приложений. Заметное поглощение полимерной пленки наблюдается в области менее 350 нм и ограничивает применение полимерной пленки, в основном, для создания оптических элементов в ближней УФ области. Полимерная пленка **P2** прозрачна в диапазоне от 550 до 800 нм. В синей и УФ области спектра наблюдается заметное поглощение. Данный факт ограничивает применимость полимерной пленки **P2** для оптических приложений.

Помимо спектроскопических исследований, были оценены показатели преломления мономеров **M1** и **M2**, а также полученных из них полимерных пленок, найденные значения представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения показателей преломления мономеров **M1** и **M2** и полученных из них полимеров

Мономер/полимер	M1	P1	M2	P2
Длина волны, нм	n_M^{25}	n_P^{25}	n_M^{25}	n_P^{25}
589	1.583 ± 0.003	1.616 ± 0.003	1.618 ± 0.002	1.659 ± 0.004
486	1.60 ± 0.01	1.630 ± 0.002	1.623 ± 0.002	1.676 ± 0.006
656	1.583 ± 0.001	1.615 ± 0.001	1.614 ± 0.002	1.647 ± 0.006

Примечание: n_M^{25} , n_P^{25} – показатель преломления мономера и полимера, соответственно, при температуре 25 °С.

С учетом измеренных величин показателей преломления мономеров и полимеров были рассчитаны числа Аббе. Значение числа Аббе для мономера **M1** составило $V_D = 41$, полимера $V_D = 36$. Значение для мономера **M2** составило $V_D = 69$, полимера $V_D = 23$.

Оценку констант скоростей полимеризации серосодержащих мономеров акриламидного типа производили с помощью метода импульсной записи динамических дифракционных решеток. Метод был модифицирован для оценки констант полимеризации в условиях различной вязкости полимерной матрицы. Ранее этот метод использовался для оценки констант полимеризации в условиях полимерной матрицы ПВС с фиксированной вязкостью. Полимерная матрица ПВС имеет ограничения, связанные с возможностью применения только водорастворимых мономеров. Поскольку основное количество используемых в промышленности мономеров должны быть растворимы в органических растворителях (ацетон, толуол, циклопентанон и т.д.), то в целях модификации метода была подобрана полимерная матрица поливинилацетата и разработана методология приготовления ФПК и ФПС на базе новой полимерной матрицы с варьируемой вязкостью.

Для измерения констант скоростей роста и обрыва полимерной цепи с помощью метода импульсной записи дифракционных решёток были приготовлены экспериментальные образцы фотополимерных слоёв, содержащие исследуемые мономеры.

В полученные фотополимерные слои, содержащие мономер **M1** или **M2**, на экспериментальной установке была произведена запись и зарегистрированы кинетики дифракционной эффективности решеток, формируемых в ходе свободно-радикальной полимеризации. Экспериментальные данные кинетики дифракционной эффективности решеток были аппроксимированы теоретическим выражением (1), и рассчитаны значения константы скорости роста и обрыва полимерной цепи для исследуемых мономеров **M1** и **M2**. При расчете констант полимеризации мономеров **M1** и **M2** также были учтены приборные и

статистические погрешности и в результате были рассчитаны полные погрешности констант скоростей роста и обрыва полимерной цепи. Значения констант полимеризации для мономеров **M1** и **M2** и полученные из них соотношения констант полимеризации $k_p/(k_{tl})^{0.5}$ приведены на рисунке 6.

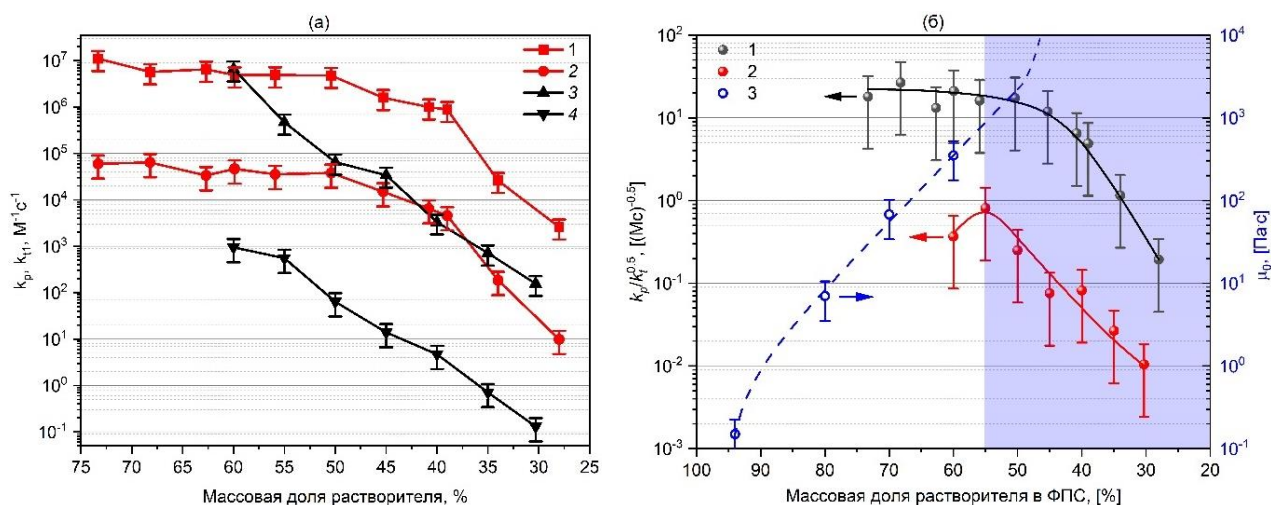


Рисунок 6 – Зависимости констант полимеризации скоростей роста k_p и обрыва цепи k_{tl} (а) и соотношения констант полимеризации $k_p/(k_{tl})^{0.5}$ (б) мономеров **M1** и **M2** в логарифмическом масштабе от массовой доли растворителя, μ_0 – коэффициент динамической вязкости реакционной среды

Из приведенных на рисунке 6 данных видно, что значения констант скоростей роста и обрыва цепи для мономеров **M1** и **M2** заметно снижаются при уменьшении количества растворителя менее ~50 масс.%. В области менее 50 масс. % диффузия молекул мономера к растущему макрорадикалу ограничена, ввиду чего замедляется как процесс полимеризации, так и процесс гибели макрорадикалов в результате рекомбинации. Эффективность полимеризации мономера **M1** заметно падает при массовой доле растворителя менее ~44 %, до этого значения эффективность практически не изменяется и варьируется в пределах статистического разброса $k_p/(k_{tl})^{0.5} = 18.7 (M \cdot s)^{-1}$. Уменьшение эффективности скорости полимеризации связано с тем, что матрица ПВА в области менее 50 масс.% начинает переходить в состояние структурированного геля, что приводит к замедлению скорости полимеризации.

Уменьшение скорости полимеризации мономера **M2** происходит фактически сразу со стартом процесса образования структурированных гелей. Поведение констант скоростей, а также характер падения $k_p/(k_{tl})^{0.5}$ при увеличении вязкости ФПС хорошо согласуется с кинетическими моделями реакции свободно-радикальной полимеризации, описанными в литературе. Значения констант роста цепи при полимеризации мономера **M2** ниже, чем у **M1**. Предположительно, это связано с наличием двойной связи в структуре молекулы. Из

литературы известно, что наличие дополнительных сопряженных связей в молекуле мономера и введение гетероатомов в положение рядом с сопряженной связью, может приводить к уменьшению скорости реакции полимеризации.

Раздел 2. Глава 2.2. Изучение физико-химических свойств неионных фотогенераторов кислот

В лаборатории фоторезистивных материалов был синтезирован ряд фотогенераторов кислот на основе 2-(гидроксимино)тиофен-3(2H)-иленил)-2-(арил)ацетонитрила. Данные фотогенераторы кислот были синтезированы для проведения скрининговых исследований по оценке их физико-химических свойств и эффективности в качестве систем фотогенерации в позитивных ESCAP. Структуры соединений ФГК 1a-e, 2a-d, 3a-e представлены на рисунке 7.

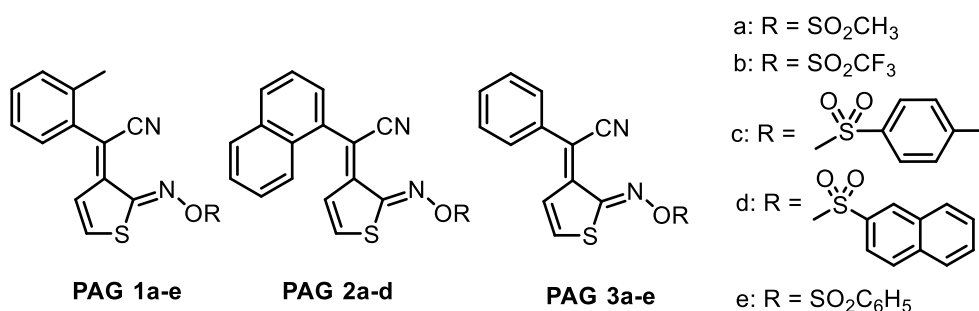


Рисунок 7 – Иминосульфонатные фотогенераторы кислот

В подпункте 2.2.1 приводится оценка термических свойств исследуемых фотогенераторов кислот. Оценку термостойкости исследуемых ФГК проводили с помощью термогравиметрического анализа. Температуры плавления и потери 2% массы исследуемых ФГК представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Температуры плавления и разложения фотогенераторов

PAG	1a	1b	1c	1d	1e	2a	2b	2c	2d	3a	3b	3c	3d	3e
T _m , °C	105	-	125	-	139	-	-	-	-	-	-	158	106	153
T _d , °C	185	154	178	172	188	174	163	183	163	108	124	163	207	188

Примечание. T_m — температура плавления; T_d — температура потери 2 % массы.

Анализируя таблицу 3, можно отметить, что большинство исследуемых ФГК показали высокую термическую стабильность (>130 °C), за исключением **PAG 3a** и **PAG 3b**. Первоначальные испытания слоев на термическую стабильность показали, что фоторезисты, содержащие **PAG 1a–b**, **PAG 2a–b** и **PAG 3a–b**, разлагались неизбирательно и были исключены из дальнейших испытаний.

В подпункте 2.2.2 приводятся спектрофотометрические исследования фотогенераторов кислот. Одним из ключевых параметров ФГК является спектральная зависимость

коэффициента мольной экстинкции. Экстинкцию исследуемых соединений **PAG 1**, **PAG 2** и **PAG 3** определяли в растворах толуола, спектры исследуемых соединений представлены на рисунке 8.

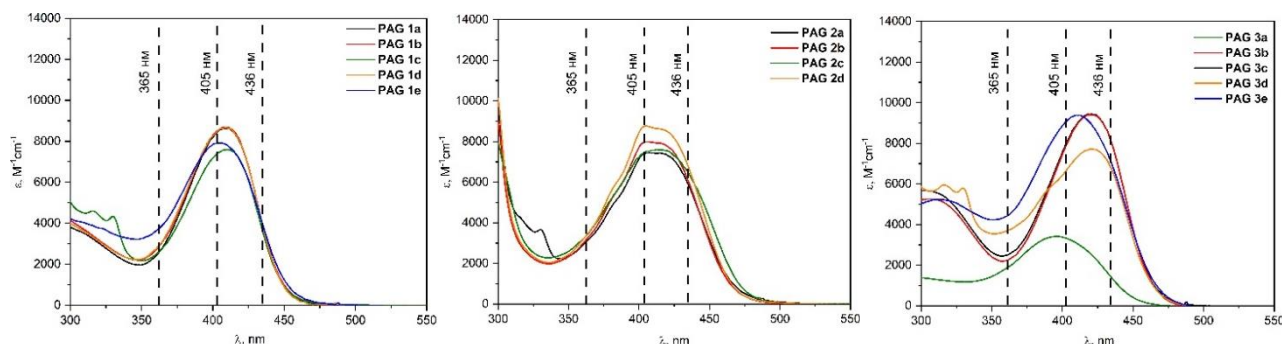


Рисунок 8 – Спектры экстинкций исследуемых фотогенераторов кислот **PAG 1**, **PAG 2**, **PAG 3** в растворе толуола

Как видно из графиков на рисунке 8, все исследуемые фотогенераторы имеют широкий диапазон чувствительности до 450 нм, что является актуальным для большинства фотолитографических установок в РФ, работающих на длинах волн 365, 405 и 436 нм.

Одним из основных критериев при оценке эффективности ФГК для позитивных ESCAP является квантовая эффективность генерации кислоты при фотолизе ФГК. По величине квантовой эффективности определяют количество генерируемой кислоты. Для оценки квантовой эффективности фотогенераторов кислоты готовились растворы, содержащие тестируемые ФГК и растворы, содержащие ФГК и Родамин Б в толуоле. Каждый раствор объемом 1 мл помещался в кварцевую спектрофотометрическую кювету (10×10×45 мм) и экспонировался излучением с длиной волны 355 нм.

В подпункте 2.2.2.2 приводятся результаты по оценке квантовых выходов фоторазложения ФГК в растворах толуола. В результате проведенных исследований были оценены квантовые выходы фоторазложения ФГК. Для каждого исследуемого соединения накапливались статистические данные (γ_1 , γ_2 , γ_3) при различных концентрации ФГК.

В подпункте 2.2.2.3 представлена методика оценки квантовых выходов образования катионной формы Родамина Б. В общем виде, при экспонировании фоторезистивного слоя, сформированного из позитивного ESCAP, сгенерированная из ФГК кислота взаимодействует с защитными группами солюбилизирующих звеньев полимера, что приводит к изменению растворимости полимера. На эффективность реакции между кислотой, образованной при фотолизе ФГК с защитными группами полимера, влияет не только количество, но и физико-химическая природа генерируемой кислоты. Классическая методика оценки того, как генерируемая кислота из ФГК прореагировала с полимером в фоторезистном слое, основана на титровании и является трудозатратной. Альтернативным вариантом оценки

эффективности взаимодействия генерируемой кислоты с полимером является оценка квантовой эффективности образующейся из ФГК кислоты в растворе с индикатором кислотности, например Родамином Б. В ходе разложения фотогенератора образуется кислота, которая реагирует с индикатором, это приводит к превращению бесцветной лактонной формы Родамина Б в окрашенную катионную форму. На основании кинетики изменения оптической плотности индикатора в максимуме его поглощения производится оценка квантового выхода образования катионной формы Родамина Б. Значения квантового выхода образования катионной формы Родамина Б позволяют предиктивно охарактеризовать эффективность процесса снятия защитных групп с солюбилизирующих компонент полимера в фоторезисте в процессе целевого локального изменения его растворимости. Механизм образования катионной формы Родамина Б (RhB^+) из лактонной формы ($RhBL$) при фотолизе ФГК представлен на схеме 1.

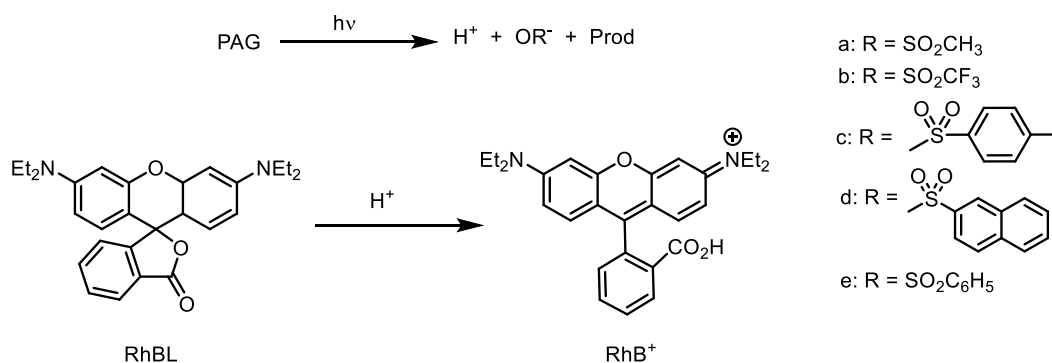


Схема 1 – Механизм образования катионной формы Родамина Б при фотогенерации кислоты (Р–продукт фоторазложения ФГК, $RhBL$ – лактонная форма Родамина Б, RhB^+ – катионная форма Родамина Б).

На рисунке 9 в графическом виде приведены результаты оценки квантовых выходов фоторазложения ФГК и образования катионной формы Родамина Б.

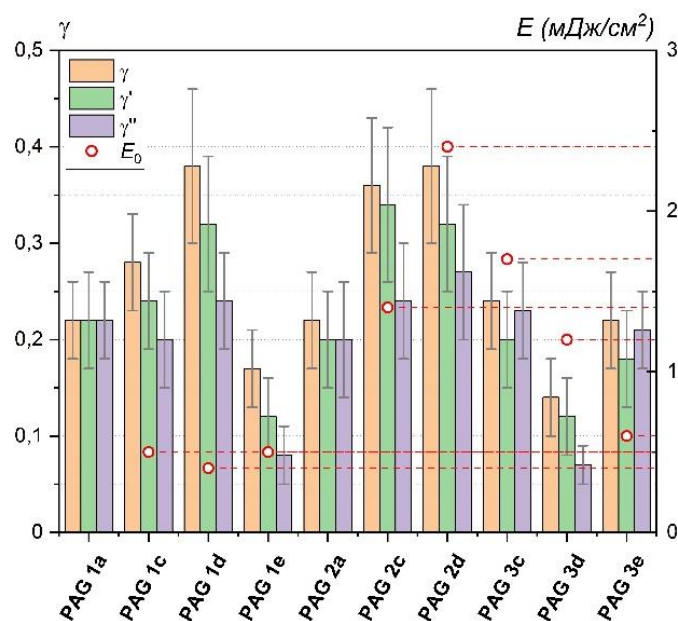


Рисунок 9 – Значения квантовых выходов фоторазложения ФГК (γ, γ') и образования катионной формы Родамина Б (γ''); (●) – энергетическая чувствительность фоторезиста (dose-to-size)

На основании данных, приведенных на рисунке 9, видно, что присутствие Родамина Б в растворе ФГК систематически снижает квантовый выход фоторазложения на 10-15 % (γ и γ'). Квантовые выходы катионной формы родамина Б на 10-30% ниже, чем квантовые выходы генерации кислоты (γ и γ'). Вне зависимости от типа каркаса ФГК квантовые выходы генерации кислоты находятся в диапазоне 0.15-0.4. ФГК, генерирующие *p*-толуолсульфоновую кислоту (с) показали стабильные значения квантовых выходов (γ) ~0.3.

На рисунке 9 представлены данные об энергетической чувствительности фоторезиста – ●, которые были получены на основании проведенных исследований энергетической чувствительности ФГК в составе позитивных фоторезистов аспирантом ЛФМ НИОХ СО РАН В.А. Коноревым. Энергетическую чувствительность фоторезиста оценивали по параметру dose-to-size – это количество энергии, которое необходимо при экспонировании фоторезистивного слоя для формирования на нем рельефного покрытия заданного размера. Необходимо отметить, что корреляции между квантовыми выходами образования катионной формы Родамина Б (γ'') и энергетической чувствительностью фоторезиста не обнаружено. Отсутствие корреляции требует более тщательные исследования поведения ФГК в фоторезистивных слоях. Это означает, что результаты исследований ФГК по оценке квантовых выходов являются некорректными для сравнения эффективности ФГК в фоторезистивном слое.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Верификация метода импульсной записи фазовых пропускающих дифракционных решеток для оценки констант скоростей полимеризации показала близкую сходимость значений констант скоростей роста и обрыва цепи мономера акриламида со значениями констант, описанных в литературе. В частности, значения соотношения $k_p/(k_{tl})^{0.5}$ для акриламида, полученные с помощью метода импульсной записи, изменялись от 2.27 до 4.26 (Мс)^{-0.5}. В литературных данных соотношение $k_p/(k_{tl})^{0.5}$ для акриламида варьируется от 1.95 до 7.54 (Мс)^{-0.5}.

2. Метод импульсной записи был применён для оценки констант полимеризации в условиях диффузионных ограничений при изменении содержания растворителей хлороформа и ацетона от 30 до 70 масс.% в полимерной матрице поливинилацетата. На основании данных по кинетике импульсной записи динамических фотополимерных решёток показано, что скорость полимеризации мономеров 1-(1,4-Дитиа-8-азаспиро[4.5]декана-8-ил)проп-2-ен-1-она (**M1**) и 1-(2,3,7,8-тетрагидро-[1.4]дитиино[2,3-с]пиридин-6(5H)-ил)проп-2-ен-1-она (**M2**) начинает снижаться при уменьшении массовой доли растворителя ниже ~50 масс.% из-за нарастания диффузионных ограничений. Соотношение констант $k_p/(k_{tl})^{0.5}$ снижается на два порядка величины.

3. Исследована кинетика фотолиза растворов тиофенсодержащих иминосulьфонатных фотогенераторов кислот в толуоле при воздействии непрерывным лазерным излучением с длиной волны 355 нм. Определены значения квантовых выходов фотообесцвечивания в зависимости от структуры ФГК неионного типа. Показано, что значения квантовых выходов образования кислоты для ФГК, содержащих нафталиновый, бензольный, ортоксилольный фрагменты, сопоставимы и, в среднем, варьируются около 0.25. Фотолиз ФГК, генерирующих паратолуолсульфоновую кислоту, происходит с квантовой эффективностью $\gamma = 0.24-0.36$ и слабо зависит от остова ФГК. Эффективность генерации 2-нафталинсульфоновой кислоты сопоставима с квантовой эффективностью генерации паратолуолсульфоновой кислоты, а бензолсульфоновая кислота показала несколько худшие значения квантовой эффективности генерации. ФГК бензольного ряда, генерирующий метансульфоновую кислоту показал наибольший квантовый выход фотообесцвечивания $\gamma = 0.50$, однако, оказался нестабильным в фоторезистивных слоях.

4. Установлено влияние индикатора Родамина Б на величину квантового выхода генерации кислот при фотолизе неионных фотогенераторов. Для растворов фотогенераторов кислот, содержащих Родамин Б, квантовый выход генерации кислоты в ходе фотолиза меньше на 6 – 18 %, в сравнении с растворами без Родамина Б, что, по-видимому,

обусловлено взаимодействием генерируемой кислоты с продуктом циклизации – остова ФГК, образующимся при фотолизе.

5. Значения квантовых выходов генерации ароматических сульфокислот неионных ФГК, определённые по кинетике образования катионной формы Родамина Б, составили: для ФГК орто-ксилольного и нафталинового рядов 0.2-0.27, для ФГК бензольного ряда – 0.07-0.23. Квантовая эффективность генерации кислоты, найденной по катионной форме Родамина Б, оказалась ниже на 10-15 %, чем значения квантовых выходов, полученные в ходе фотолиза растворов ФГК в присутствии Родамина Б. Это может быть связано с расходом генерируемой кислоты в конкурирующих процессах.

6. Полученные значения квантовых выходов генерации кислот при фотолизе неионных ФГК были сопоставлены с данными для энергетической чувствительности фоторезистивных слоев, содержащих данные неионные ФГК. Установлено отсутствие корреляции величин квантовых выходов генерации кислот при фотолизе ФГК и энергетической чувствительности исследуемых ФГК в фоторезистивных слоях. Высокая квантовая эффективность фоторазложения ФГК в инертном растворителе не гарантирует высокую чувствительность и работоспособность ФГК в фоторезисте, работающем на принципе химического усиления.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Байраш А.С., Васильев Е.В., Шелковников В.В. Верификация метода импульсной записи дифракционных решеток при определении констант скорости реакции полимеризации // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. — 2026. — Т. 68. — №2. — С. 127-144. DOI: 10.7868/S2412985226020037.

2. Konorev V.A., Agafontsev A.M., Derevyashkin S.V., Vasiliev E.V., Shelkovnikov V.V., Bayrash A.S., Bukhtoyarova A.D., Gurskaya L.Y., Shundrina I.K., Bagryanskaya I.Yu. Synthesis of non-ionic iminosulfonate photoacid generators and properties of positive photoresists on their basis for photolithography // ChemistrySelect. — 2026. — № 34. V.11. DOI: 10.1002/slct.74273.

3. Байраш А.С., Конорев В.А., Агафонцев А.М., Васильев Е.В., Шелковников В.В. Квантовые выходы фоторазложения неионных фотогенераторов кислот на основе тиофенсодержащих иминосульфонатов // Химия высоких энергий. — 2026. — Т. 60. — №5. — С. 437-462.

4. Байраш А.С., Васильев Е.В. Голографический метод определения констант скоростей полимеризации и обрыва цепи при протекании свободно-радикальной полимеризации // Химические технологии функциональных материалов Материалы V Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции, посвященной 85-летию Казахского национального университета им. аль-Фараби. Отв. ред. А.И. Апарнев. 2019. —

Новосибирский государственный технический университет., 2019.– С.61-63.– ISBN 9785778238657. - Устный доклад.

5. Байраш А.С., Васильев Е.В. Константы скорости полимеризации и обрыва цепи акрилоильного дитиаазоспирогетероциклического производного мономера // Наука. Технологии. Инновации. Сборник научных трудов в 9 ч.. под ред. А.В. Гадюкина. 2019.. – Том. Часть 3.–Новосибирский государственный технический университет.,2019.– С. 8-11.– ISBN 9785778240094. – Устный доклад.

6. Байраш А.С., Васильев Е.В. Изучение физико-химических свойств оптического полимера полученного из мономера – 1-(1,4-дитиа-8- азаспиро[4.5]декан-8-ил)проп-2-ен-1-он // Наука. Промышленность. Оборона: труды XXII Всероссийской научно-технической конференции: в 4 т. / коллектив авторов; под редакцией С.Д. Саленко. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2021. - С. 89-93. ISBN 978-5-7782-4414-6. – Устный доклад.

7. Байраш А.С., Васильев Е.В., Шелковников В.В., Бухтоярова А.Д. Константы скоростей полимеризации и обрыва цепи серосодержащих мономеров в условиях диффузионных ограничений полимерной матрицы // Современные проблемы органической химии. Сборник тезисов. под ред. Д.А. Морозова 2022. Новосибирск. новосибирский институт органической химии им Н.Н. Ворожцова со ран, 2022. - С. 180. – стендовый доклад

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю к.х.н., заведующему лабораторией фоторезистивных материалов НИОХ СО РАН, Васильеву Евгению Владимировичу за постановку задач исследования и помощь в проведении экспериментов, а также за помощь в написании диссертационной работы и всестороннюю поддержку. Автор благодарит заведующего лабораторией светочувствительных материалов НИОХ СО РАН д.х.н. Шелковникова Владимира Владимировича за обсуждение концепции диссертации и советы по оформлению полученных результатов.

Автор благодарит всех сотрудников лаборатории фоторезистивных материалов НИОХ СО РАН за поддержку и дружественную атмосферу, в частности, с.н.с. к.х.н. Агафонцева Александра Михайловича и аспиранта Конорева Вячеслава Алексеевича за синтез неионных фотогенераторов кислот на основе тиофенсодержащих иминосulfонатов, а также за помощь в интерпретации данных по физико-химическим исследованиям синтезированных фотогенераторов кислот и помощь в публикации совместной статьи по проведенным исследованиям, а также лаборанта Гаврилова Илью Николаевича за выполнение совместной работы по оценке эффективности систем фотоинциирования и публикацию совместной статьи по проведенным исследованиям.

Автор благодарит сотрудников лаборатории светочувствительных материалов НИОХ СО РАН за предоставление необходимых реактивов и дружественную атмосферу, в частности: н.с. Каргаполову Ирину Юрьевну, с.н.с. к.х.н. Орлову Наталью Алексеевну, н.с. к.х.н. Бухтоярову Александру Дмитриевичу и н.с. к.х.н. Бережную Викторию Николаевну. Автор благодарит всех сотрудников центра спектральных исследований НИОХ СО РАН за регистрацию и предоставление физико-химических экспериментальных данных. В частности, с.н.с. к.х.н. Шундрину Инну Казимировну, с.н.с. к.х.н. Карпову Елену Викторовну и старшего лаборанта Сагалаеву Наталью Ивановну.