

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.116.01 (Д 002.085.01) НА
БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ИМ. Н.С. ЕНИКОЛОПОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от «27» февраля 2025 г. № 1

О присуждении Зиновьеву Александру Владимировичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Поверхностное модифицирование газоразделительных мембран из поливинилтриметилсилана в низкотемпературной плазме тлеющего разряда» по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» принята к защите 26 декабря 2024 года, протокол № 12, диссертационным советом 24.1.116.01 (Д 002.085.01) на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), 117393 г., Москва, ул. Профсоюзная, 70, (приказ Минобрнауки №75/нк от 15 февраля 2013 года).

Зиновьев Александр Владимирович, 1997 года рождения, в 2020 г. окончил МИРЭА – Российский технологический университет, г. Москва по специальности 18.04.01 «химическая технология». С 2020 г. по 2024 г. проходил обучение в аспирантуре ИСПМ РАН. Кандидатский минимум был сдан в 2021-2023 годах. В настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника Лаборатории высокотехнологичных полимеров для газоразделительных мембран (№ 15) ИСПМ РАН.

Диссертационная работа выполнена в лаборатории термостойких термопластов и в лаборатории высокотехнологичных полимеров для газоразделительных мембран (отдел полимерных конструкционных материалов) ИСПМ РАН, была рекомендована к защите на заседании Ученого совета ИСПМ РАН 11 июля 2024 г., протокол № 4н.

Научный руководитель – **Кузнецов Александр Алексеевич**, доктор

химических наук, профессор, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией термостойких термопластов ИСПИМ РАН, г. Москва.

Официальные оппоненты:

Титов Валерий Александрович, доктор физико-математических наук, доцент, главный научный сотрудник научно-исследовательского отдела 3 ФГБУН ИХР им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново.

Алентьев Дмитрий Александрович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории №10 «Кремнийорганических и углеводородных циклических соединений» ФГБУН ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва.

Официальные оппоненты дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация:

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ), в своем положительном отзыве, составленном д.х.н., ведущим научным сотрудником, руководителем лаборатории №3 «Полимерных и гибридных материалов для мембранных процессов» Филиала НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС, Кононовой Светланой Викторовной, и утвержденном заместителем директора по научной работе НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ, д.ф.-м.н. Ворониным Владимиром Владимировичем, отмечает **актуальность** диссертационной работы Зиновьева А.В., нацеленной на решение проблемы направленной модификации полимерных пленок под воздействием низкотемпературной газовой плазмы с целью улучшения свойств газоразделительных диффузионных мембран. Существует необходимость 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 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, CH_4), 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 правильной 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 завершенной 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.

На автореферат диссертации поступило 5 отзывов.

1. Отзыв к.х.н., заведующего лабораторией кремнийорганических соединений ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова» РАН, Анисимова Антона Александровича, положительный. Содержит следующие замечания:

- 1) В автореферате не объясняется выбор поливинилтриметилсилана в качестве объекта модификации.
- 2) С чем связано различие в газоразделительных характеристиках пленок, модифицированных на аноде и катоде?
- 3) С чем связано увеличение краевого угла смачивания модифицированных пленок при хранении?

2. Отзыв к.т.н., старшего научного сотрудника Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований, Кравец Любви Ивановны, положительный. Замечаний не содержит.

3. Отзыв д.ф.-м.н., профессора Отделения материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета, Пушкарева Александра Ивановича, положительный. Замечаний не содержит.

4. Отзыв к.х.н., доцента, заведующего кафедрой технологии приборов

и материалов электронной техники Ивановского государственного химико-технологического университета, Смирнова Сергея Александровича, и к.х.н., доцента кафедры технологии приборов и материалов электронной техники Ивановского государственного химико-технологического университета, Шиковой Татьяны Григорьевны, положительный. Содержит следующие замечания:

Автор справедливо утверждает, что после плазмохимической модификации поверхности возрастает селективность газоразделительных мембран из ПВТМС, но, к сожалению, не удалось обнаружить в тексте автореферата возможных/предполагаемых причин этого. В автореферате приводятся в сравнении результаты воздействия на мембрану ПВТМС разрядов постоянного и переменного тока (краевой угол смачивания, химический состав и морфология модифицированного слоя, газораспределительные свойства), но автор не указывает возможных причин различий, наблюдаемых при модифицировании полимера в этих разрядах.

5. Отзыв к.т.н., руководителя отдела перспективных разработок ООО «Ивтехномаш», Горберга Бориса Львовича, положительный. Замечаний не содержит.

Соискатель Зиновьев Александр Владимирович имеет 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и РИНЦ. Основные теоретические положения и проблематика диссертационного исследования обсуждались на следующих научно-практических конференциях: Восьмая всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2020».- Москва. 2020; XXVII межд. науч. конф. «Ломоносов 2020» секция «Химия». - Москва. 2020; XLVII межд. молод. науч. конф. «Гагаринские чтения – 2021».- Москва. 2021; IX Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии.- Иваново. 2021; XVII Международная научно-практическая конференция «Микитаевские чтения».- Нальчик. 2021; 15-я международная конференция «Плёнки и покрытия – 2021».- Санкт – Петербург. 2021; XXVIII межд. науч. конф. «Ломоносов 2021» секция

«Химия». - Москва. 2021; 16-я международная научно-техническая конференция «Вакуумная техника, материалы и технология».- Москва. 2022; XXIX межд. науч. конф. «Ломоносов 2022» секция «Химия». - Москва. 2022; 29-я Всероссийской научно-техническая конф. с междунар. участ. «Вакуумная техника и технологии – 2022». – Санкт-Петербург. 2022; 16-я Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». – Санкт-Петербург. 2022; XVIII международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы - Микитаевские чтения». – Нальчик. 2022; межд. науч. конф. «Ломоносов 2023» секция «Химия». - Москва. 2023; 17-я международная научно-техническая конференция «Вакуумная техника, материалы и технология».- Москва. 2023; Всероссийская (с международным участием) конференция «Физика низкотемпературной плазмы 2023». - Казань. 2023; XIX международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы Микитаевские чтения». – Нальчик. 2023; IX Бакеевская всероссийская с международным участием школа-конференция «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты». – Тула. 2023; 17-я Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». – Санкт-Петербург. 2023.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Syrtsova D. A., Piskarev M. S., Zinoviev A. V., Kuznetsov A.A., Teplyakov V.V. Reagent-free modification of poly(vinyltrimethylsilane) membranes with low-temperature plasma to improve gas separation properties // Russian Chemical Bulletin, International edition. 2020. №4. V.69. P. 819-821.
2. Zinoviev A. V., Piskarev M. S., Skryleva E. A., Senatulin B. R., Gatin A. K., Gilman A. B., Syrtsova D. A., Teplyakov V.V., Kuznetsov A. A. Modification of Polyvinyltrimethylsilane in Direct-Current Discharge // High Energy Chemistry. 2021. №5. V.55. P. 407-413
3. Syrtsova D. A., Shalygin M. G., Teplyakov V. V., Palanivelu K., Zinoviev A. V., Piskarev M. S., Kuznetsov A. A. Enhancement of Gas Separation Properties of

Polyvinyltrimethylsilane by Low-Temperature Plasma Treatment for Carbon Dioxide Utilization in "Green Chemistry" Processes // Membranes and Membrane Technologies. – 2021. – Т. 3. – С. 43-51.

4. Piskarev M., Skryleva E., Gilman A., Senatulin B., Zinoviev A., Gatin A., Syrtsova D., Teplyakov V., Kuznetsov A. Depth profile analysis of the Modified Layer of Poly(vinyltrimethylsilane) Films Treated by Direct-Current Discharge // Coatings. 2021. №11. V. 11. P. 1317-1318.

5. Syrtsova D., Piskarev M., Zinoviev A., Kuznetsov A., Skryleva E., Gilman A., Teplyakov V. The gas permeability properties of poly(vinyltrimethylsilane) treated by low-temperature plasma // Journal of Applied Polymer Science. 2022 V.139 e52821.

6. Gilman A. B., Zinovev A. V., Kuznetsov A. A. Organosilicon-Based Hybrid Materials Produced Using Low Temperature Plasma // High Energy Chemistry. 2022. №6. V.56. P. 470-478.

7. Syrtsova D., Zinoviev A., Piskarev M., Skryleva E., Gatin A., Gilman A., Gaidar A., Kuznetsov A., Teplyakov V. Effect of Low-Temperature Plasma on the Structure of Surface Layers and Gas-Separation Properties of Poly(vinyltrimethylsilane) Membranes // Membranes and Membrane Technologies. 2023. V. 5. P. 117-127.

8. Zinoviev A. V., Piskarev M. S., Gilman A. B., Skryleva E. A., Senatulin B. R., Gatin A. K., Syrtsova D. A., Teplyakov V.V., Kuznetsov A. A. Modification of Polyvinyltrimethylsilane Films by a 40 kHz Glow Discharge Plasma // Inorganic Materials: Applied Research. – 2024. – Т. 15. – №. 2. – С. 545-552.

Выбор Титова В.А. в качестве официального оппонента обусловлен его компетентностью и наличием у него научных публикаций в области обработки полимерных материалов низкотемпературной плазмой. **Выбор Алентьева Д.А. в качестве официального оппонента** обусловлен его компетентностью и наличием у него научных публикаций в области синтеза и модификации кремнийорганических полимеров. **Выбор ведущей организации** обосновывается компетентностью ученых-экспертов организации, и наличием у них научных публикаций в области изучения свойств газоразделительных, перапорационных и ион-проводящих мембран.

Диссертационная работа Зиновьева Александра Владимировича посвящена поверхностному модифицированию газоразделительных мембран из поливинилтриметилсилана в низкотемпературной плазме тлеющего разряда. Основным результатом работы является выявление закономерности значительного снижения угла смачивания по воде при кратковременном (10-30 с) воздействии на поверхность плёнок поливинилтриметилсилана (ПВТМС) низкотемпературной плазмы (НТП) разряда постоянного тока в вакууме при остаточном давлении воздуха 20-50 Па. Данное явление может быть объяснено возрастанием поверхностной энергии и ее полярного компонента. Выявлено также, что воздействие низкотемпературной плазмы (НТП) на пленки ПВТМС приводит к существенному изменению газотранспортных свойств пленок. Этот эффект существенно различается для разных газов и может быть использован для газоразделения. Получено значение коэффициента идеальной селективности газоразделения $\alpha = 10$ по паре O_2/N_2 , при незначительном снижении общей газопроницаемости. Установлено, что в результате модифицирования в разряде постоянного тока образуется приповерхностный модифицированный слой толщиной 40-50 нм, химическое строение которого градиентно изменяется по глубине, при этом химическое окружение атомов кремния изменяется от $-Si(-O-)_4$ до $Si(-C-)_4$. Образование такого градиентного слоя является причиной улучшения газоразделительных характеристик пленок ПВТМС. Выявлено, что поверхностное модифицирование пленок ПВТМС в НТП в оптимальном режиме приводит к незначительному увеличению шероховатости поверхности, которое, однако, не оказывает заметного влияния на поверхностные и газоразделительные свойства пленок.

Актуальность работы

В настоящее время активно развивается разработка и применение полимерных газоразделительных мембран (ПГМ). Важной характеристикой ПГМ является снижение капитальных, эксплуатационных и энергетических затрат, связанных с газоразделением посредством полимерных мембран, по сравнению с используемыми в настоящее время для этой цели криогенными и адсорбционными методами. Данный метод применим для выделения из смесей

ряда газов, необходимых для различных отраслей промышленности. Полимерные мембраны характеризуются соотношением проницаемости и селективности. Для процессов газоразделения важны как полимеры с высокой селективностью, так и с высокой проницаемостью, для каждого конкретного применения выбирается их определённое соотношение. Исходя из экономических соображений, необходимо использовать полимерные мембраны с максимально возможной селективностью при максимальной возможной при этом проницаемости. Для получения таких мембран с оптимальными характеристиками используют различные подходы, такие как: использование полимерных смесей для изготовления мембран, получение композиционных мембран, синтез новых полимеров с лучшей комбинацией свойств, модифицирование готовых полимеров для улучшения газоразделительных свойств. Одним из методов модификации полимерных мембран является поверхностная обработка полимеров низкотемпературной плазмой. Разработка способа улучшения характеристик полимерных мембран путем их поверхностного плазмохимического модифицирования будет способствовать повышению эффективности установок для разделения воздуха, снижению эксплуатационных, и капитальных затрат, внедрению в процессы разделения принципов «зеленой химии». В связи с этим, диссертационное исследование Зиновьева А.В., направленное на решение этих задач, является безусловно актуальным.

Цель диссертационной работы Зиновьева А.В. заключается в изучении влияния низкотемпературной плазмы на химическое строение, морфологию и газоразделительные свойства плёнок поливинилтриметилсилана (ПВТМС), а также в оценке применимости данного способа модифицирования поверхности по отношению к газоразделительным мембранам.

Научная новизна полученных результатов. Впервые для плёночной мембраны ПВТМС изучены закономерности воздействия низкотемпературной плазмы, генерированной в разряде постоянного тока, на ее газотранспортные характеристики; установлено глубокое изменение химического состава и физико-химических свойств ее поверхностного слоя, измерена толщина

модифицированного слоя мембраны и выявлено его градиентное химическое строение. Установлено, что образование градиентного слоя является причиной повышения селективности разделения пары кислород/азот до ~ 10 , практически без потери проницаемости.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы заключается в том, что изучено взаимодействия плазмы с полимерной пленкой ПВТМС и показано, что в данном процессе химические изменения происходят не только на поверхности плёнки, но, одновременно с этим, образуется градиентный по химическому составу тонкий сплошной функциональный слой, благодаря которому улучшаются газоразделительные свойства плёночных мембран. Практическая значимость работы заключается в том, что предложенный автором способ модифицирования полимерного пленочного материала эффективен и экологически безопасен, т.к. не использует каких-либо химических реагентов, а также позволяет получать материал с улучшенным сочетанием газоразделительных характеристик. Дальнейшее внедрение данной технологии может способствовать повышению эффективности мембранных установок для разделения воздуха, снижению эксплуатационных и капитальных затрат, внедрению принципов «зеленой химии».

Диссертация Зиновьева А.В. соответствует пунктам 4 и 9 паспорта научной специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» и отрасли науки – химические. Результаты работы были опубликованы в виде 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и РИНЦ. Материалы работы также были представлены в виде устных и стендовых докладов на 18 российских и международных конференциях.

В публикациях и докладах диссертанта подробно изложены основные положения и содержание проведенных теоретических и экспериментальных исследований.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:

1. Первый вопрос касается механизма. У вас практически наверняка в основном рвётся связь углерод-кремний. Силоксан, может, метил-силоксан. Значит, у вас получается метильный радикал. Они в принципе обладают очень высокой подвижностью. Если вы не видели сами радикалы, может быть, вы можете что-либо сказать о низкомолекулярных продуктах, которые получаются в результате, например, метан, этан? А при таком же воздействии на полипропилен?
2. Пробовали ли вы исследовать не только методом РФЭС, но и, например, методом НПВО или ИК, или изучаемый слой слишком тонкий, и вы ничего не видите? РФЭС исследует очень тонкие слои, но на РФЭС вы видите в основном кремний. А на НПВО вы бы видели другие вещи.
3. О превышении на диаграмме Робсона – за счёт чего увеличивается проницаемость: за счёт растворимости или за счёт коэффициента диффузии? Вы сказали, что плотность слоя увеличивается, значит, коэффициент диффузии должен упасть. Вы измеряли коэффициенты диффузии? Как они меняются? И для одного, и для другого? Но в разной степени? Или одинаково?
4. Вы показали, что оптимальные условия получаются при плазме на аноде, а на катоде вроде тоже получается, но там и восстановление хуже, такое же как в плазме переменного тока и другие параметры. Наверняка это как-то связано с механизмом, в одном случае на одном положительный, на другом отрицательный заряд, что там происходит? РФЭС, насколько я понял, не видит разницу, да? Там всё те же элементы, не важно – катод или анод. Но, тем не менее, разница на лицо. Как вы можете это объяснить? Может, это как-то связано с механизмом?
5. Что влияет на свойства газоразделительные и что в результате обработки в плазме образуется: межмолекулярные связи Si-O-Si или образуются частицы SiO₂? За счёт чего меняются свойства? Если не обрабатывать плазмой, а провести наполнение полимера частицами SiO₂?
6. Расскажите несколько слов об объекте исследования. Это коммерческий продукт? Как вы готовили плёнки?

7. У вас есть изменение угла в зависимости от срока хранения материала. У вас очень маленькая ошибка определения этой величины. В свете этого у вас получается, допустим, какая-то особенность на двадцатые сутки. У меня один раз только в жизни был случай, когда мы исследовали месячную наработку волокна, и каждый четверг был брак, и никто не знал, почему. Смотрите, либо это эффекты, либо нет. Если верить вашим данным по точности, это эффект. Вопрос такой: хранили вы в каких-то стандартных условиях, в эксикаторе с заданной влажностью при фиксированной температуре или на воздухе?
8. Смущает такая вещь, вы говорите, что эффективность слоя согласно спектральным данным — это пара-тройка десятков нанометров, в то же время говорите, что при таком воздействии в течение 30, 60 секунд шероховатость меняется на те же самые десятки нанометров. У вас шероховатость меняется, природа поверхности за счёт шероховатости и также мембранные свойства. Как разделить шероховатость от химической модификации?
9. Вы использовали коммерческий полимер, который когда-то производили в Советском Союзе, но больше не производят. И получили на нём очень интересные результаты по проницаемости, по селективности. Как эта селективность и проницаемость соизмерима с мировым уровнем? С тем, что сейчас реально используется? Ваши результаты являются основанием, что надо заново возобновить производство и у нас будут супер-мембраны? Или пока нельзя так сказать?

Соискатель Зиновьев А.В. согласился с высказанными замечаниями, ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию:

1. По поливинилтриметилсилану таких работ не было, но вот коллеги из Иваново проводили множество работ по исследованию именно самой плазмы, в том числе продуктов травления. И продукты травления, например, полиэтилена. Там они все, которые в газовую фазу уходят, это CO_2 , CO , H_2O . Относительно полипропилена, там, скорее всего, будет то же самое. Скорее всего, никакого

метана не будет, потому что он в плазме прореагирует с кислородом и сгорит. А кремний остаётся весь на поверхности, мы видим, что он не изменяется, в газовую фазу никакие кремнийсодержащие продукты практически не уходят.

2. В данном случае мы не пробовали, потому что длина волны не позволяет. В дальнейшем мы этим займёмся. У РФЭС конечно есть свои недостатки, но в исследовании таких тонких слоёв он очень эффективен. НПВО мы займёмся в последующем.

3. Растворимость газов возрастает в полученном слое, а проницаемость по кислороду изменяется не сильно, в основном, селективность возрастает за счёт уменьшения проницаемости по азоту. Вероятнее всего, за счёт кислородсодержащих групп возрастает проницаемость по кислороду из-за растворения. Коэффициенты диффузии измеряли, они падают в разной степени, но в работе не приводятся.

4. По механизму, мы предполагали, что разные активные компоненты воздействуют, но это спорный момент, скорее всего, это из-за температурного режима, потому что катод теплее, чем анод. И, соответственно, другой режим – другие функциональные группы. Здесь нам не удалось посмотреть, какие именно. Там они есть, потому что углерод остаётся какой-то, что-то растворённое в этом слое – адсорбированный углерод, как его называют те, кто занимается РФЭС. По РФЭС разница была, но незначительная. На аноде быстрее получается SiO_x , она с химической точки зрения более интенсивно идёт. Мы меняем электроды местами и в тех же условиях получают разные результаты. По предыдущему опыту, например, на полиэтилентерефталате, мы видели более существенные различия именно спектра C1s , там получалось больше одинарных связей на катоде, углерод с кислородом, а на аноде больше двойных, то есть, карбоксильных и карбонильных групп, а на катоде больше гидроксильных. Видимо, поэтому. Возможно, тут то же самое, но на РФЭС мы этого не видим.

5. Частицы SiO_2 должны быть ковалентно связаны с полимерной матрицей, чтобы был какой-то эффект. И нужно будет их очень плотно

расположить в этой поверхности. Было бы интересно посмотреть на эффект, но крайне сложно будет сделать такой плотный слой, чтобы он нигде не сквозил.

6. Плёнки изготавливали из раствора в толуоле. Это не коммерческий продукт, он был взят из старых запасов. Сейчас он не производится, к сожалению, хотя объект достаточно интересный. Он был изучен, к нему и плазму применяли, но такого эффекта достичь не удавалось. А так очень хорошо проникаем. А получали его – растворяли в толуоле и сушили плёнки до постоянной массы.

7. Хранили просто на воздухе.

8. Какой-то корреляции между изменением шероховатости и изменением газоразделительных свойств не было выявлено. Мы видим, что шероховатость после 60 секунд обработки на аноде выше, чем в разряде 40 кГц спустя 30 секунд, однако в разряде 40 кГц у нас есть эффект, а на аноде нет. То есть, это скорее зависит от химического модифицирования. Возможно, слой повторяет профиль поверхности.

9. Про возобновление производства говорить пока рано. Однако мы с другими объектами работаем и получаем эффекты, которые тоже выходят. Мы сейчас с полифениленоксидом, и результаты тоже очень интересные получаются. Улучшаются свойства. Но там и проницаемость повышается почему-то, но мы пока не знаем, почему. По ПВТМС – мы вышли за диаграмму Робсона. Соответственно, мы получили лучше, чем есть в данных условиях. Хорошо бы, конечно, производство, но заинтересантов пока нет.

Диссертационный совет считает, что диссертация Зиновьева А.В.. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013г. в актуальной редакции, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. На заседании диссертационного совета, прошедшем 27 февраля 2025 г., принято решение: за исследование поверхностного модифицирования газоразделительных мембран из

поливинилтриметилсилана в низкотемпературной плазме тлеющего разряда, имеющего значение для развития области знаний химии высокомолекулярных соединений, присудить Зиновьеву Александру Владимировичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 13 человек, из них 13 докторов наук, участвовавших в заседании, из 18 человек, входящих в состав, проголосовали: «за» - 13, «против» - 0, воздержавшихся нет.

Председатель
диссертационного совета
24.1.116.01 (Д 002.085.01),
Д.х.н., чл.-корр. РАН

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н.

27.02.2025 г.



Озерин Александр Никифорович

Борщев Олег Валентинович