

ОТЗЫВ

официального оппонента Алентьева Дмитрия Александровича на диссертационную работу 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.

Диссертационная работа Зиновьева Александра Владимировича направлена на решение проблемы, которую можно отнести к химии высокомолекулярных соединений и к мембранной технологии: создание новых материалов для мембранного газоразделения с улучшенными газотранспортными характеристиками. Применение мембранной технологии для разделения смесей газов, по сравнению с традиционными процессами разделения, такими как адсорбция или криогенная дистилляция, и более экономически выгодно, и более экологически чисто. Одной из важных фундаментальных задач, связанных с разработкой полимерных газоразделительных мембран, является поиск возможностей повысить селективность газоразделения без значительных потерь в производительности. Известен ряд подходов к решению этой задачи, однако они, как правило, не лишены недостатков. Так, например, композиционные мембраны зачастую характеризуются более низкой механической прочностью по сравнению с мембранами на основе чистых полимеров. Варьирование структуры полимеров химическим путём трудоёмко, так как требует поиска условий как синтеза мономеров, так и синтеза полимеров. Химическая модификация с использованием полимераналогичных реакций подходит не для всех субстратов. Кроме того, эти способы модификации проводятся до формирования мембраны, что лишает возможности использовать их для готовых изделий. Поверхностное фторирование позволяет модифицировать уже готовую мембрану, но оно требует применения молекулярного фтора, что и дорого, и небезопасно. Другие подходы, в большинстве случаев, ограничены частными примерами и не являются универсальными. Поэтому поиск альтернативных подходов к улучшению газотранспортных характеристик полимерных мембран, которые были бы и дешёвыми, и универсальными, и эффективными, по-прежнему является важной задачей, что и определяет *актуальность* темы рассматриваемой диссертации.

Зиновьев А.В. в своей диссертационной работе предложил простой и оригинальный подход к повышению селективности газоразделения мембран на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров, состоящий в их поверхностной модификации низкотемпературной плазмой (НТП) в атмосфере воздуха. Полученные в

работе результаты применения этого подхода вполне успешны и могут быть полезны в дальнейшем и при работе с другими полимерами, что демонстрирует её *научно-практическую значимость*.

Использование НТП для поверхностной модификации полимеров в литературе известно, однако, в большинстве случаев, направлено на улучшение адгезионных, антибактериальных и антистатических свойств, придание поверхностей полимера гидрофильности или гидрофобности. Как способ улучшения газотранспортных характеристик полимеров, если речь идёт не о барьерных, а именно о разделительных свойствах, НТП использовалась лишь в нескольких частных случаях, и в литературе практически не было примеров использования НТП в атмосфере воздуха для модификации высокопроницаемых стеклообразных полимеров. В данной работе такие систематические исследования проводятся впервые, поэтому её *научная новизна* не вызывает сомнений.

В качестве объекта исследования в работе Зиновьева А.В. был выбран поливинилтриметилсилан (ПВТМС), что вполне обосновано, поскольку этот полимер, с одной стороны, является синтетически доступным, а с другой стороны – высокопроницаемым. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что модификация мембран на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров низкотемпературной плазмой в атмосфере – очень перспективный и, главное, доступный (по сравнению, например, с фторированием с использованием НТП) способ направленного увеличения их селективности газоразделения. Можно ожидать, что в ближайшем будущем аналогичные работы будут проведены и с другими высокопроницаемыми стеклообразными полимерами. Таким образом, рассматриваемая диссертационная работа – хороший задел для будущих исследований.

Достоверность результатов, полученных в работе Зиновьева А.В., не вызывает сомнений и подтверждается использованием широкого круга современных физико-химических методов анализа, хорошей корреляцией полученных результатов с литературными данными. Результаты, полученные в диссертации Зиновьева А.В., характеризуются широкой *апробацией*, о чём свидетельствует наличие достаточно большого числа статей и тезисов докладов на конференциях, опубликованных автором диссертации. Это также дополнительно подтверждает новизну, достоверность, теоретическую и практическую значимость результатов, полученных в рассматриваемой диссертации.

Диссертация Зиновьева А.В. имеет традиционную структуру, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов и выводов, изложена на 134 страницах. Список литературы представлен 120 источниками. Во *введении* сформулированы цели и задачи, присутствуют все необходимые подразделы, обозначающие актуальность, новизну и значимость работы. *Обзор литературы* начинается с общих положений, относящихся к мембранному газоразделению, далее обсуждаются способы модификации полимерных газоразделительных мембран с использованием различных физических и химических методов, и подробно рассматривается метод, основанный на модификации мембран низкотемпературной плазмой. В заключительном подразделе обсуждаются вопросы, связанные с взаимодействием полимеров с низкотемпературной плазмой. В целом, обзор литературы построен логично и хорошо соотносится с темой исследования. В *экспериментальной части* описаны методы модификации и исследования полимеров, применённые в работе. Всё описано достаточно подробно, чтобы представленные методики можно было в будущем воспроизвести с использованием текста диссертации. *Обсуждение результатов* включает изложение и анализ основных результатов, полученных в ходе работы. Судя по содержанию этого раздела, достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, а все применённые методы и подходы обоснованы. *Выводы* сформулированы логично, и они напрямую следуют из предыдущих разделов. *Аннотация* полностью соответствует содержанию диссертации.

Исследования, проведённые в работе Зиновьева А.В., представлены в шести подразделах Обсуждения результатов. Первые пять подразделов посвящены детальному исследованию влияния низкотемпературной плазмы на физические и химические свойства ПВТМС, включая механизм этого процесса, а шестой, ключевой подраздел – исследованию влияния её на газотранспортные свойства. С использованием широкого спектра физико-химических методов анализа были исследованы такие свойства, как: краевой угол смачивания, работа адгезии и поверхностная энергия, химический состав поверхности, глубина модифицированного слоя и морфология поверхности. При исследовании свойств полимеров после обработки НТП был применён системный подход: условия обработки (время обработки, обработка на катоде/аноде, давление) варьировали в широких пределах. Кроме того, достаточное внимание уделено изменению зависимости свойств полимера от времени выдерживания образца после обработки, а также особенностям обработки НТП в разряде переменного тока, что важно с точки зрения потенциального применения. Необходимо отметить, что исследование химического состава поверхности – более сложная задача по сравнению с исследованием химического

состава объёмных объектов, и в диссертации она была успешно решена в рамках возможностей современных методов исследования. Механизм образования градиентного приповерхностного слоя при обработке ПВТМС плазмой, описанный в подразделе 3.4, выглядит обоснованным и подтверждается результатами исследования физических и химических свойств, представленных в других подразделах. Влияние НТП на газотранспортные свойства было изучено для стандартного набора непластифицирующих газов в достаточно широком диапазоне условий обработки плёнок, чтобы сделать выводы об оптимальном режиме обработки. Особое внимание уделяется изменению газотранспортных характеристик во времени после обработки, и ценным с практической точки зрения результатом является то, что эффект сохраняется даже после выдерживания плёнки в течение 9 месяцев, хотя и снижается.

Существенные недостатки в диссертационной работе Зиновьева А.В. отсутствуют. Тем не менее, имеется несколько частных вопросов и замечаний. Они относятся, в основном, к качеству оформления текста работы, либо носят рекомендательный характер, и их стоит рассматривать, скорее, как предложения для будущих исследований. Приведённые вопросы и замечания не влияют на общую положительную оценку работы. Работа имеет существенную новизну, содержит ценные результаты, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения, хороший задел для будущих исследований, представляет оригинальный и при этом простой и, в некотором смысле, универсальный способ улучшения газотранспортных характеристик полимерных мембран.

Вопросы и замечания:

1. В работе сообщается, что после модификации газотранспортные характеристики мембраны оказываются выше верхней границы 2008 года на диаграмме Робсона. Несколько не хватает самой диаграммы Робсона в тексте диссертации для более наглядного представления этого эффекта.
2. Во введении к разделу Обсуждения результатов, посвящённого газотранспортным свойствам, сообщается, что оптимальный режим обработки плёнки – это обработка на аноде при 5 Па, 50 мА, в течение 30 с. Из контекста не совсем понятно: в ходе работы было установлено, что это оптимальный режим, или в каких-то предыдущих работах?
3. В работе были исследованы плёнки толщиной 60-70 мкм, а толщина модифицированного приповерхностного слоя – около 40-50 нм. Поэтому мембрану, обработанную НТП, следует рассматривать скорее как двухслойную

композиционную мембрану, в которой один слой на порядок тоньше другого слоя, а не как гомогенную полимерную мембрану. Для описания газотранспортных свойств композиционных мембран обычно принято использовать потоки, а не коэффициенты проницаемости, нормированные на толщину (в Баррерах). Корректно ли использовать Барьеры для характеристики полученных в работе модифицированных мембран? Если плёнку другой толщины модифицировать НТП в тех же условиях, будут ли у неё отличаться коэффициенты проницаемости (хотя бы на уровне предположения)?

4. В Литературном обзоре, при обсуждении действия НТП на полимер сообщается, что электроны проникают не так глубоко, как протоны, так как обладают зарядом. Это утверждение некорректно, так как протоны также обладают зарядом.

5. Текст диссертационной работы содержит некоторое количество опечаток и грамматических ошибок, местами неаккуратно оформлен. Например: стр. 6: «ъ»; стр. 16: «полибенимидазолы»; таблица 1.2: «силирование»; стр. 67: «вможно». В некоторых предложениях в конце отсутствуют точки или присутствуют запятые вместо точек, в том числе в выводах. На стр. 16-17 используется термин «ретендант», а правильно: «ретентат». Подписи к рисункам и таблицам оформлены не в одном стиле, например: 3.29–3.31 – нет слова «Рисунок». Рис. 3.10: «день обработки»: возможно, имеется в виду «до обработки»? Рис. 3.16: в подписи отсутствует объект, т.е. неясно, это спектры чего: плёнок, образцов? Рис. 1.15 слишком большого размера. В значительном количестве ссылок в списке литературы отсутствуют нижние индексы в химических формулах.

Таким образом, диссертационная работа Зиновьева Александра Владимировича «Поверхностное модифицирование газоразделительных мембран из поливинилтриметилсилана в низкотемпературной плазме тлеющего разряда» по актуальности, новизне, научно-практической значимости и содержанию является законченной научно-квалификационной работой. Диссертационная работа **соответствует** паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки) по следующим пунктам: п. 4 «Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия. Химическая и физическая деструкция полимеров и композитов на их основе, старение и стабилизация полимеров и композиционных материалов» и п. 9 «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных

отраслях науки и техники» и требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертационным работам на соискание учёной степени кандидата химических наук, изложенным в пп. 9–14 Постановления Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. «О порядке присуждения учёных степеней» в действующей редакции, а её автор, Зиновьев Александр Владимирович, **заслуживает** присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

старший научный сотрудник лаборатории кремнийорганических и углеводородных циклических соединений ИНХС РАН

кандидат химических наук (специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения)

Телефон: +7(917)529-78-11

Email: d.alentiev@ips.ac.ru

Алентьев Дмитрий Александрович



«5» февраля 2025 г.

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Почтовый адрес: 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29

Телефон организации: +7(495)955-42-01

Адрес электронной почты организации: director@ips.ac.ru

Подпись кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Алентьева Дмитрия Александровича заверяю.

Учёный секретарь ИНХС РАН,
доктор химических наук, доцент



Костина Юлия Вадимовна