

ОТЗЫВ

официального оппонента Титова Валерия Александровича на диссертацию Зиновьева Александра Владимировича «Поверхностное модифицирование газоразделительных мембран из поливинилтриметилсилана в низкотемпературной плазме тлеющего разряда», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения

Актуальность темы. Использование мембранных технологий обеспечивает экологическую чистоту и низкие затраты энергии в процессах разделения газовых смесей, и в частности, воздуха. Конечно, эти преимущества в полной мере можно реализовать лишь при оптимальном сочетании проницаемости мембраны и ее селективности. Обеспечение одновременно высоких значений проницаемости и селективности полимерных мембран далеко не всегда является тривиальной задачей. Одним из путей ее решения является создание на поверхности мембраны тонкого слоя, химический состав и морфология которого отличаются от соответствующих характеристик основного объема материала, обеспечивая повышение селективности при минимальном изменении проницаемости. Весьма привлекательным представляется использовать для этих целей обработку поверхности в низкотемпературной газоразрядной плазме при пониженном давлении. Действительно, высокие концентрации химически активных частиц плазмы при низкой температуре газа и обрабатываемых материалов обеспечивают большие скорости реакций на поверхности и малую глубину модифицирования. При этом плазмохимические процессы характеризуются относительно низкими энергозатратами, не требуют дорогостоящих реагентов и не сопровождаются загрязнением окружающей среды. Данные о возможностях регулирования газоразделительных характеристик мембран на основе поливинилтриметилсилана в литературе отсутствуют.

В связи с этим диссертационная работа Александра Владимировича Зиновьева, нацеленная на выявление закономерностей воздействия неравновесной плазмы при пониженном давлении в воздухе на поверхность поливинилтриметилсилана (ПВТМС) и разработку на этой основе плазмохимического способа улучшения характеристик газоразделительных мембран, **является актуальной.**

Прежде чем перейти к оценке новизны, теоретической и практической ценности полученных результатов и выводов, целесообразно дать краткий анализ содержания диссертации.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 134 страницах и включает в себя введение; обзор литературы; главы, которые содержат описание экспериментальных процедур и использованной аппаратуры, полученные результаты и их обсуждение, а также выводы; список принятых сокращений и список использованных литературных источников из 120 наименований.

Введение дает общую характеристику работы. Здесь отражены актуальность и степень разработанности темы, сформулированы цель и задачи исследования, а также положения, выносимые на защиту. Охарактеризованы новизна, теоретическая и практическая значимость исследования, личный вклад автора, обоснована достоверность полученных результатов и выводов.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы по теме работы. Автор, опираясь на анализ более 100 работ, опубликованных главным образом за последние 20 лет, логично и последовательно приводит сведения о полимерных газоразделительных мембранах и материалах для их производства, об особенностях использования и способах модифицирования мембран, включая применение для этих целей низкотемпературной плазмы. Рассмотрены способы генерации плазмы и процессы плазмохимической обработки полимеров, включая осаждение покрытий на поверхность.

По мнению оппонента, главными частями обзора являются разделы «Слой SiO_x как результат воздействия низкотемпературной плазмы» и «Применение плазмы для улучшения свойств полимерных мембран». Именно из анализа данных, представленных в этих разделах, вытекают цель и задачи диссертационного исследования. К сожалению, автор не приводит в завершении обзора краткий раздел, где обосновывались бы цель и задачи исследования, а также подходы к их решению.

Вторая глава содержит описание объекта плазмохимического модифицирования (пленок ПВТМС толщиной 60-70 мкм), экспериментальных установок и параметров обработки полимера в плазме, а также методов исследования химического состава, морфологии и смачиваемости поверхности, методологии исследования состава модифицированного слоя и его толщины. Обработку пленок ПВТМС проводили в плазме разряда постоянного тока в воздухе при давлении от 5 до 25 Па, токе разряда 50 мА в течение 5 – 60 с. Пленки при этом размещались либо на катоде, либо на аноде плазмохимического реактора. В отдельных экспериментах для обработки использовали коммерческий генератор плазмы ATTO LF HA (частота возбуждения 40 кГц) при мощности разряда 130 Вт, времени обработки 15 - 60 с и давлении воздуха 80 и 110 Па. Состояние поверхности характеризовали углами смачивания водой и глицерином, которые находили по форме лежащей капли с использованием программного обеспечения Drop Shape Analysis

V.1.90.0.14. На основе углов смачивания двумя жидкостями с различной полярностью (вода и глицерин) рассчитывали поверхностную энергию как сумму полярной и дисперсионной составляющих. Химический состав поверхности определяли по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а распределение элементов по глубине и толщину модифицированного слоя находили, периодически измеряя относительные концентрации атомов (C, O, Si) при послойном травлении материала. Морфология поверхности пленок охарактеризована на основе данных сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. В завершающем разделе главы изложена методика определения газоразделительных характеристик пленок.

Оценивая содержание этой главы, можно сказать, что автор использовал комплекс независимых надежных (хорошо обоснованных) физико-химических методов, которые в совокупности дают надежную информацию об изменении морфологии и химического состава поверхности полимера при плазмохимической обработке, позволяют оценить поверхностную энергию материала и газоразделительные свойства пленок. Особо следует отметить реализованную автором методику оценки распределения элементов по глубине модифицированного слоя. Использование упомянутых методов и интерпретация данных требуют от автора достаточно высокой квалификации.

Третья глава является ключевой частью работы. Именно здесь излагаются и обсуждаются полученные экспериментальные результаты. Выполненные эксперименты показали, что за 30 с обработки значительно снижается угол смачивания поверхности пленки водой, увеличивается поверхностная энергия полимера за счет увеличения ее полярной составляющей. Сравнивая результаты, полученные при обработке пленки на катоде и аноде в разряде постоянного тока, а также в разряде переменного тока, автор приходит к выводу, что обработка на аноде является предпочтительной. При фиксированном времени обработки угол смачивания уменьшается с ростом давления воздуха в реакторе.

Можно считать, что в этих экспериментах автор делает первые шаги в поиске оптимальных условий модифицирования полимера. С практической точки зрения полезной является полученная информация о кинетике релаксации поверхностной энергии пленки при хранении на воздухе.

Во втором разделе обсуждаются химические изменения на поверхности, вызванные плазменной обработкой. На основе данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии автор приходит к заключению, что в результате инициированной плазмой окислительной деструкции полимера на поверхности формируется слой высокомолекулярного соединения, состоящего преимущественно из групп $\text{Si}(\text{-O-})_4$, то есть атомы кремния

полностью окислены. В то же время, соотношение концентраций атомов $[C]/[Si]$ близко к 1. Это означает, что на поверхности еще достаточно атомов углерода, которые тоже связаны с кислородом в составе полярных окисленных групп. Об этом свидетельствуют отмеченные автором изменения в спектре $C 1s$ высокого разрешения. Возможно, именно с этими группами связан рост полярной составляющей поверхностной энергии полимера при плазмохимической обработке.

В третьем разделе приведены результаты исследования состава модифицированного слоя в зависимости от глубины. Для этих целей использовано послойное травление модифицированного полимера с периодической регистрацией РФЭ-спектров. Получены очень интересные новые результаты, показывающие монотонное изменение соотношения элементов в модифицированном слое. Оценка толщины этого слоя дала значение 40–50 нм. Здесь же отмечено существенное отличие физико-химических свойств этого слоя (в частности, скорости травления при ионной бомбардировке) от свойств исходного полимера.

На основе полученных результатов в четвертом разделе главы автор излагает чисто качественную, феноменологическую модель формирования модифицированного слоя, предполагая (по аналогии с радиационно-химическими процессами), что разрывы химических связей в полимере происходят в результате переноса энергии из плазмы, а кислород реагирует с образующимися радикалами в условиях диффузионного лимитирования.

В пятом разделе третьей главы изложены результаты измерений шероховатости поверхности после обработки пленки в разных режимах. Отмечено, что модифицирование в разряде переменного тока приводит к большей шероховатости, что нежелательно из-за риска повреждения тонкого модифицированного слоя.

Шестой раздел содержит результаты испытаний газоразделительных свойств пленочных мембран на основе ПВТМС. Результаты позволили выбрать условия плазмохимической обработки, при которых достигается селективность при разделении воздуха $\alpha_{нд}=10$ с минимальной потерей проницаемости. Изучена сохранность газоразделительных характеристик при хранении пленок на воздухе. Оказалось, что эффект модифицирования снижается со временем, но даже через 9 месяцев хранения мембран из газоразделительные свойства превышают исходные значения. Это важный с практической точки зрения результат.

В Заключение диссертации сформулированы основные результаты работы и выводы.

Научная новизна полученных результатов и выводов заключается в том, что автор впервые экспериментально изучил результаты воздействия плазмы разряда постоянного тока в воздухе на пленки из поливинилтриметилсилана, доказал формирование на поверхности тонкого модифицированного слоя, определил его толщину и характер изменения состава слоя по глубине. Именно с формированием этого слоя переменного состава связано полученное в результате модифицирования повышение селективности разделения смесей кислород – азот до ~10 практически без потери проницаемости.

Теоретическая значимость работы определяется тем, что в диссертации показано, что при взаимодействии плазмы воздуха с пленкой поливинилтриметилсилана формируется тонкий модифицированный слой переменного по глубине состава, который позволяет регулировать газоразделительные свойства пленочных мембран. Полученные результаты расширяют представления о возможностях модифицирования полимеров в неравновесной плазме и составляют экспериментальный фундамент для дальнейшего выявления механизмов процессов взаимодействия плазмы с полимерами.

Практическая значимость работы, в первую очередь, связана с предложенным автором экологически безопасным, простым и в то же время достаточно перспективным способом модифицирования пленочного поливинилтриметилсилана для повышения селективности мембранного разделения азот-кислородной смеси (воздуха) без существенного изменения газопроницаемости материала. Следует подчеркнуть, что предложенный способ не требует использования дорогостоящих химических реактивов. Результаты выполненного исследования могут быть полезны при разработке плазмохимической технологии модифицирования газоразделительных полимерных мембран, которая должна способствовать повышению эффективности мембранных установок, снижению затрат и уменьшению экологической нагрузки.

Степень достоверности результатов и выводов, публикации и апробация результатов. Достоверность результатов и выводов работы обусловлена использованием комплекса взаимодополняющих современных физико-химических методов исследования, воспроизводимостью экспериментальных данных и их согласием с соответствующими данными, известными из литературы. Следует отметить, что основные результаты и выводы диссертации были представлены в 18 докладах на российских и международных научных конференциях и опубликованы в 8 статьях в рецензируемых журналах, соответствующих по содержанию теме исследования и индексируемых в российских и международных библиографических базах данных РИНЦ, Web of Science и Scopus, что указывает на хорошую апробацию работы и подтверждает достоверность результатов.

Сказанное позволяет заключить, что полученные результаты и выводы являются обоснованными и достоверными, а материалы диссертации с достаточной подробностью отражены в научных журналах, рекомендованных для публикации результатов кандидатских диссертаций.

Автореферат правильно передает содержание диссертации. Решающий личный вклад автора в работу сомнений не вызывает.

В то же время изучение диссертации и автореферата вызвало ряд вопросов и замечаний.

Вопросы и замечания

1. В методической части диссертации нет обоснования выбора диапазона регулируемых параметров разряда постоянного тока для модифицирования полимера. Из каких соображений выбирались значения тока разряда и давления?

2. Были ли попытки использовать для обработки плазму кислорода? В этом случае можно было бы ожидать больших скоростей реакций и, возможно, иного качественного результата обработки.

3. К сожалению, автор не приводит на графиках и в таблицах с экспериментальными данными доверительные интервалы, отражающие случайные погрешности, а при описании методик ограничивается указанием лишь приборных погрешностей. Это затрудняет, в частности, сравнение эффективности обработки в разряде постоянного и переменного тока. Кроме того, сравнение было бы более корректным, если бы обработка производилась при одинаковых условиях, включая мощность разряда, объем, занимаемый плазмой, давление газа и даже способ размещения образцов в реакторе.

4. Есть ли результаты, показывающие стабильность эффекта модифицирования не просто при хранении модифицированных пленок, а при их эксплуатации в качестве газоразделительных мембран?

5. Можно ли на основе полученных результатов выявить какие-либо корреляции между газоразделительными свойствами мембран и смачиваемостью их поверхности, шероховатостью, структурно-химическими особенностями модифицированного слоя?

6. В диссертации и автореферате, к сожалению, встречаются опечатки, грамматические ошибки (на стр. 6, 16, 21, 24, 56, 99, 109) и стилистически некорректные формулировки. Примеры: «Фрагменты переходного состояния SiC_xO_y по величине интенсивности всегда в меньшинстве», «...процесс образования продуктов протекает не под кинетическим, а под термодинамическим контролем...», «...отрицательные значения активационной активации...» (стр. 63). На стр. 114-116 пропущено слово «рисунок» в подписях.

Высказанные замечания и вопросы не снижают ценности полученных результатов и не ставят под сомнение основные положения и выводы работы.

Заключение

Диссертация Зиновьева Александра Владимировича «Поверхностное модифицирование газоразделительных мембран из поливинилтриметилсилана в низкотемпературной плазме тлеющего разряда» является самостоятельно выполненной автором научно-квалификационной работой, которая соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (отрасль науки - химические) по пунктам 4 и 9. Диссертация Зиновьева А.В. соответствует требованиям, изложенным в пунктах 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции, а ее автор, Зиновьев Александр Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

главный научный сотрудник научно-исследовательского отдела 3 ФГБУН ИХР РАН,
доктор физико-математических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия),
доцент



Титов Валерий Александрович

« 6 » февраля 2025 г.

Контактные данные:

телефон: +7(915)849-92-15, e-mail: tva@isc-ras.ru

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН)

Индекс, почтовый адрес организации: 153045, г. Иваново, ул. Академическая, д.1. ИХР
РАН.

Подпись доктора физико-математических наук, главного научного сотрудника
Титова Валерия Александровича заверяю.

Учёный секретарь ИХР РАН,

кандидат химических наук



Иванов Константин Викторович