

08

Исследование механизма рельефообразования на слоях жидких фотополимеризующихся композиций

© В.С. Соловьев,¹ Н.А. Расщепкина,² Д.М. Якуненкова,³ А.Е. Чалых⁴

¹ Национальный исследовательский университет „МИЭТ“,
124498 Москва, Россия

² Самарский государственный технический университет,
443010 Самара, Россия

³ Самарский государственный аэрокосмический университет,
443010 Самара, Россия

⁴ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071 Москва, Россия
e-mail: solovjev@polly.phys.msu.ru

Поступило в Редакцию 19 марта 2024 г.

В окончательной редакции 3 июля 2024 г.

Принято к публикации 4 июля 2024 г.

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование механизма образования микрорельефа на слоях жидких фотополимеризующихся композиций. Поставлен прямой эксперимент по предотвращению диффузионного массопереноса в постэкспозиционный период. Эксперимент показал, что диффузия жидкого олигомера из темных в светлые зоны в постэкспозиционный период отсутствует. Сделан вывод, что благодаря микрогетерогенному механизму полимеризации рост рельефа в постэкспозиционный период обусловлен набуханием полимерных глобул в оставшемся после полимеризации олигомере.

Ключевые слова: жидкие фотополимеризующиеся композиции, микрорельеф, степень конверсии, микрогетерогенный механизм, радикальная полимеризация.

DOI: 10.61011/JTF.2024.10.58866.88-24

Введение

Технологии создания оптических элементов всегда были актуальны и не теряют свою актуальность и в настоящее время. В 1987 году автором был обнаружен эффект массопереноса в жидких фотополимеризующихся композициях (ЖФПК) [1]. Далее на основе этого эффекта были созданы как фокусаторы ИК диапазона, так и дифракционные оптические элементы видимого диапазона [2–21]. Непрерывный рельеф от долей микрона до сотен микрон получали при экспонировании слоев ЖФПК между стеклами, просцируя в слой ЖФПК полутонное изображение оптического элемента. Причем после экспозиции, когда жидкий слой олигомерной композиции превращался в резиноподобный слой, и стекла, формирующие этот слой, разделяли, на поверхности этого слоя было незначительное рельефное изображение оптического элемента. Далее в течение нескольких часов происходил рост рельефа, который в десятки раз превышал начальный рельеф. Рельеф контролировался бесконтактно с помощью интерференционного микроскопа. В любой момент времени можно было остановить этот рост, получив, таким образом, рельеф необходимой высоты. Полагали, что рост рельефа был обусловлен переносом незаполимеризовавшегося олигомера в слое ЖФПК из темных зон полутонного изображения в светлые зоны. Гипотеза об образовании рельефа в темновой период, когда экспонирование уже прекращено,

была представлена в работах [4–6,21]. Настоящая работа проведена для теоретической и экспериментальной проверки этой гипотезы.

1. Теоретическое рассмотрение механизмов полимеризации ЖФПК

В настоящее время доминирует представление об ассоциатной структуре жидких реакционноспособных олигомеров (РСО) [22–25], базирующееся на существующих гипотезах строения низкомолекулярных жидкостей [26–29].

Стюарт [30], обнаружив строгую ориентацию молекул в спиртах, ввел понятие сиботактических микрообластей в изотропных жидкостях. Эти области, в которых существует упорядоченность, в отличие от микрокристаллов, не имеют четких очертаний — это возникающие и исчезающие флуктуационным путем группы молекул с упорядоченностью, превышающей среднюю.

А.А. Берлин и Г.В. Королев [31], изучая олигоэфиракрилаты, предположили, что образование ассоциатов с ориентированным анизотропным порядком, которые авторы работы [23] называли „сиботаксисы“, приводит к увеличению скорости их полимеризации. Этот эффект наблюдается благодаря „кинетически выгодному порядку“ в них, когда концевые ненасыщенные связи оказываются на периферии этих агрегатов и по ним

легко проходит полимеризация. Это, кстати, подразумевает наследственный переход морфологии олигомера в морфологию сетчатого полимера. Вероятность образования в олигомерах упорядоченных ассоциатов, при наличии сильных центров межмолекулярного взаимодействия (ЦМВ), велика. Их отличие от хаотических флуктуаций плотности в высокой стабильности (за счет кооперативных связей) и в дискретности (размеры ограничиваются возможностями энергетической компенсации энтропийного проигрыша „хаос-порядок“) [25].

А.А. Берлин, посвятивший проблеме РСО многие годы плодотворного труда, обосновал и экспериментально доказал существование в „лабильных заготовках“ кинетически выгодного и невыгодного расположения молекул [31,32]. Наиболее эффективно роль лабильных заготовок реализуется в олигоэфиракрилатах [33], когда они при полимеризации переходят в сетчатые полимеры. Авторы рассматривают два случая. В первом случае расположение функциональных групп в „заготовке“ близко к тому, которое реализуется при реакции. Иными словами, молекулы олигомера расположены в кинетически выгодном порядке, а время жизни ассоциатов (τ_s) больше времени жизни активного центра или переходного состояния (τ^*). В этом случае ($\tau_s \geq \tau^*$) скорость реакции в упорядоченных областях во много (5–10 раз) выше, чем в неупорядоченных (межассоциатных) областях. Если этот порядок нарушить, например, с помощью вибрации, то скорость полимеризации снижается [23]. Второй случай — когда образуется кинетически невыгодный порядок, и, хотя $\tau_s \geq \tau^*$, благоприятная упаковка в ассоциатах отсутствует. В этом случае реакция в ассоциатах идет плохо, а в межассоциатной области — быстрее. Введение растворителей в такую систему ослабляет межмолекулярное взаимодействие, благоприятствует разрушению кинетически невыгодных ассоциатных заготовок, увеличивает подвижность функциональных групп и тем самым способствует ускорению полимеризации олигомера [34–36].

Существенная роль в ускорении реакции при взаимной ориентации молекул олигомеров принадлежит не только расположению реакционноспособных групп (что является главным фактором при полимеризации по двойным связям, например, олигоэфиракрилатов), но и активации этих групп за счет образования водородных связей с другими типами функциональных групп, принадлежащими соседним молекулам в ассоциате. Иницирующая роль Н-связей убедительно показана Т.Э. Липатовой [37] на примере образования полиуретанов.

Особый интерес представляет перенос структурного порядка в олигомерах олигоэфиракрилатов в образующиеся из них сетчатые полимеры [36]. Показано [34,38,39], что застеклованные олигомерные жидкости с $M \leq 1200$, где M — молекулярная масса, характеризуются наличием глобулярных образований размером 200–500 Å. Сетчатые полимеры, полученные из этих олигомеров, также имеют хорошо выраженную глобулярную структуру или образования различной

формы из сросшихся глобул. В застеклованных расплавах олигомеров [40] с $M = 1000$ и 2500 обнаружена слоистая структура с толщиной ламелей 100–130 и 150–180 Å соответственно. Морфологическая картина сетчатых полимеров на их основе ничем не отличается от надмолекулярной структуры исходных олигомеров.

Таким образом, ассоциатная структура реакционноспособных олигомеров влияет на кинетику реакций их превращения в полимеры и непосредственно на структуру. Поэтому открывается возможность структурной модификации сетчатых полимеров путем какого-либо целенаправленного воздействия на исходные олигомеры, изменяющего жесткость их молекул или (и) межмолекулярное взаимодействие. В итоге это должно привести к изменению ассоциатной структуры (строения, иерархии, весовой доли). Такая модификация возможна путем введения различных по сольватирующей способности растворителей или воздействия силовых полей: магнитных, электрических, механических.

2. Методика эксперимента

Ранее [2–21] предполагалось, что рост рельефа при экспонировании ЖФПК через фотошаблон, имеющий периодическую структуру черно-белого изображения, наблюдаемый в период после экспонирования образца в УФ свете, происходит за счет диффузии оставшегося незаполимеризованного олигомера из темных зон в светлые. В настоящей работе мы экспериментально доказываем, что механизм рельефообразования вызывается не диффузией, а другим механизмом. Для этого мы исключаем физически перенос вещества — олигомера в направлении градиента изменения освещенности, которое происходило в процессе экспонирования образца в УФ свете. Идея состоит в том, что в достаточно широкой и длинной по протяженности эллиптической зоне, имеющей с одной стороны минимум освещенности, а с другой стороны — максимум освещенности, движение вещества должно идти по ширине зоны от темного ее участка к светлому. Если внутри эллиптической зоны вырезать (изъять) часть образца, то массоперенос олигомера в этом месте (месте выреза) нарушится. Иными словами, вещество-олигомер не сможет перемещаться из темной части в светлую часть зоны. Если диффузионная теория верна, то высота рельефа светлой части зоны, которая граничит с изъятной частью образца, должна быть меньше, чем высота рельефа светлой части, непрерывно переходящей в темную часть зоны в оставшейся целой части образца. Вырез произвели после экспозиции с помощью тонкого скальпеля.

Образец готовился следующим образом: брали стеклянную фотопластину с черно-белым полутоновым изображением линзы Френеля. На рис. 1, *b* видна эллипсообразная структура фокусатора типа линзы Френеля. Центральный эллипс считаем нулевой зоной, следующая эллипс-образная зона считается первой, следующая

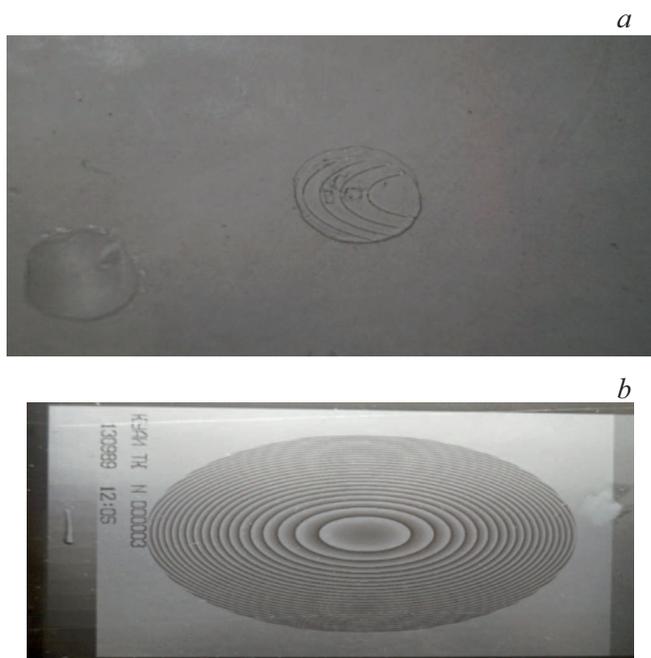


Рис. 1. Приготовление образца для исследования. Производилась не полная заливка ЖФПК МДФ-2 оптического элемента, а фрагментарная — для исследования процесса; *a* — в центре кружок форполимера МДФ-2 толщиной $100\ \mu\text{m}$ — экспонированный образец фрагмента изображения фокусатора с вырезанными в центральной части первой и второй зонами линзы Френеля; слева внизу — фрагмент слоя форполимера с рельефной дифракционной решеткой, которая служила для контроля полимеризации; *b* — фотошаблон линзы Френеля на стеклянной фотопластине; слева — фотометрический клин, справа на краю поля — дифракционная решетка с частотой $10\ \text{lines/mm}$.

эллипс-образная зона второй и т.д. Предварительно на поверхности эмульсии фотопластины формировали тонкий слой полимера толщиной $10\ \mu\text{m}$ для создания равномерной плоской поверхности и изолирования фотоэмульсии от последующей реакции фотополимеризации. По краям пластины помещали прокладки толщиной $100\ \mu\text{m}$. Далее на поверхность подготовленной фотопластины наливали ЖФПК и осторожно накрывали ее чистым обработанным для хорошей адгезии к слою ЖФПК стеклом. Далее эту конструкцию помещали в поток ультрафиолетового излучения, в котором экспонировался слой ЖФПК через фотошаблон с полутоновым изображением (рис. 1, *b*), т.е. изображением, плавно меняющим оптическую плотность поперек зоны линзы Френеля. Интенсивность проходящего света уменьшается в три раза сильнее в темном, чем в светлом участке зоны.

После экспозиции, длящейся порядка $10\text{--}15\ \text{min}$, стекло с фотошаблоном разъединяли, и на поверхности стекла, которым накрывали фотопластину с изображением линзы Френеля, из слоя первоначально жидкой композиции ЖФПК формировался мягкий резиноподобный

слой рельефной копии черно-белого изображения линзы Френеля (рис. 1, *a*).

3. Экспериментальные результаты

Экспонирование ЖФПК, состоящей из 98% олигомера МДФ-2, и фотоинициатора изобутиловый эфир бензоина *i*-БЭБ — 2%, проводили на промышленной установке для литографии ЭМ-5006 с лампой ДРШ 500. Устанавливали мощность освещения $70\ \text{W}$. Толщина слоя ЖФПК составляла $100\ \mu\text{m}$, и определялась толщиной прокладок.

Контроль максимума степени конверсии осуществлялся неактивным (не вызывающим полимеризацию) красным светом от лазерной указки красного цвета с длиной волны $530\ \text{nm}$.

Экспонирование прерывали при максимальной разности глубины полимеризации в светлых и темных зонах, которое определяли по достижению максимального числа порядков дифракции лазерного луча на дифракционной решетке (рис. 2).

В течение $10\ \text{min}$ после экспонирования и разделения стекол, на одном из которых оставался слой композиции с рельефом, производили вырезку в центральных областях первой и второй зон образца оптического элемента. После вырезки в течение $5\ \text{min}$ произвели измерение высоты рельефа на интерферометрическом микроскопе МИИ-4. Измерение производили по линиям нормали к касательным зон линзы Френеля, т.е. в направлениях градиента интенсивности света во время экспонирования. Одна нормаль проходила через центр области выреза, а другая — на расстоянии порядка ширины зоны ($3\ \text{mm}$) от края выреза, там, где зона была непрерывной. Измеряли максимальную высоту рельефа на гребне, т.е. в местах перехода от светлой части 1 зоны к темной части 2 зоны, и от светлой части 2 зоны к темной части 3 зоны.

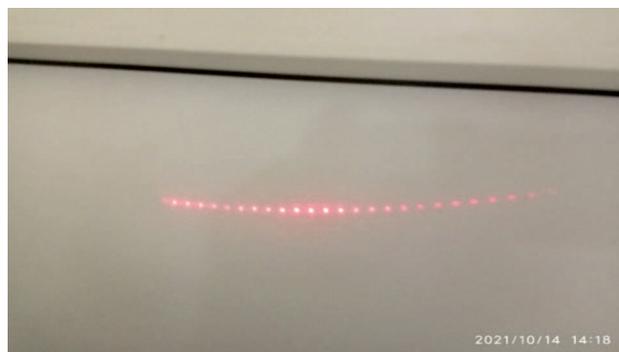


Рис. 2. Максимальное число порядков дифракции (26) при контроле степени конверсии. До начала полимеризации число порядков было равно 3. Сразу после того, как количество дифракционных порядков начинало убывать, экспонирование прерывали.

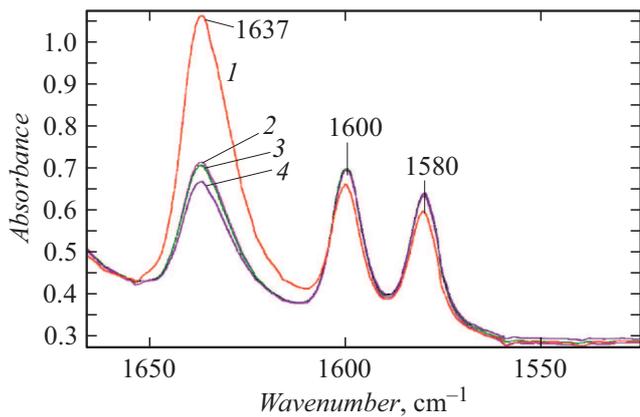


Рис. 3. Спектр олигомера МДФ-2. Кривая 1 — спектр до экспозиции УФ; 2 — спектр сразу после экспозиции УФ; 3 — спектр через 1 h после экспозиции УФ; 4 — спектр через сутки после экспозиции УФ.

Измерения показали одинаковые результаты по линии нормали в центре выреза и по нормали на расстоянии от него с непрерывной зоной. Сразу после измерений рельеф составлял $8.8 \mu\text{m}$ и вблизи, и вдали от выреза. Через сутки в вырезанной зоне было 95 периодов интерференции, что составляет $26.125 \mu\text{m}$, а вдали от выреза 90 периодов, что составляет $24.75 \mu\text{m}$. (1 период = $0.275 \mu\text{m}$). Измерения были произведены на пяти образцах, с точностью измерений на уровне погрешности, результаты подтвердились на всех образцах. Это говорит о том, что в направлении градиента освещенности при экспозиции массопереноса не происходит, так как в областях с разрывом предполагаемого потока вещества-олигомера происходит такое же увеличение высоты рельефа. Поэтому можно предположить, что происходит набухание за счет внутренних эффектов в локальной области наблюдаемой зоны.

Были проведены спектрометрические исследования основного компонента ЖФПК олигомера МДФ-2 (рис. 3). Двойные связи этого олигомера, показанного на рис. 4, имеют максимум на частоте 1637 cm^{-1} . Остальные максимумы в данном процессе никакой роли не играют. При полимеризации двойные связи раскрываются, при степени конверсии 2–3% происходит гелеобразование. Была измерена степень конверсии форполимера после экспозиции по двойным связям на ИК спектрометре. Спектрограммы олигомера МДФ-2 показаны на рис. 3. Толщина измеряемых слоев на спектрометре составляла $30 \mu\text{m}$.

Спектрограмма снята в координатах оптической плотности. Оптическая плотность является логарифмической характеристикой от концентрации. Поэтому по закону поглощения Бугера–Ламберта–Бера, число израсходованных двойных связей $\Gamma = (D_0 - D_1)/D_0$, где D_0 — поглощение жидкого олигомера МДФ-2 до полимеризации, D_1 — поглощение форполимера после полимеризации.

Степень конверсии составила в светлых местах 39.4%, а в темных — 30.4%, т. е. после экспонирования остается еще 60–70% олигомера.

Полученные результаты указывают на то, что в постэкспозиционный период диффузия олигомера из темных зон в светлые зоны не происходит. Если бы она проходила, как предполагалось ранее, то была бы существенная разница — в несколько раз в высоте рельефа между целыми (без вырезов) зонами и зонами, где были удалены центральные части в поставленном эксперименте. Наблюдаемая разница составила единицы процентов с колебаниями как в ту, так и в другую сторону.

Таким образом, механизм роста рельефа в постэкспозиционный период имеет другую природу, отличную от ранее предполагаемой диффузии в период после экспонирования образца в УФ свете.

4. Обсуждения результатов

Применим приведенные выше теоретические рассуждения к используемому нами олигомеру МДФ-2. Химическая формула олигомера показана на рис. 4.

В полимерной цепи есть бензольное кольцо, пришитое к акрилатным цепочкам. В нашем случае при радикальной полимеризации олигомера эта группа будет являться сильным центром межмолекулярного взаимодействия (ЦМВ) при образовании форполимера из олигомера. В работе [24] показано, что константа притяжения F фенильной группы равна 741.5, тогда как остальные группы, имеющиеся в цепи, имеют константу притяжения в два–три раза меньше. Константа притяжения F , является комплексной энергетической характеристикой физической сетки: $F = (E_{cohesion} V_{298K})^{0.5}$, где V_{298K} — мольный объем при температуре 298 K, $E_{cohesion}$ — энергия когезии. По определению энергия когезии — это энергия, необходимая для разрушения всех межмолекулярных контактов, и отнесенная к одному молью контактирующих атомных групп. По Стюарту [33] образуются ассоциаты первого типа — флуктуации плотности и анизотропные флуктуации: образования с близким порядком. Эти ассоциаты очень хорошо видны в микроскоп при сильном увеличении и во время, и после полимеризации. В литературе их принято называть микрогетерогенными образованиями. Они представляют собой клубок сильно закрученной, длинной молекулы полимера.

В нашем случае в ходе полимеризации нарастает механическое напряжение, возникающее при полимеризации начального жидкого олигомера. Ограничивающие изменение объема поверхности стекла вынуждают образующийся полимер плотно упаковываться во время экспонирования УФ светом. По экспериментальным данным разность степени конверсии в светлых и темных зонах меняется от 30 до 40%. Это уже довольно плотный

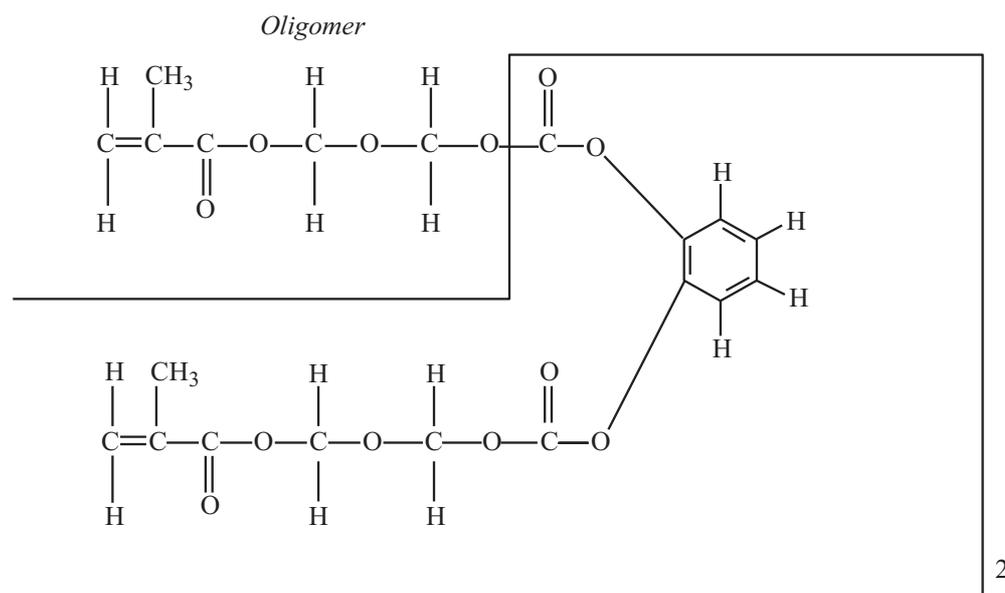


Рис. 4. Химическая формула олигомера МДФ-2 (цифрой „2“ обозначена дважды повторяющаяся структура).

форполимер. Максимально достижимая в центре конверсия МДФ-2 при УФ полимеризации достигает 90%. Дальнейшее увеличение конверсии достигается использованием дополнительных мер, таких, как повышение температуры и введение термоинициаторов. Из этого следует, что в процессе переноса олигомера во время диффузионного процесса, во время экспозиции УФ происходит достаточно сильное уплотнение ассоциативной-глобулярной структуры полимера, которая, в то же время, находится в собственном жидком олигомере, еще незаполимеризованном. При раземе стекол после полимеризации образовавшиеся ассоциаты в результате гетерогенного механизма полимеризации — глобулы — начинают релаксировать и увеличивать объем, набухая в собственном оставшемся олигомере. Получается, что рельеф растет в темновой период не за счет массопереноса из темной в светлую зону, а за счет процессов, инициированных ЦМВ.

Если вырезать среднюю часть зоны полимерной композиции после экспонирования, то можно предотвратить массоперенос олигомера. Сравнение высоты рельефа через сутки после эксперимента показало, что на краях зоны — на гребне, там, где фрагмент зоны был вырезан, и на соседнем участке, там, где фрагмент не был вырезан, рельеф был одинаковой высоты. Это говорит о том, что в постэкспозиционный период диффузия олигомера из темных в светлые зоны не происходит. Если бы она происходила, как предполагалось ранее, то была бы существенная разница — в несколько раз в высоте рельефа в поставленном эксперименте. Наблюдаемая разница составила единицы процентов с колебаниями как в ту, как и в другую сторону. Иными словами, эксперимент практически показал, что механизм роста

рельефа в постэкспозиционный период имеет другую природу, отличную от ранее предполагаемой диффузии.

В результате проделанной работы появилась новая концепция эффекта массопереноса в период после экспонирования образца в УФ свете.

Массоперенос идет только во время экспозиции. В это время в пределах одной зоны оптического элемента (которая представляет собой полосу определенной ширины) и на границах зон, там, где мы имеем резкий переход от темного к светлому, под действием актиничного УФ излучения возникает градиент концентрации свободных радикалов. При этом под действием образовавшихся свободных радикалов происходит обрыв двойных связей олигомера и начинается идти полимеризация. Полимеризация идет таким образом, что затягивает олигомер из темных в светлые зоны. Поэтому процесс идет с увеличением плотности (массы) форполимера в светлых местах. При заданных условиях полимеризации, которая идет в зазоре между двумя жесткими стеклами, в светлых зонах происходит накопление форполимера за счет увеличения его плотности и сжатия. Поскольку концентрация глобул во время экспозиции пропорциональна количеству дозы полученного УФ света, набухание и соответственно увеличение объема будет больше там, где было больше глобул, т.е. в более освещенных местах. В результате получается линейный рост рельефа в зависимости от интенсивности. Механизм усадки полимера в процессе массопереноса практически никакой роли не играет, поскольку рельеф в экспериментах может возрастать на величину до 50% от первоначальной толщины слоя, причем высота рельефа больше в светлых зонах. Понятие усадки полимера применяется, когда олигомер полимеризуют в образцах без модуляции интенсивности света во всем образце до практически предельных зна-

чений в заданном технологическом процессе — это порядка 90% и выше. В нашем случае вдоль слоя образца происходит модуляция интенсивности света, и светлые зоны, соприкасаясь с темными, в процессе экспонирования вытягивают из темных зон жидкий олигомер, при этом форполимер становится более плотным. Процессы полимеризации не выше 40%, поэтому понятие усадки здесь неприменимо. При сравнении отдельных образцов в обычном эксперименте без пространственной амплитудной модуляции УФ света наблюдается усадка в образцах, доведенных до глубокой степени конверсии. Рост рельефа в темновом режиме обусловлен тем, что внутри каждой зоны оптического элемента образуются области с разной степенью конверсии. Во время экспозиции по условиям эксперимента жесткие поверхности стекол препятствовали изменению локального объема полимера внутри зоны. Иными словами, стекла мешали перемещению олигомера из темной зоны в светлую, поэтому происходило уплотнение полимера в светлых зонах. Это наблюдалось в процессе экспонирования оптического элемента на тестовой дифракционной решетке при просвечивании ее лазером. Через некоторое время после начала экспонирования происходило увеличение количества дифракционных порядков, которое от начальных трех достигало 20–30 порядков дифракции. После достижения максимальной разности плотности полимера в светлых и темных зонах происходило уменьшение количества порядков дифракции до полного схлопывания их до первоначальных трех порядков. В этом состоянии при разборе системы рельефа практически нет. Есть только его следы с высотой в доли микрона. Поэтому экспозицию прекращали при образовании максимального количества образовавшихся порядков дифракции.

Выводы

1. Рельефообразование при экспонировании слоев ЖФПК периодическим световым полем идет за счет массопереноса, который проходит только во время экспозиции.

2. После экспонирования образца в УФ свете диффузия отсутствует, либо играет незначительную роль в механизме образования рельефа. Рельеф образуется за счет сильных ЦМВ, которые обусловлены химической структурой олигомера МДФ-2.

3. Методом ИК спектроскопии определяли глубину полимеризации как отношение израсходованных двойных связей к первоначальному количеству двойных связей в олигомере МДФ-2. После экспонирования сразу после разделения стекол она составляла в среднем по апертуре образца 30–40%. Такая глубина полимеризации позволяет получать дифракционные оптические элементы высокого качества.

Финансирование работы

Настоящая работа была выполнена в инициативном порядке.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.С. Соловьев, В.А. Соифер, И.Н. Сисакян, Ю.Б. Бойко, В.М. Гранчак, И.И. Дилунг. *Способ изготовления рельефно-фазовых фокусирующих элементов* (А.С. 1624864 СССР, МКИ В 29 Д 11/00, 1989)
- [2] М.А. Голуб, В.С. Соловьев, Ю.Д. Терехин, Н.Н. Пивоваров, А.Ю. Серегин, А.В. Бубнов. *Оптический элемент искусственной внутриглазной линзы* (А.С. 1711367 СССР, МКИ А 61 F 2/16 / 6.04, 1989)
- [3] Yu.B. Boiko, V.S. Solovjev, S. Calixto, D.-J. Loughnot. *Appl. Opt.*, **33** (5), 787 (1994).
- [4] А.В. Волков, С.Г. Волоотовский, В.М. Гранчак, Н.Л. Казанский, О.Ю. Моисеев, В.А. Соифер, В.С. Соловьев, Д.М. Якуненкова. *ЖТФ*, **65** (9), 181 (1995).
- [5] Yu.B. Boiko, V.S. Soloviev. *Photopolymer Materials (for Computer Generated Optics)*. In *Polymeric Materials Encyclopedia: Synthesis, Properties and Application*, ed. by J.C. Salamone (CRC Press Inc., Taylor & Francis Group, 1998)
- [6] А.В. Волков Н.Л. Казанский, В.А. Соифер, В.С. Соловьев. *Комп. оптика*, **17**, 91 (1997).
- [7] А.В. Волков, О.Е. Рыбаков, В.С. Соловьев. *Комп. оптика*, **17**, 94 (1997).
- [8] В.С. Соловьев, П. Перло. *Комп. оптика*, **18**, 138 (1998).
- [9] В.И. Берендяев, А.В. Волков Н.Л. Казанский, Б.В. Котов, В.С. Соловьев. *Комп. оптика*, **20**, 90 (2000).
- [10] А.В. Волков Н.Л. Казанский, В.С. Соловьев. *Комп. оптика*, **21**, 117 (2001).
- [11] V.A. Soifer (ed.). *Methods for Computer Design of Diffractive Optical Elements* (J. Wiley and Sons Inc., NY, 2002)
- [12] В.А. Соифер (ред.). *Методы компьютерной оптики* (Физматлит, М., 2000)
- [13] А.В. Волков, Н.Л. Казанский, В.С. Соловьев. *Образование поверхностного рельефа в слоях светочувствительных сетчатых олигомеров*. Тр. конф. „Структура и динамика молекулярных систем“ (Яльчик, 2000), с. 83–86.
- [14] В.С. Соловьев, А.В. Волков, Н.Л. Казанский. *Контроль уровня конверсии в жидких фотополимеризующихся композициях*. Тр. конф. „Структура и динамика молекулярных систем“ (Яльчик-2001), ч. 2, с. 276–282.
- [15] V. Soloviev, Yu.B. Boiko, P.P. Perlo, Ch.P. Grover. *Microrelief Diffraction Structure Recording in LC Reactive Mesogen*. In *Liquid Crystal Materials, Devices, and Applications VIII* (SPIE, USA, 2001)
- [16] V. Soloviev, Yu.B. Boiko, P.P. Perlo, Ch.P. Grover. *Alignment of Reactive LC Mesogen by Relief Diffraction Grating*. In *Liquid Crystal Materials, Devices, and Applications VIII* (SPIE, USA, 2001)
- [17] V. Soloviev, Yu.B. Boiko, P.P. Perlo, Ch.P. Grover. *Proceed. SPIE*, **4658**, 133 (2002).

- [18] V. Soloviev, Yu.B. Voiko, P.P. Perlo, Ch.P. Grover. *Proceed. SPIE*, **4658**, 137 (2002).
- [19] Б.О. Володкин, В.С. Соловьев, А.В. Волков. *Комп. оптика*, **36**, 235 (2012).
- [20] А.В. Волков, Н.Л. Казанский, В.С. Соловьев. *Образование поверхностного рельефа в слоях светочувствительных сетчатых олигомеров*. В сб. *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения.*, **2**, (1999)
- [21] V.S. Solovjev, S.V. Panyukov. *Mendeleev Commun.*, **19**, 206 (2009).
- [22] В.Г. Хозин. *Олигомерная предыстория структурообразования эпоксидных полимеров*. В сб. *Бутлеровские сообщения*, **8** (3), (2006). <http://butlerov.com/readings/>
- [23] С.М. Межиковский. *Физикохимия реакционноспособных олигомеров. Термодинамика, кинетика, структура* (Наука, М., 1998)
- [24] Г.В. Королев, М.М. Могилевич, И.В. Голиков. *Сетчатые полиакрилаты (микронеоднородные структуры, физические сетки деформационно-прочностные свойства)* (Химия, М., 1995)
- [25] Г.В. Королев, М.П. Березин. *Кинетические проявления ассоциативной структуры жидких олигомеров в процессах полимеризации и сополимеризации. Механизмы ассоциативных процессов и методика исследования их с помощью спин-зонда* (препринт) (РАН: ИФХ в Черноголовке, 1994), 56 с.
- [26] Я.И. Френкель. *Кинетическая теория жидкостей* (Наука, М., 1975)
- [27] В.В. Синюков. *Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов (историко-химический анализ)* (Наука, М., 1976)
- [28] Дж. Бернал. *Успехи химии*, **30** (10), 1312 (1961).
- [29] G.W. Stewart, R.M. Morrow. *Phys. Rev.*, **30**, 232 (1927).
- [30] G.W. Stewart. *Phys. Rev.*, **35**, 726 (1930).
- [31] А.А. Берлин, Т.Я. Кефели, Г.В. Королев. *Полиэфиракрилаты* (Наука, М., 1967)
- [32] С.М. Межиковский, Е.И. Васильченко. *Доклады РАН*, **339** (5), 627 (1994).
- [33] А.Е. Аринштейн, С.М. Межиковский. *Высокомолек. соединения.*, **A39** (3), 511 (1997).
- [34] В.А. Кабанов. *Полимеризация химически активированных и организованных мономеров*. В сб. *Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул* (Наука, М., 1968)
- [35] Ю.Б. Америк, И.И. Константинов. *Высокомолек. соединения*, **12**, 177 (1978).
- [36] В.П. Захарычев, В.С. Каверинский. *Высокомолек. соединения*, **14A** (5), 1022 (1972).
- [37] Т.Э. Липатова. *Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток* (Наукова думка, Киев, 1974), с. 207.
- [38] Н.Г. Матвеева, М.Р. Киселев, Г.М. Плавник, М.Я. Кушнерев, А.А. Берлин, П.И. Зубов. *Высокомолек. соединения*, **A20** (5), 1080 (1978).
- [39] А.Е. Чалых, Ф.М. Смехов, А.Т. Санжаровский, С.Я. Якубович. *Высокомолек. соединения*, **A16** (8), 1748 (1974).
- [40] А.И. Лоскутов, М.П. Загребенникова, Л.А. Арсеньева. *Высокомолек. соединения*, **B16** (5), 334 (1974).