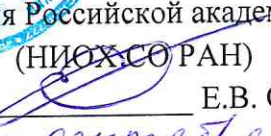


УТВЕРЖДАЮ

Исполняющий обязанности директора
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Новосибирского института органической
химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского
отделения Российской академии наук
(НАОХ СО РАН)

к.х.н.  Е.В. Суслов
«23» сентября 2026 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук (НАОХ СО РАН).

Диссертация Байраш Александра Сергеевича «Кинетика фотополимеризации серосодержащих мономеров и фотолиза тиофенсодержащих иминосulfонатов неионных фотогенераторов кислот в фотополимерах и фоторезистах» выполнена в Лаборатории фоторезистивных материалов НАОХ СО РАН.

Соискатель Байраш Александр Сергеевич работает в НАОХ СО РАН с октября 2019 года. С ноября 2022 года по настоящее время занимает должность младшего научного сотрудника Лаборатории фоторезистивных материалов НАОХ СО РАН.

В 2022 году Байраш Александр Сергеевич окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный технический университет», Факультет летательных аппаратов по специальности 20.04.01 «техносферная безопасность», кафедра инженерных проблем экологии.

С 21 сентября 2022 года зачислен на обучение в очную аспирантуру НАОХ СО РАН по группе научных специальностей 1.4. Химические науки, научная специальность 1.4.4 Физическая химия (приказ о зачислении № 41 от «21» Сентября 2022 г.).

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана НАОХ СО РАН в 2026 году.

Тема диссертационной работы утверждена на заседании Ученого Совета НАОХ СО РАН (протокол № 7 от «11» Октября 2022 г.), изменена и утверждена на заседании Ученого Совета НАОХ СО РАН (протокол №9 от «19» мая 2026 г.).

Научный руководитель: кандидат химических наук Васильев Евгений Владимирович, заведующий лабораторией фоторезистивных материалов НАОХ СО РАН.

Отзыв рецензента к.ф.-м.н., старшего научного сотрудника лаборатории магнитной радиоспектроскопии НАОХ СО РАН Марьясова Александра Георгиевича на диссертационную работу – положительный.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Диссертационная работа Байраш А.С. посвящена разработке функциональным оптическим полимерным материалам, в частности, фоторезистивным и фотополимерным материалам. Были определены приборные и статистические погрешности при оценке констант полимеризации методом импульсной записи дифракционных решёток. 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 динамических дифракционных фотополимерных решёток для оценки констант свободно-радикальной полимеризации при варьирования диффузионных ограничений в полимерной матрице. Исследован фотолиз новых синтезированных неионных фотогенераторов кислот на основе тиофенсодержащих иминосulfонатов в стационарных условиях возбуждения. Определены значения квантовых выходов фоторазложения ряда фотогенераторов с различной ароматической и кислотной частью. Определена эффективность взаимодействия кислот, генерируемых фотогенераторами, с индикатором кислотности – Родамином Б.

Актуальность темы.

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 классифицировать на фоторезистивные и фотополимерные материалы. По составу фоторезистивные и фотополимерные материалы близки и содержат: полимерную основу, систему фотоиницирования и растворитель. Для позитивных фоторезистов и фотополимеров с ионным механизмом полимеризации в качестве систем фотоиницирования используют фотогенераторы кислоты (ФГК) – соединения, образующие кислоту 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. Фоторезисты с химическим усилением (Chemical amplification resists – CAR) широко используются в фотолитографии с коротковолновыми источниками света (например, F₂ - лазер $\lambda = 157$ нм, ArF - лазер $\lambda = 193$ нм, KrF - лазер $\lambda = 248$ нм). 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. Ввиду высокой актуальности фотополимерных и фоторезистивных материалов, исследование кинетики фотополимеризации мономеров и фотолиза фотогенераторов кислот в фотополимерах и фоторезистах крайне необходимо.

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 варьирования 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 динамических дифракционных фотополимерных решёток для оценки констант свободно-радикальной полимеризации при варьирования диффузионных ограничений в полимерной матрице.

Исследован фотолиз новых синтезированных неионных фотогенераторов кислот на основе тиофенсодержащих иминосульфонатов в стационарных условиях возбуждения. Были определены значения квантовых выходов фоторазложения ряда фотогенераторов с различной ароматической и кислотной частью. Определена эффективность взаимодействия кислот, генерируемых фотогенераторами, 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 иминосульфонатов. Исследования квантовой эффективности синтезированных неионных фотогенераторов кислот на основе тиофенсодержащих иминосульфонатов, 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 неионных ФГК и Родамин Б для оценки квантового выхода

фотообесцвечивания ФГК и образования катионной формы Родамина Б. Оценку оптической плотности и кинетику фотообесцвечивания фотополимерных слоев, так же оценивали спектрофотометрическим методом. Оценку констант полимеризации проводили с использованием метода импульсной записи дифракционных решёток. Оценку показателей преломления полимеров производили 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.

Достоверность результатов проведенных исследований.

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 в данных областях.

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

Диссертационная работа соответствует научной специальности 1.4.4 «Физическая химия» (химические науки), предусмотренной номенклатурой научных специальностей, по которым присуждаются ученые степени, утвержденной Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Полнота опубликования результатов.

Основные результаты проведенных исследований в диссертации, были опубликованы в профильных рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК: Высокомолекулярные соединения. Серия Б., Химия высоких энергий. А также индексируемых Web of Science: ChemistrySelect.

Список статей в рецензируемых журналах:

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

3. 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.

Конференции, на которых представлены материалы диссертационной работы:

1. **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.

2. **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.

3. **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.

4. **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

Личный вклад соискателя.

Во всех публикациях вклад, внесенный соискателем в физико-химическую часть исследования (выполнение экспериментальной работы, обсуждение результатов физического эксперимента и подготовку материала к публикации), является основным.

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, самостоятельно приготавливал 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.

Соискатель провел обширную работу по поиску и изучению литературных данных по теме диссертации. По результатам исследований автор совместно с научным руководителем и соавторами публикаций принимал участие в обобщении полученных данных обсуждении результатов работы, формулировке выводов и подготовке к публикации статей по теме диссертации. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Байраш А.С. является исполнителем проекта гранта РНФ по приоритетному направлению фундаментальных и поисковых научных исследований 2.2.6. Фундаментальные исследования в области химии материаловедения в интересах обороны и национальной безопасности страны (№25-23-00154 руководитель к.х.н. Агафонцев А.М.) «Дизайн и синтез неионных фотохимических генераторов кислоты на основе 3-арилдентифен-2(3Н)-он оксимов и создание позитивных ESCAP на их основе». Научные результаты, представленные в диссертации получены в рамках работ по государственному заданию № FWUE-2022-0016 «Фоторезистивные материалы для литографии в UV и DUV областях спектра», по приоритетному направлению фундаментальных и поисковых научных исследований 1.4.2.3 – Физико-химические основы синтеза функциональных материалов для различных областей современной техники.

Во время выполнения диссертационной работы Байраш А.С. проявил себя самостоятельным и квалифицированным исследователем. В период обучения в аспирантуре Байраш А.С. занимался педагогической деятельностью: выступал в качестве научного руководителя курсовых работ студентов 3-го курса ФЕН НГУ Головиной Марии Валерьевны и Чудинова Ильи Александровича, а также Рыбникова Алексея Ивановича и Лебедевой Полины Алексеевны.

Факт соответствия/несоответствия диссертации Критериям, установленным в соответствии с Федеральным законом от 23.08.1996 № 127-ФЗ «О науке и государственной научно-технической политике»: соответствует.

Диссертационная работа «Кинетика фотополимеризации серосодержащих мономеров и фотолиза тиофенсодержащих иминосulfонатов неионных фотогенераторов кислот в фотополимерах и фоторезистах» Байраш Александра Сергеевича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.4 Физическая химия (химические науки).

Заключение принято на заседании Ученого совета НИОХ СО РАН. Присутствовали на заседании 18 членов Ученого совета из 24 (66,7%), в том числе 8 докторов наук и 10 кандидатов наук. Ученый совет НИОХ СО РАН избран Общим собранием научных работников 07.04.2026 в составе 25 человек, с правом голоса – 24. Кворум имеется. Результаты голосования: «за» – 18, «против» – 0, «воздержалось» – 0, протокол заседания № 13 от «23» сентября 2026 г.

Председатель Ученого совета,
Главный научный сотрудник
Лаборатории магнитной радиоспектроскопии НИОХ СО РАН
д.ф.-м.н., проф.

Ученый секретарь, к.х.н.
«23» сентября 2026 г.



 Багрянская Е.Г.

 Бредихин Р.А.