



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
(НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ)

мкр. Орлова роша, д. 1, г. Гатчина, Ленинградская область, 188300
Телефон: (81371) 4-60-25, факс: (81371) 3-60-25. E-mail: dir@pnpi.nrcki.ru
ОКПО 02698654, ОГРН 1034701242443, ИНН 4705001850, КПП 470501001

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по научной работе
НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ

№ 53

«28» сентября 2025 г.



Д.Ф.-м.н. В.В. Воронин

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» на диссертационную работу **Зиновьева Александра Владимировича** на тему: «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 нацелена на решение проблемы направленной модификации полимерных пленок под воздействием низкотемпературной газовой плазмы с целью улучшения свойств газоразделительных диффузионных мембран.

Актуальность поставленной задачи связана с необходимостью разработки материалов нового типа для энергетически выгодных процессов мембранного газоразделения. Известно, что существует противоречие, связанное с увеличением проницаемости мембран, транспорт газов через которые осуществляется по механизму диффузии – сорбции. Оно заключается в неизменном падении значений селективности с ростом проницаемости, что приводит к сложностям в формировании высокопроизводительных мембран. Одним из способов получения эффективных материалов диффузионного типа является формирование полимерных пленок слоистой морфологии с тонкими разделительными слоями на

полимерных подложках. Метод модификации полимерных пленок низкотемпературной газовой плазмой позволяет получить сверхтонкие модифицированные разделительные слои на поверхностях полимерных пленок и, тем самым, повлиять на разделительные свойства мембран. Низкотемпературная плазма представляет собой частично ионизированный газ, который генерируется электрическим разрядом и активно воздействует на поверхность полимеров. Известны положительные результаты подобного воздействия для получения диффузионных мембран с улучшенными свойствами. Однако в литературе не представлено системных исследований на эту тему. Остается неясным, существуют ли общие закономерности плазменной модификации полимерных пленок, или результат специфичен для каждого обрабатываемого полимера. Нет данных по оптимизации условий такого воздействия, но главное - о возможных химических процессах, определяющих толщину и химическое строение модифицированного слоя.

Для получения ответов на эти и другие возникающие вопросы требуется большая экспериментальная база, массивы проанализированной информации, позволяющие приступить к оптимизации системы с позиции изучения зависимости «структура – свойства». Именно в этом ключе, для получения информационно-аналитического массива данных, диссертантом **впервые** проводилось системное исследование влияния условий плазменной модификации плёнок поливинилтриметилсилана (ПВТМС) на структурные и функциональные свойства. В работе А. В. Зиновьева представлено исследование влияния условий проведения процессов плазменной обработки пленок ПВТМС на глубину и стабильность модифицируемого слоя. Предпринята попытка изучения химического строения обработанного слоя, возможных химических процессов, протекающих в области поверхности полимерной пленки. Для осуществления анализа продуктов химических реакций, индуцируемых низкотемпературной плазмой, а также для оценки изменений в структуре и свойствах поверхностных слоев пленки, диссертант привлекает современные методы исследования - рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), гониометрический метод измерения краевого угла смачивания, сканирующую и атомно-силовую микроскопию (СЭМ и АСМ).

Диссертационная работа состоит из Введения, трех глав, Выводов, списка принятых сокращений и списка литературы. Объем работы 134 страницы. Диссертация содержит 50 рисунков и 25 таблиц, в списке использованной литературы 120 ссылок на работы российских и зарубежных авторов.

Во **Введении** сформулированы актуальность проблемы, цель и задачи работы, ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также положения, выносимые на защиту.

Показан **личный вклад** диссертанта в выполнение работы, включающий постановку задачи исследования, анализ литературы, проведение экспериментов по модифицированию поверхности пленки ПВТМС в плазмохимических установках, участие в экспериментах по определению химического состава образцов с использованием метода РФЭС и по определению газопроницаемости, оформление статей и представление результатов на конференциях.

В **Главе 1**, являющейся литературным обзором, представлены общие сведения о полимерных газоразделительных мембранах, их структуре и областях их применения, информация о способах модификации полимерных мембран, в том числе с использованием низкотемпературной плазмы. Обсуждаются варианты её взаимодействия с полимерными материалами с образованием покрытий, а также примеры применения низкотемпературной плазмы для улучшения свойств полимерных мембран.

В **Главе 2** изложена методическая часть работы. Подробно описываются способы воздействия низкотемпературной плазмой на полимерные пленки с получением модифицированных образцов. Представлены методы исследования структуры и газотранспортных свойств.

В **Главе 3** обсуждаются результаты проведенного исследования. Анализируются изменения свободной энергии поверхности пленок ПВТМС, её дисперсионной и полярной составляющих, по мере модификации поверхностных слоев в различных условиях. Рассматривается длительность обработки образцов в разряде постоянного (50 мА) или переменного (40 кГц) токов при различных давлениях. Исследуются изменения свойств образцов не только при различном времени воздействия плазмы, но и в широком временном интервале их хранения после воздействия. Показано, что во всех случаях воздействия низкотемпературной плазмой происходит гидрофилизация модифицируемых поверхностей.

Обработка в разряде постоянного тока на аноде или на катоде ($I=50$ мА, $p=20$ Па, $t=30$ с) приводит к возрастанию поверхностной энергии плёнок в ~ 3 раза за счёт увеличения значения полярной компоненты (45-50 раз). При хранении модифицированных образцов на воздухе общая величина свободной энергии поверхности снижается вместе с полярной компонентой, но остаётся на значениях выше характерных для ПВТМС более, чем в 2 раза. В случае обработанных при переменном токе образцов, «старение» происходит более стремительно, чем в случае обработки в разряде постоянного тока, при этом образцы не теряют своей гидрофильности.

Наблюдение о гидрофилизации поверхностей модифицированных полимерных пленок, а, следовательно, о появлении полярных гидрофильных групп в образцах ПВТМС, привело автора работы к необходимости изучения химического строения модифицированных областей полимерных пленок. В диссертации показано, что по мере углубления от поверхности во внутренние слои пленки, ее химическое строение меняется. Появившиеся после обработки поверхности кислородсодержащие радикалы и группы перестраиваются в более термодинамически стабильные структуры, обеспечивая период старения соответствующих образцов.

Анализируя данные РФЭС, Александр Владимирович приходит к выводу, что в результате воздействия низкотемпературной плазмой в образцах ПВТМС образуются приповерхностные слои, химическое строение которых изменяется по мере углубления от поверхности образца, причем концентрация кислорода изменяется градиентно в направлении от аморфного кремнезема до неокисленного ПВТМС: $\text{Si}(\text{-O-})_4 \rightarrow \text{SiC}(\text{-O-})_3 \rightarrow \text{SiC}_2(\text{-O-})_2 \rightarrow \text{SiC}_3(\text{-O-}) \rightarrow \text{SiC}_4$. Иначе говоря,

продукты наиболее глубокого окисления находятся в области слоя, наиболее близкого к поверхности.

Экспериментально показано, что измеренная глубина модифицированного слоя очень мала (не более 40 нм), причем основные химические изменения происходят в самой верхней его части – глубиной около 10 нм. Диссертант предполагает, что «градиентный состав» является результатом диффузионного характера поступления кислорода к свободным радикалам, образующимся в приповерхностном слое полимера.

Диссертационная работа направлена на решение **практически** значимой задачи – получение **нового** эффективного материала для мембран. В связи с этим, проводилось исследование газоразделительных свойств полученных образцов. Показано, что после воздействия низкотемпературной плазмой на пленку ПВТМС, её проницаемость во всех рассматриваемых случаях изменяется, в том числе по отношению к постоянным газам. Интересно, что после обработки плазмой в течение 30 - 40 секунд образцы имеют лучшие среди модифицированных мембран характеристики и сравнимы по транспортным свойствам с известными аналогами по назначению. Таким образом, при успешном дальнейшем развитии работа Зиновьева Александра Владимировича может найти **практическое применение** в отраслях промышленности, использующих технологии мембранного разделения газов.

Научные результаты диссертационной работы Зиновьева А. В. опубликованы в 8 статьях в журналах, рекомендованных ВАК РФ, а также в 18 тезисах докладов на российских и международных конференциях, что свидетельствует об апробации материалов диссертации в научном сообществе.

Надежность и достоверность полученных автором результатов и сделанных на их основе выводов обусловлены применением современных методов получения модельных образцов и пленочных мембран и анализа их свойств.

Тем не менее, по материалам диссертации имеются следующие замечания и вопросы:

1. Автор пишет «при взаимодействии плазмы с полимерной плёнкой химические изменения происходят не только на поверхности плёнки, а образуется градиентный по химическому составу тонкий сплошной функциональный слой, что обеспечивает возможность использования этой особенности для улучшения газоразделительных свойств плёночных мембран»

Вопрос: что означает «градиентный по химическому составу ... слой»? Почему образование такого слоя «обеспечивает возможность использования этой особенности для улучшения газоразделительных свойств плёночных мембран»?

2. В разделе 2.5 исследуются пленки, полученные методом спин-коатинга из 5% раствора ПВТМС в толуоле; полученные плёнки сушили при температуре 80°C в течение 15 минут.

Вопрос: удалось ли диссертанту удалить остаточный растворитель из исследуемой пленки, или толуол далее не влияет на результаты анализа?

3. На стр. 109 автор пишет «... общая проницаемость при этом не должна сильно измениться, так как движущая сила массопереноса – градиент концентраций –

он обратно пропорционален толщине селективного слоя, который как показано в настоящей работе, составляет всего ~ 40 нм.»

Вопрос: почему автор считает, что именно модифицированная область в мембране представляет собой селективный слой? Какова же роль остальной пленки ПВТМС, участвует ли она в процессе мембранного разделения?

4. На стр. 109 при обсуждении морфологических особенностей мембран, анализируя данные АСМ, Александр Владимирович замечает «На 2-D снимках поверхности после обработки (рисунок 3.27) видны белые области, предположительно образовавшиеся за счет физическим распылением SiOx».

Замечание и вопрос: фраза является неудачным выражением (грамматически и стилистически), лучше писать «на 2-D изображениях поверхности». Почему, по мнению автора, происходит распыление SiOx и как наличие белых областей отражается на свойствах пленок?

5. На стр. 113 диссертант пишет «... значительно возрастает селективность при достаточно небольших изменениях проницаемости, что и позволяет выйти за границы диаграммы Робсона».

Вопрос: В тексте работы встречается рассуждение о том, что возникающий на поверхности мембраны хрупкий слой SiOx приводит к ее дефектности и к увеличению проницаемости. Здесь же сделан вывод о незначительном увеличении проницаемости мембраны на фоне высокой селективности. Является ли данный эффект частным случаем и с чем он связан? Что, по мнению автора, приводит к замедлению транспорта некоторых газов (например, CH₄), как это видно из таблиц в разделе 3.6?

6. *Замечание:*

В таблицах, в которых приводятся в сравнении свойства модифицированных и не модифицированных образцов, в столбце «Образец» было бы правильней привести название или описание образцов, но не условия, которые были изменены.

Приведенные вопросы и замечания не влияют на высокую оценку работы. Диссертация может быть рекомендована для применения в организациях, специализирующихся на исследованиях фундаментального и прикладного характера в области физической химии высокомолекулярных соединений, а также специалистам таких специальностей, как мембраны и мембранная технология, химия твердого тела. Результаты диссертации Зиновьева Александра Владимировича могут быть использованы, например, в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете, Санкт-Петербургском политехническом университете Петра Великого, НИЦ «Курчатовский институт», Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Физико-техническом институте имени А.Ф. Иоффе РАН.

В целом, диссертация написана ясным научным языком, хорошо оформлена. Автореферат полностью соответствует тексту диссертации.

Доклад Зиновьева А. В. заслушан, отзыв одобрен на расширенном семинаре лаборатории № 3 «Полимерных и гибридных материалов для мембранных

процессов» Филиала федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Институт высокомолекулярных соединений (НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС) 22 января 2025 г., протокол № 4.

Из вышеизложенного следует, что по своей актуальности, новизне, теоретической и практической значимости и обоснованности результатов диссертационная работа Зиновьева Александра Владимировича является завершённой научно-квалификационной работой, отвечающей всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук в соответствии с пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного правительством РФ от 24 сентября 2013 года № 842 в актуальной редакции. Содержание работы соответствует пп. 4, 7 и 9 паспорта специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения, а ее автор Зиновьев Александр Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

Отзыв подготовил:

доктор химических наук (специальности: 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения, 05.17.18 – Мембраны и мембранная технология), ведущий научный сотрудник, руководитель лаборатории № 3 «Полимерных и гибридных материалов для мембранных процессов» Филиала НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС, SVKononova@list.ru

Кононова Светлана Викторовна



Подпись Кононовой С.В. заверяю

Учёный секретарь

НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ,
кандидат физико-математических наук



С.И. Воробьев

Vorobyev_SI@pnpi.nrcki.ru

Контакты ведущей организации:

ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
(НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ).

188300, Россия, Ленинградская область, г. Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1.
Тел.: +7 (81371) 460-25, E-mail: dir@pnpi.nrcki.ru, <https://www.pnpi.nrcki.ru/>

Филиал федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Институт высокомолекулярных соединений (НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС).

199004, Россия, г. Санкт-Петербург, В.О. Большой пр. 31.
Тел.: +7(812) 323-74-07, E-mail: imc@pnpi.nrcki.ru