ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИМ.Н.С.ЕНИКОЛОПОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ЗИНОВЬЕВ АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ

ПОВЕРХНОСТНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: д.х.н., профессор Кузнецов Александр Алексеевич

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ2
ВВЕДЕНИЕ4
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР15
1.1 Общие сведения о полимерных газоразделительных мембранах 15
1.2. Способы модифицирования полимерных газоразделительных
мембран20
1.3 Применение низкотемпературной плазмы для модификации
полимеров
1.3.1 Общая информация о низкотемпературной плазме 32
1.3.2 Взаимодействие низкотемпературной плазмы с полимерами
37
1.3.3 Примеры модифицирования полимерных материалов в
низкотемпературной плазме44
$1.3.4~{ m C}$ лой ${ m SiO_x}$ как результат воздействия низкотемпературной
плазмы
1.4 Применение плазмы для улучшения свойств полимерных мембран
64
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ70
2.1. Объекты исследования
2.2. Модифицирование поверхности плёнок
поливинилтриметилсилана в низкотемпературной плазме70
2.3. Гониометрическим метод измерения краевого угла смачивания 72
2.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия для исследования
химического строения поверхности пленок поливинилтриметилсилана 74
2.5 Метод определения толщины модифицированного слоя плёнок
поливинилтриметилсилана75

2.6 Атомно-силовая микроскопия для исследования поверхности
пленок
2.7 Сканирующая электронная микроскопия для исследования
поверхности пленок
2.8 Исследование газоразделительных характеристик плёнок
поливинилтриметилсилана77
Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ
3.1 Изменение физико-химических свойств поверхности
поливинилтриметилсилана
3.2 Изменение химического строения поверхности плёнок
поливинилтриметилсилана после низкотемпературной плазмы
3.3 Измерение глубины и состава модифицированного в
низкотемпературной плазме слоя плёнок поливинилтриметилсилана 100
3.4 Механизм процесса образования градиентного приповерхностного
слоя при плазмохимическом воздействии на полимер
3.5 Изучение изменения морфологии модифицированных в
низкотемпературной плазме плёнок поливинилтриметилсилана
3.6 Изучение изменения газоразделительных свойств
модифицированных в низкотемпературной пламзе плёнок
поливинилтриметилсилана
ВЫВОДЫ117
БЛАГОДАРНОСТИ119
СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ120
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ122

ВВЕДЕНИЕ

Одной из тенденций развития техники на современном этапе является расширяющееся использование полимерных материалов и, в частности, полимерных мембран, в химической технологии. Известно, что традиционно применяемые для разделения газовых смесей адсорбционные и криогенные процессы требуют значительных энергетических затрат. Использование для целей полимерных мембран позволяет существенно энергоэффективность процессов, снизить как эксплуатационные, так и капитальные затраты. Это актуально для таких областей как переработка природного газа, производство водорода, очистка углекислого газа, контроль выбросов промышленных газов и переработка биогаза. Использование новых мембранных технологий не только решает вопросы экономической целесообразности, но и способствует внедрению принципов «зеленой химии» и устойчивого развития.

Важнейшей задачей научных исследований в данной области является разработка новых полимерных мембран с улучшенным комплексом характеристик, таких селективность разделения как компонентов, проницаемость, устойчивость к химическим воздействиям и механическая прочность. При этом разработчикам приходится сталкиваться с объективно существующим ограничением, неоднократно проверенным на практике: и селективность полимерных мембран изменяются антибатно друг другу. Другими словами, «нельзя повысить селективность разделения полимерной мембраны без потери проницаемости, наоборот». Этот принцип нашел отражение в хорошо известных Робсона», которых область точек «диаграммах на координатах прямой с «проницаемость-селективность» ограничена отрицательным значением тангенса угла наклона.

Эта закономерность относится к мембранам из химически однородных полимеров. Ей можно противопоставить хорошо известный

материаловедческий «при наличии принцип: В материале двух противоречащих друг другу свойств можно найти решение задачи путем создания композиционного материала, в котором за одно функциональное свойство отвечает один компонент, а за другое- другой». Среди ряда вариантов реализации этого подхода логично выглядит идея создания двухслойного композиционного мембранного материала, содержащего хорошо проницаемую подложку и верхний тонкий селективный слой, выполненный из материала с низкой проницаемостью, но с высокой селективностью разделения. Примеры такого подхода хорошо известны для первапорационных полимерных мембран, и значительно меньше- для При этом весьма привлекательной является идея газоразделительных. создания тонкого селективного слоя путем направленного воздействия на полимерную газоразделительную мембрану низкотемпературной плазмы [1].

Актуальность работы.

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».

Степень разработанности темы исследования.

Низкотемпературная плазма (НТП) представляет собой частично ионизованный газ, который генерируется электрическим разрядом и активно воздействует на поверхность полимеров. В результате обработки в плазме на образуются новые поверхности полимера, функциональные группы, изменяются химический состав и фазовая морфология поверхности. изменения оказывают значительное влияние на поверхностные, адгезионные И транспортные свойства. Благодаря минимальной глубине модифицированного составляющей, слоя, ПО немногочисленным литературным данным, от нескольких десятков нанометров до нескольких микрон, основной объем полимера сохраняет свои первоначальные свойства,

что особенно важно для сохранения механической прочности мембран. Подход К модифицированию поверхности полимерных мембран использованием НТП предпринимался ь применительно к первапорационным мембранам, а также, к газоразделительным мембранам, в частности, для улучшения характеристик процессов разделения некоторых пар газов, включая He/CH_4 , CO_2/CH_4 и CO_2/N_2 . Однако решение задачи эффективного разделения смеси O_2/N_2 остаётся вызовом, поскольку большинство полимеров демонстрируют ограниченную селективность (~3) для этой пары газов, что затрудняет их промышленное применение. Разделение смеси O_2/N_2 важно для таких процессов, как производство азота, и, в меньшей степени, кислорода. В связи с этим разработка методов, позволяющих повысить селективность мембран при сохранении общей проницаемости задачи, является актуальной научной проблемой. Примеры применения для этой цели НТП известны, но в большинстве случаев применялись к первапорационным мембранам. \mathbf{C} использованием НТП также получали покрытия для газоразделительных мембран методом плазмохимического осаждения ИЗ газовой фазы, содержащей Использование пары специально введенного мономера. обработки НТП в отсутствие специально введенных добавок применялось для модифицирования полидиметилсилоксана (ПДМС), но успешные результаты не были получены. Было использовано также прямое фторирование поливинилтриметилсилана (ПВТМС). Однако данный метод небезопасен с технологической экологической точки зрения. Были зафиксированы химические изменения на поверхности ряда полимерных мембран после воздействия НТП, но не были изучены состав и глубина модифицированного слоя.

Цель и задачи.

Целью работы является изучение влияния низкотемпературной плазмы на химическое строение, морфологию и газоразделительные свойства плёнок ПВТМС, оценка применимости данного способа модифицирования поверхности по отношению к газоразделительным мембранам.

В данной работе сформулированы следующие задачи:

- Подобрать оптимальные условия модифицирования поверхности воздействием низкотемпературной плазмы, генерированной в разряде постоянного тока, для улучшения газоразделительных свойств плёнок ПВТМС;
- Изучить изменения химического состава, физико-химических свойств и морфологии поверхности плёнок ПВТМС после воздействия низкотемпературной плазмы;
- Изучить глубину и состав модифицированного слоя плёнок ПВТМС;
- Оценить применимость имеющегося промышленного оборудования для получения подобного эффекта и масштабирования технологии.

Научная новизна работы:

Научная новизна заключается в том, что впервые для плёночной ПВТМС мембраны изучены закономерности воздействия низкотемпературной плазмы, генерированной в разряде постоянного тока; установлено глубокое изменение химического состава и физико-химических свойств поверхности, измерена толщина модифицированного слоя и установлено его градиентное химическое строение. Установлено, что образование градиентного слоя является причиной повышения селективности кислород/азот ДО ~10 практически разделения пары потери проницаемости.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость работы заключается в том, что в работе показано, что 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.

Практическая значимость работы заключается в том, что в работе предложен эффективный и экологически безопасный способ модифицирования полимерного пленочного материала с улучшенным сочетанием газоразделительных характеристик, без использования каких-либо химических реагентов. Дальнейшее внедрение подобной технологии может способствовать повышению эффективности мембранных установок для разделения воздуха, снижению эксплуатационных, и капитальных затрат, внедрению принципов «зеленой химии».

Методология и методы исследования.

В данной работе использовались: гониометрический метод измерения краевого угла смачивания, рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), неразрушающий способ послойного травления полимера с применением аргоновой кластерной пушки, атомно-силовая (АСМ) и сканирующая электронная (СЭМ) микроскопия, методика изучения газоразделительных характеристик плёнок с использованием газохроматографической колонки.

Положения, выносимые на защиту:

На защиту выносятся следующие положения:

- Кратковременное воздействие (10-30 секунд) на поверхность плёнок ПВТМС низкотемпературной плазмы разряда постоянного тока приводит к изменению физико-химических свойств поверхности и приповерхностного слоя гидрофилизации, повышению поверхностной энергии, изменению химического строения и появлению новых функциональных групп;
- Модифицированный под воздействием низкотемпературной плазмы поверхностный слой пленки ПВТМС имеет толщину порядка 40 нм и градиентный химический состав, изменяющийся по глубине;
- Установлено, что модифицирование в НТП повышает газоразделительные характеристики плёночных мембран ПВТМС;

• Проведена оценка возможности использования метода модифицирования ПВТМС под воздействием разряда переменного тока для применения промышленно выпускаемого оборудования.

Личный вклад автора.

Личный вклад автора заключается в постановке диссертантом задач исследования, анализе литературы, проведении экспериментальных исследований по модифицированию поверхности пленок ПВТМС в плазмохимических установках различного типа, участию в экспериментах по определению химического состава образцов с использованием метода рентгенофотоэлектронной спектроскопии и определению газопроницаемости, оформлении статей по теме диссертации и представлении результатов на конференциях разного уровня.

Степень достоверности работы и апробация результатов.

Достоверность определяется хорошей воспроизводимостью результатов, использованием современных инструментальных методов исследования, высокой квалификацией участвовавших в опытах специалистов, и положительному сравнению полученных экспериментальных данных с данными, известными из литературы.

По материалам работы было сделано 18 устных и стендовых докладов на конференциях:

- 1. Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Скрылева Е.А., Гильман А.Б., Сырцова Д.А., Кузнецов А.А., Тепляков В.В. Модификация поверхности мембран поливинилтриметилсилана в низкотемпературной плазме // Материалы Восьмой всероссийской Каргинской конференции «Полимеры 2020».- Москва. 2020 С 293 (стенд)
- 2. Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Ушакова О.Б., Кузнецов А.А. Модифицирование поверхности пленок сверхвысокомолекулярного полиэтилена в низкотемпературной плазме // Материалы XXVII межд. науч. конф. «Ломоносов 2020» секция «Химия». Москва. 2020 С. 234. (стенд)

- 3. Зиновьев. А. В. Модифицирование поливинилтриметилсилановой мембраны в плазме для улучшения газоразделительных свойств.// Тезисы XLVII межд. молод. науч. конф. «Гагаринские чтения 2021».- Москва. 2021 С. 1004 (устный)
- 4. Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гатин А.К., Гильман А.Б., Сырцова Д.А., Тепляков В.В., Кузнецов А.А. Плазмохимическая модификация газоразделительных мембран из поливинилтриметилсилана.// Сборник трудов IX Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии.- Иваново. 2021 С. 57 (устный)
- 5. Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. Модифицирование поверхности плёнок поливинилтриметилсилана в разряде постоянного тока.// Материалы XVII Международной научно-практической конференции «Микитаевские чтения».- Нальчик. 2021. С. 90
- 6. Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гатин А.К., Гильман А.Б., Сырцова Д.А., Тепляков В.В., Кузнецов А.А. Плазмохимическое модифицирование пленок поливинилтриметилсилана.// Труды 15-й международной конференции «Плёнки и покрытия 2021».- Санкт Петербург. 2021. С 265
- 7. Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. (устный)Плазмохимическая модификация газоразделительных мембран из поливинилтриметилсилана.// Материалы XXVIII межд. науч. конф. «Ломоносов 2021» секция «Химия». Москва. 2021 (стенд)
- 8. Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гатин А.К., Гильман А.Б., Сырцова Д.А., Тепляков В.В., Кузнецов А.А. Модифицирование пленок поливинилтриметилсилана в разряде постоянного тока.// Труды 16-й международной научно-технической конференции «Вакуумная техника, материалы и технология».- Москва. 2022(устный)
- 9. Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. Изучение толщины и химической структуры модифицированного слоя плёнки ПВТМС

- после обработки в низкотемпературной плазме.// Материалы XXIX межд. науч. конф. «Ломоносов 2022» секция «Химия». Москва. 2022(устный)
- 10. Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гатин А.К., Гильман А.Б., Сырцова Д.А., Тепляков В.В., Кузнецов А.А. Определение толщины и химической структуры газоразделительного слоя на поверхности поливинилтриметилсилана после модифицирования в плазме.// Труды 29-й Всероссийской научно-технической конф. с междунар. участ. «Вакуумная техника и технологии 2022». Санкт-Петербург. 2022(устный)
- 11. Зиновьев А.В., Пискарев М.С. Гильман А.Б., Кузнецов А.А., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гатин А.К., Сырцова Д.А., Тепляков В.В. Модифицирование поливинилтриметилсилана в низкотемпературной плазме: химическая структура и толщина обработанного слоя.// Сборник 16-й Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». Санкт-Петербург. 2022(устный)
- 12. Зиновьев А.В., Пискарев М.С. Гильман А.Б., Кузнецов А.А., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гатин А.К., Сырцова Д.А., Тепляков В.В. Исследование влияния обработки в плазме на химическую структуру и толщину модифицированного слоя плёнок поливинилтриметилсилана.// Материалы XVIII международной научно-практической конференции "Новые полимерные композиционные материалы Микитаевские чтения". Нальчик. 2022 (устный)
- 13. Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. Изучение толщины и химической структуры модифицированного слоя плёнки ПВТМС после обработки в низкотемпературной плазме.// Материалы межд. науч. конф. «Ломоносов 2023» секция «Химия». Москва. 2023(устный)
- 14. Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. Влияние модифицирования в разряде 40 кГц на газоразделительные свойства поливинилтриметилсилана.// Труды 17-й международной научно-технической конференции «Вакуумная техника, материалы и технология».- Москва. 2023(устный)

- 15. Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гатин А.К., Гильман А.Б., Сырцова Д.А., Тепляков В.В., Кузнецов А.А. Модифицирование поверхности плёнок поливинилтриметилсилана в разрядах разного типа.// Сборник тезисов Всероссийской (с международным участием) конференции "Физика низкотемпературной плазмы 2023".- Казань. 2023(устный)
- 16. Зиновьев А.В., Пискарев М.С. Гильман А.Б., Кузнецов А.А., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гатин А.К., Сырцова Д.А., Тепляков В.В. Контактные свойства плёнок поливинилтриметилсилана, модифицированного в разряде с частотой 40 кГц.// Материалы XIX международной научно-практической конференции "Новые полимерные композиционные материалы Микитаевские чтения". Нальчик. 2023 (устный)
- 17. Зиновьев А. В., Пискарев М. С., Гильман А. Б., Кузнецов А. А. Различие в воздействии разрядов постоянного и переменного тока на поверхность плёнок поливинилтриметилсилана.// Сборник тезисов IX Бакеевской всероссийской с международным участием школы-конференции «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты». Тула. 2023 (постер)
- 18. Зиновьев А.В., Пискарев М.С. Гильман А.Б., Кузнецов А.А., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гатин А.К., Сырцова Д.А., Тепляков В.В. Контактные свойства плёнок поливинилтриметилсилана, модифицированных в разряде с частотой 40 кГц.// Сборник 17-й Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». Санкт-Петербург. 2023(устный)

По материалам диссертационной работы опубликовано 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и РИНЦ:

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., 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. T. 3. C. 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. – T. 15. – №. 2. – C. 545-552.

Объём и структура диссертации.

В диссертации объёмом 134 страницы содержатся следующие составные части: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов, выводы, благодарности, список принятых сокращений и список литературы. Также в работе содержится 25 таблиц и 50 рисунков. Основная часть работы содержит 3 главы:

- Глава 1. Литературный обзор содержит анализ актуальной литературы по теме диссертации. В первом подразделе рассмотрены общие сведения о полимерных газоразделительных мембранах, области их применения и используемые для данной цели материалы. Во втором подразделе рассмотрены способы модифицирования полимерных мембран без использования низкотемпературной плазмы. В третьем разделе содержится информация о низкотемпературной плазме, взаимодействии её с полимерными материалами и образовании с её помощью покрытий. В четвёртом подразделе описаны примеры применения низкотемпературной плазмы для улучшения свойств полимерных мембран.
- Глава 2. Экспериментальная часть складывается из 8 подразделов и описывает использованные в работе способы модифицирования плёнок ПВТМС в низкотемпературной плазме и методы исследования для выявления полученных результатов.
- Глава 3. Обсуждение результатов состоит из 6 подразделов, в которых рассматриваются и обсуждаются полученные результаты и приводится примерный механизм изменений, происходящих в поверхностном слое плёнок ПВТМС под воздействием разряда постоянного тока.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Общие сведения о полимерных газоразделительных мембранах

В настоящее время всё активнее развивается разработка и применение полимерных газоразделительных мембран (ПГМ) [2-8]. Важным стимулом для развития этой области является снижение капитальных, эксплуатационных и энергетических затрат, связанных с процессом по сравнению с используемыми в настоящее время для этой цели криогенными и адсорбционными методами: например, при идентичных показателях производительности затраты электроэнергии на процесс мембранного выделения углекислого газа относительно адсорбции меньше практически в два раза [2,5]. Список задач, решаемых с помощью ПГМ, не ограничивается только лишь выделением из смесей СО₂. Данный метод распространяется на выделение из смесей ряда газов, необходимых для различных отраслей промышленности, в том числе крупнотоннажных. Основные задачи газоразделения представлены в таблице 1.1

Таблица 1.1 – Основные задачи газоразделения [3]

Задача	Пара газов
Разделение воздуха: выделение азота (до 99%)	O_2/N_2
или обогащённого кислорода (от 30 до 50 %)	
Выделение чистого гелия из природного газа	He/CH ₄
Выделение водорода из водородсодержащих	H ₂ /N ₂ , H ₂ /CH ₄ , H ₂ /CO ₂ ,
смесей: при синтезе аммиака, из продуктов	H ₂ /CO
нефтехимии и нефтепереработки, из синтез-	
газа. Регулирование состава синтез-газа.	
Удаление азота из природного газа и биогаза	N ₂ /CH ₄
Выделение из газовых смесей углекислого	CO ₂ / CH ₄ , CO ₂ / N ₂
газа для очистки природного газа, биогаза,	
дымовых газов	

В настоящее время для изготовления ПГМ [2] на стадии лабораторных испытаний и в промышленности используется достаточно широкий ряд полимеров, которые обладают необходимым сочетанием газотранспортных, термических и физико-механических свойств: полисульфоны, ароматические полиамиды, полиимиды, полибенимидазолы, полидиметилсилоксан, полифениленоксид, поливинилтриметилсилан, политриметилсилилпропин, перфторированные аморфные полимеры и т. д. Это только подтверждает хорошую перспективу развития данного направления. Также важно отметить большой потенциал полимерных мембран и для процессов первапорации [9] как одного из важнейших разделительных процессов на данный момент.

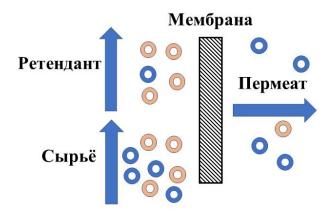


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение процесса мембранного газоразделения

Движущей силой процесса мембранного газоразделения является в первую очередь разность давлений по разные стороны от мембраны [3,8]. На примере двухкомпонентной газовой системы, схематически изображённой на рисунке 1.1 показано, что исходная смесь (сырьё) при прохождении через мембрану преобразуется в пермеат, обогащённый целевым продуктом в степени, зависящей от селективности конкретной мембраны. Удаляемый поток, обеднённый целевым продуктом после процесса разделения, называется ретендантом. Механизм транспорта газа через мембрану разделяется на несколько этапов:

- 1. Растворение газа на поверхности мембраны
- 2. Диффузия по направлению к области меньшего давления через мембрану
- 3. Десорбция и удаление продиффундировавшего газа с поверхности

На газоразделительные свойства ПГМ влияют такие свойства полимерного материала как:

- Растворимость и диффузионная способность молекул газа в полимере;
- Характер упаковки макромолекул, длина и разветвлённость полимерной цепи, полярность, кристалличность, наличие или отсутствие ориентации цепей, содержание и характеристики частиц наполнителя, пластификация то есть все физические характеристики, влияющие на свободный объём, и, как следствие, на проницаемость;
- Внешние параметры: температура, влажность;
- Конструкционные характеристики (пористость, толщина и т. д.) и вид мембраны (плёночная, композиционная, полое волокно и т. д.)

Как видно из вышеперечисленного, процесс газоразделения сложный и многофакторный. Как и любой другой процесс, он требует разностороннего описания и характеризации. В первую очередь свойства ПГМ описываются следующими параметрами:

- Коэффициент диффузии *D*, характеризующий диффузионные процессы в полимерной мембране
- Коэффициент растворимости газа в полимере S
- Коэффициент проницаемости P = D*S
- Коэффициент селективности газоразделения α, определяющийся отношением проницаемости газа, обогащающего пермеат, к проницаемости газа, остающегося в ретенданте.

Полимерные мембраны характеризуются соотношением проницаемости и селективности, отображёнными в диаграммах Робсона [4-7]. На рисунке 1.2

в качестве примера представлена диаграмма для пары O_2/N_2 , при рассмотрении которой видно, что по проницаемости полимеры различаются на несколько порядков. Для процессов газоразделения важны как полимеры с высокой селективностью, так и с высокой проницаемостью, для каждого конкретного применения выбирается определённое соотношение.

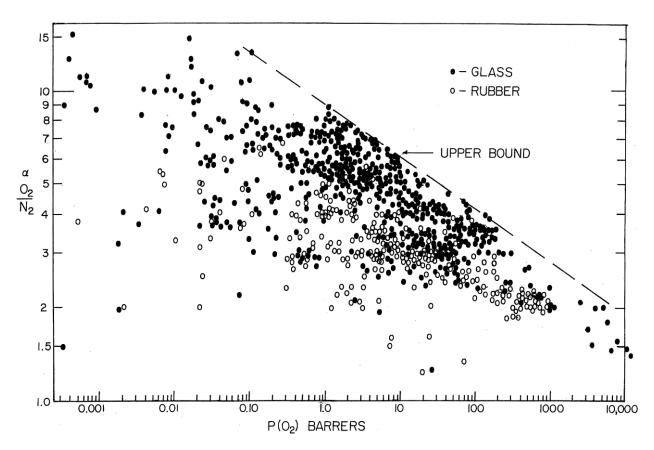


Рисунок 1.2 – Диаграмма Робсона для системы O_2/N_2 на момент 1999 года [6]

Таким образом, при выборе мембраны из определённого гомополимера обычно получают либо высокую проницаемость, но низкую селективность, либо наоборот, либо что-то среднее. Однако экономические соображения требуют наибольшую эффективность при минимальных затратах, что направляет исследования в сторону получения максимально возможной селективности при максимальной производительности мембраны. Для достижения этой цели в настоящее время используются следующие подходы:

- Использование полимерных смесей для изготовления мембран в попытках объединить лучшие качества каждого из полимеров [9]. Однако данный способ часто ограничен плохой совместимостью полимерных компонентов.
- Получение композиционных мембран [10,11] (рис. 1.3) (сверху тонкий селективный слой, снизу пористая либо сплошная высокопроницаемая подложка) является вполне успешным решением, объединяющим высокую селективность верхнего слоя и высокую проницаемость нижнего. Ограничениями для данного метода являются только совместимость верхнего слоя с подложкой и наличие необходимого селективного полимерного материала.
- Синтез новых полимеров с лучшей комбинацией свойств [12-14]. С каждым годом этот способ решения проблемы приносит определённые успехи, но он связан с рисками во время продолжительного процесса со стадии синтеза до стадии внедрения. На любой из стадий проект может завершиться по определённым причинам.
- Модифицирование готовых полимеров для улучшения газоразделительных свойств [15-39]. Менее сложный и рискованный метод относительно синтеза нового полимера за счёт доступности готового полимерного сырья. Подходит для дальнейшего применения и в монолитных, и в композиционных мембранах, однако данный метод часто связан с недостаточным временем сохранения приобретённых при модифицировании свойств.

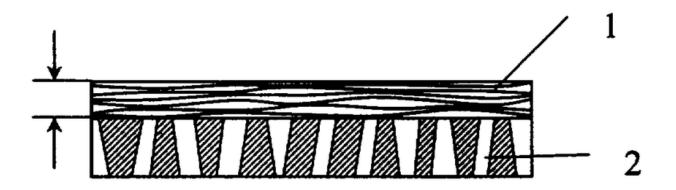


Рисунок 1.3 – строение композиционной мембраны [10]: 1 – селективный слой, 2 – пористая подложка

Таким образом, технология разделения газов с помощью ПГМ является актуальной и активно развивающейся во многих направлениях сферой научного знания. Потребность в газоразделении даёт толчок как к созданию новых полимерных материалов, находящихся на стадии лабораторных испытаний, так и к модификации уже используемых в этой области полимеров.

1.2. Способы модифицирования полимерных газоразделительных мембран

Для модификации с целью улучшения транспортных характеристик полимерных мембран в общем, так и ПГМ в целом, используются различные подходы [15-39], которые можно разделить на физические (добавление наполнителей, облучение), химические (с использованием химических реактивов) и комбинированные. Также различается тип модификации — это может быть как модифицирование только лишь поверхности изделия, так и модификация всей полимерной матрицы или отдельных цепей. Всё многообразие подходов к улучшению свойств полимеров для мембран можно оценить на примере полисульфона (ПСФ) — одного из самых ходовых полимеров, используемых в данной области. Данные представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2. Примеры модифицирования мембран на основе полисульфона для различных задач [24]

Описание объекта	Способ	Модифици-	Процесс	Приме-
	модификации	рующий агент	изготовления	нение
Протонопроводя-	Сульфирова-	SO ₃ +	Испарение	Электро-
щие мембраны на	ние	(CH ₃) ₃ SiSO ₃ Cl	растворителя	химия
основе				
сульфорованного				
ПСФ				
Протонопроводя-	Сульфонили-	н-Бутиллитий +	Вакуумная	Топливные
щие мембраны из	рование	циклический	сушка	элементы
сульфонилированно		ангидрид 2-		
го полифенил-		сульфобензойно		
сульфона для		й кислоты		
топливных				
элементов				
Листы полиимид/	Смешение	Полиимид	Литьё под	Пластифи-
полифенилсульфон			давлением	кация
Протонообменные	Силирование +	$PhSiCl_3 + H_2SO_4$	Испарение	Топливные
мембраны на основе	сульфирование	+	растворителя	элементы
сульфированного	+ смешение	сульфированный		
ПЭЭК и		ПЭЭК		
силированного				
ПФСФ				
Положительно	Прививка под	[2-(метакрилоил-	УФ-прививка	Нанофиль-
зараяженные	воздействием	окси)		трация
мембраны на основе	УФ-излучения	[пите		текстиль-
сульфированного		триметилам-		ных краси-
ПФСФ		мония хлорид;		телей
		диаллилдиметил		
		аммония		
		хлорид		
	l .	l .	I .	I

Тонкоплёночные	Модификация	M-	Межфазная	Обратный
композициолнные	поверхности	Фенилендиамин,	полимериза-	осмос
мембраны на основе		тримезоил-	ция	
сульфированного		хлорид		
ПФСФ		1		
Мембраны на основе	Сульфирование	Серная кислота,	Сшивка,	Топливные
смеси	+ смешение	сульфированный	нагрев, сушка	элементы
сульфированных		ПЭСФ		
ПФСФ/ПЭСФ				
Мембрана на основе	Смешение	TiO_2	Испарение	Биомеди-
нанокомпозита			растворителя	цина
ПФСФ и ТіО2				
Нановолокнистые	Смешение	ПЭГ 400	Электроформ	Очистка
мембраны на основе			ование	сточных
ПФСФ				вод
Мембраны со	Сульфирование	3,3'-	Инверсия фаз	газо-
смешанной	+ смешение	дисульфонирова		разделение
матрицей (МСМ) на		нный 4,4'-		
основе		дихлордифенилс		
сульфированного		ульфон + КОУН		
ПФСФ и				
карбоксилирован-				
ных одностенных				
углеродных				
нанотрубок (КОУН)				
МСМ на основе	Смешение	ОГ, ПЭГ 1000	Инверсия фаз	Ультра-
ПФСФ и оксида				фильрация
графена (ОГ)				
Нановолокнистые	Смешение	TiO ₂	Инверсия фаз	Ультра-
МСМ на основе				фильрация
сульфированного				
ПФСФ и ТіО2				
<u> </u>	l	<u> </u>	l .	ı

ПФСФ мембрана в	Смешение	ПЭГ 400, ПЭГ	Инверсия фаз	Ультра-
смеси с ПЭГ		2000, ПЭГ 6000,		фильтраци
		ПЭГ 20000, ПЭГ		R
		35000, ПЭГ		
		40000		
Ионно-сшитая	Модифициро-	сверхразветв-	Покрытие	Нанофиль-
мембрана на основе	варие повер-	ленный		трация,
сульфированного	хности	полиэтиленимин		фильтро-
ПФСФ				вание
				органи-
				ческих
				раствори-
				телей
Двойная сшитая	Смешение +	Полибензимид-	Нагрев,	
мембрана на основе	сшивка	азол, α,α'-	испарение	
сульфированного		дибром-п-ксилол	растворителя	
ПФСФ и		(сшивающий		
полибензимидазола		агент)		
Функционализиро-	Аминирование	SnCl ₂ ; HNO ₃	Инверсия фаз	Нанофиль-
ванная амином	+ смешение			трация,
мембрана на основе				удаление
ПФСФ				красителей
Мембрана на основе	Смешение	Карбоксилиро-	Инверсия фаз	Нанофиль-
нанокомпозита		ванный ОГ		трация,
ПФСФ и				удаление
карбоксилирован-				тяжёлый
ного ОГ				металлов
Пористая мембрана	Смешение	сульфированный	Испарение	Ванадие-
на основе ПФСФ и		ПЭЭК	растворителя	вые
сульфированного				проточные
ПЭЭК				аккумуля-
				торы

Супергидрофильная	Поверхностное	1,3-	Электропря-	Обратный
тонкослойная	модифициро-	Фенилендиамин,	дение,	осмос
композиционная	вание	1,3,5-	плазменная	
мембрана на основе		бензолтрикарбон	обработка,	
ПФСФ		илхлорид	межфазная	
			полимериза-	
			ция	
Нанокомпозитная	Смешение	Гидроксиапатит	Инверсия фаз	Ультрафи-
мембрана из		серебра		льтрация,
гидроксиапатита				удаление
серебра				органичес-
				ких
				веществ
Композиционная	Поверхностное	ПДМС, диоксид	Покрытие	Ращделе-
мембрана на основе	модифициро-	кремния		ние
ПФСФ/ПДМС,	вание			биобута-
наполненная				нола
диоксидом кремния				
Мембрана из полого	Смешение	AЦ, ZrO ₂	Сухое и	Удаление
волокна на основе			мокрое	мышьяка
ПФСФ/ацетата			прядение	
целлюлозы(АЦ)				
/ZrO ₂				
Мембраны из	Поверхностное	Полианилин	Покрытие	Отделение
ПФСФ, покрытые	модифициро-			красителя,
полианилином	вание			антибакте-
				риальная
				активность

Видно, что мембраны на основе одного и того же полимера могут быть использованы для разделения и газов, и клеток, и жидкостей и т. д. Среди механических подходов можно выделить получение так называемых мембран со смешанной матрицей МММ (Mixed Matrix Membranes) и получение

полимерных смесей. Так, согласно [17] МММ представляют собой полимерные композиты, в состав которых входит мембранная система разделения фаз. В этой гибридной мембране неорганические наполнители, обладая большой удельной поверхностью, создают предпочтительные пути проникновения продукта, обеспечивая избирательную целевого проницаемость, и в то же время создают барьер для нежелательного вещества, чтобы улучшить эффективность разделения. Полимерная матрица в данном случае осуществляет функции связующего, обеспечивающего диффузионную составляющую, и механические свойства будущей мембраны. Однако в производстве данных мембран существуют и проблемы присущие всем ПКМ, а именно – не всегда хорошее распределение наполнителя, образование дефектов, сложности контроля размера частиц. Однако в случае успешного подбора и распределения твёрдой фазы возможно многократное повышение селективности разделения. Так, в работе [22] получили МММ на основе полифениленоксида и мезопористого кремнезёма SBA-15. В результате чего селективность газооразделения α по парам газов H₂/CH₄ и CO₂/CH₄ возросли с $31,8\pm7,8$ и $14,8\pm8,1$ до $140,4\pm11,6$ и $48,1\pm4,4$ соответственно без значительного снижения в проницаемости для H_2 (с $134,05 \pm 19,10$ до $114,83 \pm 19,10$ 17,83 Баррер) и с большим снижением проницаемости для целевого СО₂ (с $69,20 \pm 25,00$ до $39,02 \pm 1,39$ Баррер), однако полученный эффект повышения а перекрывает эти недостатки. При прочих равных условиях в качестве наполнителей для улучшения свойств полимерных мембран используются также цеолиты, углеродные молекулярные сита, кремнезём, оксиды металлов, углеродные нанотрубки, слоистые силикаты, металлорганические каркасные структуры, графен.

Использование же полимерных смесей обусловлено различиями в свойствах полимерных стёкол и каучуков. Как правило, стеклообразные полимеры обладают низкой проницаемостью и высокой селективностью разделения, тогда как каучукоподобные полимеры обладают высокой проницаемостью и низкой селективностью [9,15]. Смеси полимеров

интересны тем, что они обеспечивают эффективный способ объединения преимуществ каждого полимера в новом продукте, а изменение состава смеси диапазон позволяет прогнозировать непрерывный эксплуатационных характеристик. Этот метод предлагает экономичную по времени и затратам комбинацию полимеров с различными разделительными химическими свойствами для получения желаемых газоразделительных свойств, которых нет у отдельных полимеров. Однако, как и с любыми полимерными смесями существует проблема плохой термодинамической совместимости полимеров, распределения фазовых доменов и ограниченного полимеров с развитой сырьевой базой. Тем количества менее положительные результаты всё же есть.

К примеру, в работе [16] описана серия полиимид/полиамидных $(\Pi H/\Pi A)$ смесей улучшенными газоразделительными свойствами относительно исходных образцов. Так, полиимид синтезировали из 4,4'оксидианилин и 4,4'- (гексафторизопропилиден) дифталевого ангидрида, а ПА из хлорида 4,4'-(гексафторизопропилиден)бис(бензойной) кислоты и 4,4'- (9флуоренилиден) дианилина. Серия смесей была следующей: исходный ПИ, Π И1(75%масс Π А), Π И2(50%масс Π А), Π И3(25%масс Π А). В результате смешения коэффициенты идеальной селективности α относительно исходной плёнки ПИ для всех исследуемых пар газов практически не изменились или незначительно снизились, однако вместе с тем повысились проницаемости всех газов, что свидетельствует о повышении производительности мембран на основе полученного материала. Наилучшие результаты получены для смеси ПИ2, где проницаемость по всем газам для кислорода и азота возросла более чем двукратно. Однако в результате смешения в худшую сторону меняются и механические свойства, о чём свидетельствует падение прочности при растяжении образцов относительно исходного ПИ на 30 %. Таким образом, при смешении полимеров важно учитывать и вероятность ухудшения механических свойств по сравнению со свойствами исходной плёнки, что может быть критично в некоторых областях применения. В качестве примеров эффективного создания полимерных смесей в виде основы для мембран можно привести следующие полимеры [15]:

- поли (метилметакрилат)/поливинилметиловый эфир
- поли(4-винилпиридин)/этилцеллюлоза
- поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид)/полиизопрен
- полиэтиленимин/поливиниловый спирт
- полибензимидазол/полиэфиримид
- полиэтиленгликоль/ацетат целлюлозы
- поли(эфиримид)/ароматический полиэфирамид (эферамид)
- полистирол/поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид)
- ит. д.

Химические способы модифицирования полимеров для улучшения мембранных свойств по используемым прекурсорам сгруппировать более сложно, так как разнообразия им придаёт большое количество реагентовмодификаторов и способов их взаимодействия с полимером [22-38]. Однако можно сказать, что большинство их направлено на гидрофилизацию исходного полимера (за исключением случаев с фторированием [38, 39]) и что модифицируется зачастую вся полимерная цепь (за исключением прививки модифицирующего агента непосредственно на поверхность полимерной плёнки). Для некоторых полимеров при наличии соответствующих функциональных групп используют сшивание [21]. Также важно выделить сульфирование – как самое популярное направление объёмной химической модификации полимерных цепей для мембран.

Так, в работе [27] проводили сульфирование полиэфирсульфона (ПЭСФ). Процесс сульфирования проводили по реакции с хлорсульфоновой кислотой в инертной атмосфере азота. Были синтезированы несколько образцов сульфированного ПЭСФ (сПЭСФ) с разной степенью модификации. Далее полученный из полимера сначала удаляли остатки кислоты реакцией с солями металлов, а затем удаляли и ионы металлов. После очистки и сушки

плёнки были готовы к испытаниям. Степень сульфирования образцов составила для сПЭСФ1 и сПЭСФ 2 48,0 и 62,1 %масс. соответственно. Для сульфированных образцов относительно исходной мембраны проницаемость по всем газам снизилась практически в 2 раза, примерно во столько же увеличился коэффициент селективности газоразделения α по паре He/N₂, однако для пар O₂/N₂ и CO₂/CH₄ рост α был незначительным. С увеличением степени сульфирования проницаемость снижалась, а селективность возрастала. Также с увеличением степени модификации снижалась термостойкость полученных полимеров.

В работе [34] хлорсульфоновой кислотой модифицировали уже ПФО в растворе хлороформа. В результате сульфирования у ПФО снизилась температура стеклования. Изучалось разделение по паре CO₂/CH₄ — проницаемость в результате модификации понизилась с 430,7 до 18,40 Баррер для CO₂ и с 3,60 дол 0, 67 Баррер для CH₄ при росте α для данной пары с 12,1 до 27,2, что является подтверждением эффекта модификации, но не выходит за средние значения для этой пары газов.

Более удачный опыт с точки зрения полученного эффекта провели в [31] 5,5',6,6'сульфирования полиимида, синтезированного ИЗ путём тетрагидрокси-3,3,3',3'-тетраметил-1,1'-спиробизиндана 1,4-дицианотетрафторбензола, прямым воздействием SO₃. Сульфирование ПИ проводели в течение 2 (ПИ1-2), 4 (ПИ1-4) и 6 (ПИ1-6) минут. С увеличением степени сульфирования так же как и в случае с ПЭСФ из [26] снижается проницаемость параллельно с увеличением α. Но селективность в данном случае растёт значительнее уменьшения проницаемости с наилучшим эффектом для пары Н₂/СН₄, где возрастает от 9,8 для исходного до 74,5 для сульфированного в течение 6 минут при падении проницаемости водорода всего на 40 %. Так же интересно, что с увеличением времени хранения полученные образцы тоже меняют свои свойства в виде падения проницаемости и роста селективности. Из прочих свойств рассмотрено только сильное снижение термостойкости относительно исходного ПИ.

Помимо сульфирования для объёмной модификации полимеров используют введение гидроксильных, карбоксильных, аминогрупп, галогенирование и проводят их комбинирование для улучшения газоразделительных свойств полимерных мембран [21,23].

Одним из способов как объёмного, так и поверхностного модифицирования мембран помимо осаждения из газовой фазы и прочих способов нанесения покрытий является прививка [29]. Существует несколько механизмов осуществления прививки [29]:

- свободнорадикальный;
- ионный;
- фотохимический;
- ферментативный;
- плазмохимический.

Каждый из этих механизмов нашёл применение в модифицировании полимеров. Интересно, что в двух из перечисленных механизмов участвует излучение (УФ, плазма). Также в некоторых работах для модифицирования мембран из полисульфона используют у-излучение [33], в результате чего происходит сшивка макромолекул, но данный способ не показывает настолько выдающихся результатов, чтобы положительный эффект перекрывал осложнение технологии, связанное с использованием радиационного воздействия. Сшивание полимеров происходит в том числе под воздействием УФ-излучения. Так, в работе [33] мембрану из ароматического ПЭЭК подвергли воздействию УФ-излучения при помощи 100 Вт дуговой лампы высокого давления Нд-Хе в течение от 30 до 60 минут. С увеличением длительности воздействия УФ-излучения повышается степень сшивки и проницаемости всех исследуемых понижаются газов параллельно возрастанием а. Однако в данном случае степень понижения проницаемости целевых газов (CO_2 , O_2) выше степени повышения α для пар CO_2/CH_4 и O_2/N_2 (за исключением Не, проницаемость которого практически не меняется), что в принципе не отменяет получения эффекта, особенно для выделения гелия из природного газа. К сожалению, изменение механических свойств от сшивки и зависимость изменения характеристик от времени хранения после модификации не приводится в данной работе.

рассмотреть кремнийорганические Отдельно стоит используемые для изготовления ПГМ [3,8]. Главные из особенности – большой свободный объём, обеспечивающий высокую проницаемость, и окисление с возможностью образования SiO_x на поверхности плёнок. К ним применимы все методы, которые используются и для полимеров, не Наиболее кремний. используемыми содержащих В исследованиях представителями данной группы являются полидиметилсилоксан (ПДМС), поливинилтриметилсилан (ПВТМС), политриметилсилилпропин (ПТМСП). Два последних на данный момент не производятся в промышленности, лишь в лабораторных условиях для исследований.

Так, в работе [26] изучали воздействие озона совместно с УФизлучением на поверхность сшитого ПДМС. Целью работы было получение поверхности плёнок слоя SiO_x \mathbf{c} последующим измерением газоразделительных характеристик. После совместного травления озоном с УФ в течение 60 минут достигли постоянного элементного состава на поверхности, контролируемого методом РФЭС. В результате травления в течение 100 минут проницаемость CO_2 снизилась на 42,5 %, однако селективность α по паре СО₂/СН₄ возросла с 22 до 48, что превышает кратность ухудшения селективности и может считаться положительным результатом. В работе не приводятся зависимости приобретённого от хранения образца и глубина полученного селективного слоя, что особенно важно при обработке каучуков.

В другой работе [36] ассиметричную мембрану из ПВТМС подвергали нагреванию в герметичном сосуде без доступа воздуха до 180 °C, в результате чего увеличивался свободный объём и росла проницаемость всех исследуемых газов (CO₂, He, O₂, и N₂) с сохранением селективности по парам He/N₂, O₂/N₂,

 CO_2/N_2 . Проницаемость по всем газам удалось повысить практически в два раза, что заметно повышает их производительность, однако в данной работе не приводится изменение полученного эффекта от времени, что важно в подобных исследованиях.

В статье [39] использован способ жидкофазного фторирования для повышения селективности полимеров по паре O_2/N_2 . Фторирование одной поверхности плёнок ПВТМС, ПФО и полибензодиоксана проводили фторазотной смесью в перфтордекалине в течение 10-60 секунд. Для ПФО оптимальное время фторирования составило 15 секунд, Значение α увеличилось с 4,1 до 8,1; для ПВТМС после обработки в течение 60 секунд селктивность α увеличилась менее значительно — с 4,0 до 6,4; лучший результат для полибензодиоксана был получен после 30 секунд обработки — значение α увеличилось с 4,8 до 9,2. Явно виден положительный эффект фторирования, однако значения проницаемости по кислороду в результате фторирования снижались в 3-4 раза, что отрицательно сказалось на производительности мембран.

Таким образом можно сделать вывод, что существует множество эффективных подходов для улучшения транспортных свойств ПГМ, однако каждый имеет свои недостатки. Общие недостатки химических — это большое количество токсичных реагентов и отходов; для полимерных смесей и МММ — это ограничение по свойствам используемых полимеров и энергозатраты; в случае использования ү-излучения - технологические риски и затраты на меры безопасности. Кроме того, все перечисленные процессы требуют большого времени обработки, что создаёт трудности при масштабировании данных способов. Однако существует метод, лишённый, по нашему мнению, большинства перечисленных недостатков — модифицирование поверхности полимеров в низкотемпературной плазме.

1.3 Применение низкотемпературной плазмы для модификации полимеров

1.3.1 Общая информация о низкотемпературной плазме

обычно Полимерные материалы ДЛЯ различных применений объёмными свойствами: характеризуются физико-механическими, термическими и т. д. Однако весьма часто не только объёмные, но и поверхностные свойства (например, гидрофобность, гидрофильность и т. д.) их применения. Для расширения областей определяют возможность применения необходимо проводить проверхностное модифицирование полимерных материалов и изделий, изменяющее их характеристики. Одним из инструментов для их поверхностной модификации является воздействие низкотемпературной плазмы (НТП).

НТП — это состояние вещества, в котором газ ионизируется при относительно низких температурах. Это позволяет проводить химические реакции с использованием ионизированных молекул и атомов без нагревания обрабатываемых объектов. В НТП ионизация достигается за счет энергии, передаваемой газу в виде электрического тока или других видов возбуждения. Это приводит к тому, что электронный компонент в плазме нагревается до нескольких тысяч градусов, а тяжелые частицы (ионные и нейтральные атомы) остаются «холодными», часто находящимися при комнатной температуре [40-42]. НТП обладает следующими характеристиками:

- Состав: НТП состоит из электронов, ионов и нейтральных атомов или молекул. Электроны в НТП имеют высокую энергию (температура электронов может достигать нескольких тысяч К), но основная масса частиц остаётся при низкой температуре, что делает её безопасной для обрабатываемых материалов.
- Ионизация и электропроводность: в НТП достигается высокая степень ионизации и хорошая электропроводность благодаря наличию

- свободных электронов и ионов. Это позволяет воздействовать на плазму с использованием электромагнитных полей, контролируя её параметры.
- Активность при комнатной температуре: НТП способна инициировать активные химические реакции при низкой температуре, что позволяет проводить химические преобразования, избегая термических повреждений материала.
- Высокая реакционная способность: Электроны в НТП могут возбуждать молекулы и вызывать химические реакции, генерируя радикалы и другие активные частицы. Это приводит к тому, что НТП может изменять структуру поверхностей на атомарном уровне.

Благодаря высокой реакционной способности и возможности за короткий промежуток времени изменять химическую структуру и морфологию полимерных материалов НТП используется в различных применениях [43-48]:

- 1. Модифицирование поверхности для улучшения адгезии и функциональных покрытий: НТП может использоваться для активации поверхности полимеров и текстиля, чтобы улучшить адгезию красок, клеев и покрытий к подложке Например, с использованием НТП можно создавать функциональные группы на поверхности полимеров, которые позволяют более прочно закреплять на них красители и защитные покрытия. Это находит широкое применение в производстве упаковки, мебели и одежды.
- 2. Антибактериальные и антистатические покрытия: плазма может быть использована для нанесения антибактериальных покрытий на медицинские изделия и текстиль, предотвращая распространение инфекций. Такой текстиль устойчив по отношению к микроорганизмам и сохраняет свои свойства даже после многократных стирок. Это важно для больничных и медицинских изделий, таких как повязки, защитные костюмы и перевязочные материалы.
- 3. Барьерные покрытия для упаковки: обработка полимеров воздействием НТП используется для создания барьерных слоев на упаковочных

материалах, которые защищают содержимое от кислорода и влаги. НТП позволяет создать сверхтонкие, но плотные покрытия, которые существенно увеличивают срок годности продуктов и защищают их от порчи. Это особенно актуально для пищевой и фармацевтической промышленности.

- 4. Нанесение специальных покрытий на изделия микроэлектроники: в НТП позволяет наносить проводящие и изолирующие покрытия на гибкие полимерные подложки, что применяется в производстве гибкой электроники и оптоэлектроники. Нанесение подобных барьерных слоев защищает электронные компоненты от влаги и механических повреждений.
- 5. Мембраны ДЛЯ фильтрации воды И разделения жидкостей: обработка позволяет плазмохимическая полимеров создать супер-гидрофильные супергидрофобные поверхности, И которые применяются в мембранных фильтрах для очистки воды и разделения жидких смесей, таких как вода/масло. Плазменные покрытия создают структуры, которые способствуют эффективному разделению жидкостей без использования химических добавок.
- 6. Антифрикционные покрытия и супергидрофобные поверхности: нанесенные из НТП покрытия используются для создания антифрикционных и водоотталкивающих поверхностей, например, на полимерных деталях и компонентах автомобильной и аэрокосмической техники. Это позволяет защитить поверхности от износа и коррозии, а также облегчить уход за ними.
- 7. Устойчивые к загрязнению и антибликовые покрытия: обработка НТП, применяются для создания антибликовых и антизагрязняющих покрытий на экранах и оптических приборах. Такие покрытия предотвращают налипание грязи и жира и облегчают очистку, что полезно для дисплеев мобильных устройств, стекол очков и камер.
- 8. Создание антибактериальных и биосовместимых покрытий для медицинских имплантатов: плазмохимическая обработка позволяет

- создавать гидрофильные поверхности на полимерах, что улучшает адгезию клеток и снижает риск отторжения имплантатов. Полимерные поверхности, обработанные плазмой, используются в производстве биомедицинских устройств, таких как катетеры и протезы, которые требуют долговременной устойчивости в контакте с биологической средой.
- 9. Стерилизация и обработка ран: плазма на основе барьерного разряда и плазменных струй используется для обработки ран и уничтожения патогенных микроорганизмов. В отличие от традиционной стерилизации, НТП позволяет воздействовать на раневую поверхность без нагрева, что уменьшает повреждения тканей и способствует заживлению. Применение НТП помогает снизить уровень бактериальной контаминации и уменьшить воспалительные процессы.
- 10. Лечение хронических кожных заболеваний: плазма может быть использована для лечения таких заболеваний, как акне, дерматиты и экземы, за счет уничтожения бактерий и стимуляции регенерации кожи. При помощи атмосферных плазменных струй возможно быстрое и безболезненное лечение участков кожи, а также активизация выработки коллагена и других компонентов, необходимых для заживления.
- 11.Обработка медицинских инструментов: $HT\Pi$ используется ДЛЯ стерилизации хирургических инструментов и медицинского оборудования. обеспечивает эффективное Атмосферная плазма уничтожение микроорганизмов и вирусов на поверхностях без использования агрессивных химикатов, особенно что важно ДЛЯ стерилизации инструментов, чувствительных к нагреву.
- 12. Мембраны для фильтрации воды и разделения жидкостей и газов: плазменная обработка полимеров позволяет создать супергидрофобные и супергидрофильные поверхности, которые применяются в мембранных фильтрах для очистки воды и разделения жидкостей, таких как масло и вода или для разделения газов. Плазменные покрытия создают структуры,

которые способствуют эффективному разделению жидкостей и газов без использования химических добавок.

Для искусственного создания плазмы для модифицирования поверхности полимерных материалов в условиях лабораторий и промышленных установок, как правило, используется ионизация рабочего газа при помощи электрического тока [48-49]. Используются как разряды, работающие при пониженном давлении (постоянного тока, НЧ, СВЧ, 40 кГц, 13,56 МГц), так и разряды атмосферного давления (барьерный, коронный). В промышленности в большинстве случаев используются атмосферные разряды по причине более простого технологического оснащения, исключающего необходимость в создании вакуума, однако они более ограничены в изменении параметров обработки и модифицирование происходит более грубо, чем в разрядах другого типа. По типу источника разряда выделяют [57]:

- Тлеющий разряд. Этот тип разряда возникает при низком давлении и является источником плазмы, используемой для плазмохимической обработки поверхности, нанесения покрытий, плазменной химии и др.)
- Искровой разряд (Это кратковременный разряд с высоким током и напряжением, который возникает при высоких давлениях)
- Дуговой разряд (Разряд с высокой плотностью тока, возникающий при высоком давлении и напряжении. Широко используется в металлургии, сварке, а также для создания высокотемпературной плазмы)
- Коронный разряд (Разряд с высокой плотностью тока, возникающий при высоком давлении и напряжении. Широко используется в металлургии, сварке, а также для создания высокотемпературной плазмы)
- Разряд переменного тока (НЧ, СВЧ, 40 кГц, 13,56 МГц, так же возможны и другие частоты. Возбуждается при помощи соответствующего по частоте излучения, что позволяет создавать разряд с высокой плотностью ионизации при низком давлении)

 Импульсный разряд (Этот тип разряда возникает при подаче импульсного напряжения и широко применяется для генерации высокоинтенсивной плазмы)

1.3.2 Взаимодействие низкотемпературной плазмы с полимерами

Взаимодействие холодной плазмы с полимерными поверхностями представляет собой сложный процесс, включающий сложную комбинацию физических и химических механизмов. На данный момент известен ряд работ по влиянию химического состава рабочего газа и изучению механизма взаимодействия с полимером. Однако исследования затруднены тем, что результат и ход процесса зависят от множества параметров, предсказать которые можно лишь с определённой долей вероятности. Тем не менее, основные стадии и представления о происходящих процессах между плазмой и полимером можно выделить, они представлены в работах [50-57]. В процессе взаимодействия НТП с любым веществом воздействующие факторы проявляют синергетический эффект, поэтому логично рассматривать каждый аспект по отдельности. Схематически воздействие НТП на полимер отражено на рисунке 1.4. Параметры компонентов плазмы и средняя глубина проникновения их в полимер отображены в таблице 1.3.

плазма



Рисунок 1.4 – схема воздействия компонентов НТП на поверхность полимера [57]

Таблица 1.3 – Средняя глубина проникновения активных частиц плазмы в полимеры [55]

Активные частицы	Энергия, эВ	Средняя глубина
низкотемпературной плазмы		проникновения
Атомы, радикалы, возбужденные	$kT^* \sim 0.01-0.1;$	> 0.1 мкм
молекулы	E* ~ 5-10	
Ионы, электроны	1–100	До 10 монослоев
Кванты ультрафиолетового излучения	5 – 20	До 10 мкм

В первую очередь, плазма оказывает воздействие своими активными компонентами (ионы, электроны, радикалы, атомы в возбуждённом состоянии), при контакте с которыми поверхность полимера претерпевает как химические, так и физические изменения. Взаимодействие активных компонентов плазмы происходит одновременно, но по-разному:

- Обработка в НТП приводит к образованию свободных радикалов на поверхности полимеров за счёт разрыва химических связей (например, С-С или С-Н). Эти радикалы являются высокореакционными и могут связываться с атомами из окружающей газовой среды, например, с атомами кислорода, азота или аммиака, создавая новые функциональные группы поверхности [50, 51]. Процесс на формирования новых функциональных групп в данном случае может происходить как и при взаимодействии с рабочим газом, так и при обработанного образца выносе на воздух (например, после модифицирования в плазме аргона).
- При воздействии НТП на полимер поверхность также подвергается ионной бомбардировке, которая может приводить к выбиванию атомов, то есть "спуттерингу", изменяя химический состав поверхности. Кроме того, при этом происходит вторичная эмиссия электронов, что способствует образованию новых радикалов и их реакциям с газами.

Бомбардировка способствует структурным изменениям поверхности, заключающимся выбивании атомов с поверхности, а также в физическом распылении продуктов реакции, не уходящих в газообразную фазу. Ионы попадают на поверхность под разными углами, что также может вызвать локальные различия в химическом составе и плотности поверхностного слоя. Эти различия в плотности могут стать причиной неравномерного травления и увеличения шероховатости [50].

• Взаимодействие электронов с поверхностью полимерного материала происходит более деликатно - в отличие от ионов - так как электрон имеет значительно меньшие размеры и, как следствие, может проникать более глубоко, но не так глубоко, как протон, так как обладает зарядом и может приводить к разрыву полимерной цепи, либо с концевой группой, образуя ион или радикал [57].

Вакуумное ультрафиолетовое (ВУФ) излучение, присутствующее в плазме, проникает в полимер на глубину до 100 нм в зависимости от энергии фотонов и типа полимера. Это излучение приводит к следующим эффектам [58]:

- Фотодеструкция: ВУФ- излучение может вызывать разрыв химических связей в полимере, что приводит к разложению материала (например, разрушению кислородсодержащих групп). Фотодеструкция может создать слабые участки, подверженные разрывам при ионном воздействии, и стать причиной возникновения неровностей поверхности.
- Сшивка и деструкция: в зависимости от химической природы полимера, УФ/ВУФ излучение может вызвать процессы сшивки (усиление химических связей между цепями) или деструкции (разрыв цепей). Например, в полиметилметакрилате (ПММА) может произойти отрыв боковых групп, а в полистироле (ПС) — сшивка, что повышает

стойкость материала. Возможность протекания этих реакций зависит от присутствия в полимере ароматических или насыщенных углеводородных цепей.

• Формирование подповерхностных напряжений: глубоко проникающее ВУФ излучение создает зоны с измененными химическими свойствами, что приводит к накапливанию подповерхностных напряжений, которые далее воздействуют на поверхность и вызывают ее деформацию. Эти напряжения могут взаимодействовать с ионно-графитизированным поверхностным слоем, усиливая деформацию и шероховатость поверхности.

Как уже отмечалось в процессе плазмохимического модифицирования происходит значительное изменение химического строения поверхностного слоя полимерного образца [56, 57]. В качестве примера можно рассмотреть процессы, происходящие при обработке полиэтилена в кислородной плазме. Некоторые из возможных радикальных процессов, происходящих в полимерной цепи под воздействием активных компонентов плазмы и ВУФ-излучения приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Примеры радикальных процессов, происходящих с ПЭ под воздействием плазмы [57]

Схема процесса	Название		
$-CH_{2^{-}} \rightarrow -CH^{\bullet_{-}} + H^{\bullet}$	Перенос атома водорода		
$-CH_2-CH_2- \longrightarrow -CH_2 \bullet + \bullet CH_2-$	Разрыв С-С связи		
-CH•- + X• → -CH-X-	Формирование функциональных групп		
$-CH2-CH2- \rightarrow -CH2=CH2 + H2$	Формирование кратных связей		
$2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\bullet \rightarrow \text{-CH}2=\text{CH}2 +$	Диспропорционирование		
CH ₃ –CH ₂ -			
-CH•-+-CH•-→>CH-CH<	Рекомбинация, в т.ч. процессы сшивания		

Как видно из данной таблицы, радикальные процессы, происходящие в полимере при воздействии НТП схожи с результатами радиолиза [58], однако в данном случае сложно говорить о какой-либо селективности и глубина проникновения активных компонентов также значительно меньше, чем при воздействии прочих ионизирующих излучений. Главной действующей силой в НТП является рабочий газ, подвергающийся ионизации под воздействием разряда. Схематически взаимодействие рабочий газ-плазма-полимер изображено на рисунке 1.5.

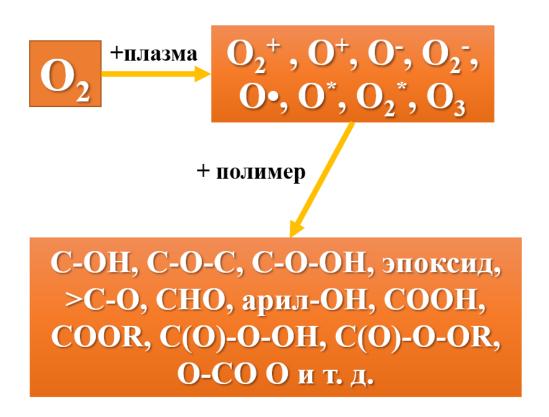


Рисунок 1.5 – Схема взаимодействия рабочего газа с полимером в НТП [57]

Из приведённой схемы видно, что при взаимодействии кислородной плазмы с поверхностью полимера на поверхности появляется множество новых кислородсодержащих функциональных групп, причём их состав и количество зависят от множества условий, включая тип разряда, химического строения полимера, давления в рабочей камере и множества других параметров. Ситуация усложняется при наличии гетероатомов или типа

рабочего газа, в качестве которого, по сути, можно выбрать любой газообразный реактив или смесь, способную к ионизации. Также при образца вынесении модифицированного на воздух получившиеся функциональные группы взаимодействуют с кислородом и другими компонентами воздуха с образованием наиболее стабильных групп. Так, например, в работе [58] поликапролактон модифицировали как в атмосфере кислорода, так и азота, в результате чего на поверхности полимера образовывались разные функциональные группы. Если в случае кислорода получались только кислородсодержащие, при обработке в азоте появлялись как кислород- и азотсодержащие (N-C=O, C-OON, N-C/N=C, N-C=O).

Если поверхность полимера претерпевает столь значительные изменения, значит, её необходимо исследовать. На данный момент для анализа химических изменений после воздействия НТП на полимерные материалы используют следующие методы [54]:

- ИК-НПВО это инфракрасная спектроскопия с использованием метода нарушенного полного внутреннего отражения [60]. Она позволяет изучать молекулярный состав вещества, анализируя его взаимодействие с НТП, в ИК-диапазоне. Однако глубина исследования этого метода составляет от 0,5 до 5 мкм, что во многих случаях недостаточно при изучении плазмохимического модифицирования полимеров, так как глубина обработки в данных условиях может составлять десятки нанометров [61]. Следовательно, на полученных спектрах мы можем не увидеть изменений.
- Более показателен метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) это метод анализа поверхности, позволяющий изучать химический состав и состояния элементов. При облучении рентгеновскими лучами из материала выбиваются электроны, а их энергия используется для определения энергии связи и химического

окружения атомов. Метод позволяет исследовать поверхность на глубину 1-10 нм [62].

Для анализа продуктов травления полимеров в НТП, как правило, используют метод масс-спектрометрии [63], пропуская рабочий газ во время плазменной обработки через спектрометр. Как правило, при травлении кислородом полимеров, не содержащих ничего кроме углерода и кислорода, на выходе получаются СО₂, СО, Н₂О и Н₂. При других условиях в составе продуктов травления могут встретиться и прочие газообразные вещества в зависимости от полимера, типа и мощности разряда и состава рабочего газа.

Для исследования глубины модифицированного слоя можно использовать Резерфордовское обратное рассеяние (РОР) [64]. Данный метод работает, анализируя энергию ионов, рассеянных на атомах материала. Метод обеспечивает глубинное разрешение на уровне нанометров и глубину анализа до нескольких микрометров, что идеально подходит для тонких слоев.

Показателем изменения гидрофильности и гидрофобности поверхности полимера является измерение контактного угла смачивания по полярной и неполярной жидкостям. Для полной характеризации поверхности по методу, описанному в [65], можно рассчитать величину работы адгезии (Wa), полной поверхностной энергии (γ), ее полярного (γ ^p) и дисперсионного (γ ^d) компонентов.

Помимо всего прочего, обработку полимеров в НТП проводят для повышения адгезии, одним из вариантов оценки которой является метод Т-теста, проводимый на разрывной машине посредством склеивания исследуемых поверхностей со стандартной клейкой лентой или двух образцов между собой с использованием адгезива [66].

Одним из результатов воздействия НТП на полимер является изменение морфологии поверхности, для изучения которой использую следующие методы [67, 68]:

- Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) это эффективный инструмент для получения высококачественных изображений поверхности образцов, позволяющий детально изучить микроструктуру материалов и выявить морфологические изменения, происходящие, например, в результате плазменной обработки. Этот метод использует электронный луч, который сканирует поверхность образца, и электроны взаимодействуют с атомами, давая разнообразную информацию о форме, текстуре и составе материала. Кроме визуализации, СЭМ также может предоставлять данные о химическом составе поверхности с использованием приставки энергодисперсионного анализа.
- Атомно-силовая микроскопия (АСМ), в свою очередь, предоставляет уникальные возможности для анализа поверхности на наноуровне. Она позволяет исследовать топографию и морфологию поверхностей с высокой точностью, измеряя силы взаимодействия между атомами образца и зондом. АСМ дает возможность получать трехмерные изображения, показывающие детали структуры на уровне атомов, а также количественные данные о шероховатости и формах поверхностей. Этот метод особенно полезен для изучения изменений в морфологии материалов, возникающей в процессе различных обработок, в том числе плазмохимической.

Оба этих метода являются взаимодополняющими и важными для глубокого понимания микроструктуры материалов.

1.3.3 Примеры модифицирования полимерных материалов в низкотемпературной плазме

Модифицирование поверхности полимеров в НТП используется для изменения свойств полимерных материалов, необходимых в самых разных области применения от улучшения адгезии до повышения биосовместимости и воздействия на клетки в медицине [69-80]. Так, в работе [70] описывается метод модифицирования мембраны из поливинилхлорида (ПВХ) для

улучшения её электрохимических свойств. В качестве модифицирующего агента использовали полиакриловую кислоту (ПАК), нанесённую тонким слоем на поверхность мембраны из ПВХ в диэлектрическом барьерном разряде (БР) в атмосфере аргона, мощность разряда составила 40 Вт. В результате такого воздействия степень поглощения метанола возросла от 0,08 % до 4,5%.

В работе [71] изучали влияние параметров модифицирования поверхности плёнок полистирола (ПС) в атмосфере аргона в НЧ разряде при пониженном давлении на изменение свойств и химического строения поверхности. Давление в рабочей камере составляло 45 Па, мощность разряда составляла от 0,02 до 0,25 Вт, время обработки варьировали от 1 до 10 минут. После обработки наблюдалось заметная гидрофилизация поверхности – угол смачивания по воде снизился с 90° до 20° спустя 3 минуты обработки. Также счёт возрастания полярной компоненты увеличилось значение за поверхностной энергии с 40 до 70 мДж/м². Изменения химического состава поверхности изучали методом РФЭС. Наиболее информативными являются спектры высокого разрешения C1s, отображающие порядок связей атомов углерода с другими атомами. Так, на рисунке 6 изображено 3 спектра:

- Исходная плёнка ПС
- ПС, обработанный в НЧ в течение 3 минут
- ПС, обработанный в НЧ в течение 10 минут

Из рисунка 1.6 можно видеть, что после воздействия НТП интенсивность пика почти не изменяется, что свидетельствует о том, что количество углерода на поверхности в процентном соотношении изменяется незначительно, однако в процессе модифицирования исходный пик изменяет форму, что свидетельствует о появлении новых функциональных групп.

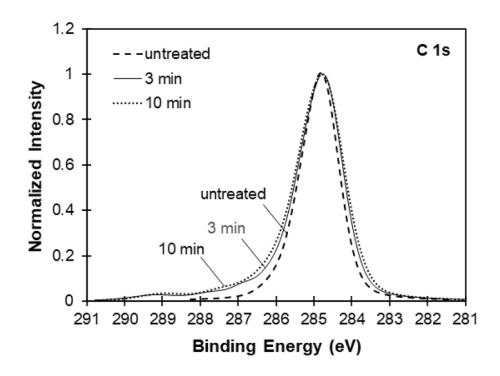


Рисунок 1.6 – Спектр C1s исходного и модифицированного в течение 3, 10 минут Π C [71]

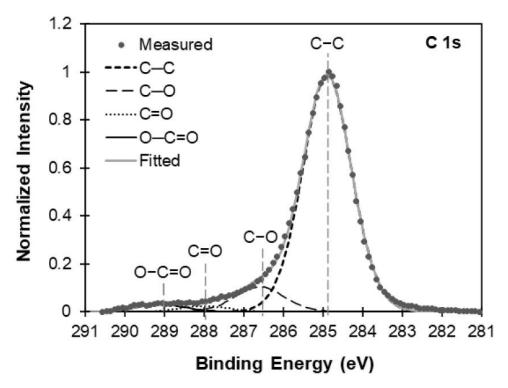


Рисунок 1.7 – Аппроксимация спектра C1s для образца ПС после 3 мин. воздействия плазмы [71]

Так, на рисунке 1.7 изображено разложение пика C1s на компоненты, соответствующие отображённым рисунке на кислородсодержащим функциональным группам, которые появились на поверхности ПС после ΗΤΠ. воздействия Таким образом, МЫ наблюдаем существенную гидрофилизацию поверхности плёнок ПС за счёт появления на поверхности значительного количества кислорода в виде новых функциональных групп.

В статье [72] изучали плазмохимическое модифицирование поверхности волокон из полиамида-6 в диэлектрическом барьерном разряде в атмосфере гелия и аргона. Время обработки изменяли с 10 до 60 секунд.

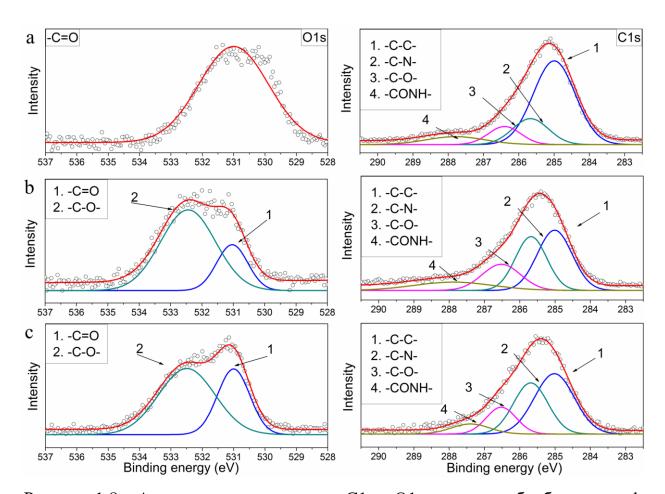


Рисунок 1.8 – Аппроксимация спектров C1s и O1s для а – необработанного, b – обработанного в атмосфере гелия, с – в атмосфере аргона [72]

Результаты химических изменений также оценивали методом РФЭС. Спектры высокого разрешения С1s и О1s изображены на рисунке 1.8. Видно, что, в зависимости от рабочего газа, в результате получается разный состав функциональных групп, даже несмотря на то, что оба являются газа инертными. По-видимому, механизм образования радикалов на поверхности в процессе обработки в НТП в данных условиях отличается, отсюда и разный состав функциональных групп. В атмосфере гелия пик О1s смещается в сторону более высоких энергий, превалируют одинарные связи углерода с кислородом; в случае аргона — пик деформируется более явно, но интенсивность пиков одинарных и двойных связей кислорода с углеродом примерно одинакова. Также по обзорным спектрам РФЭС были рассчитаны изменения в атомной концентрации элементов на поверхности ПА-6, представленные в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Атомное содержание элементов на поверхности ПА-6 до и после обработки в плазме [72]

Образец	Концентрация элемента, ат. %				
	C O N				
Исходный ПА-6	84,1	10,8	5,0		
He плазма + ПА-6, 60 c	80,4	13,9	5,6		
Ar плазма + ПА-6, 60 c	64,4	29,7	5,8		

По данным из таблицы, в сочетании с данными из спектров высокого разрешения, видно, что в атмосфере аргона в идентичных условиях появление новых кислородсодержащих групп более интенсивно; в случае же гелия изменения химического строения очевидны, но атомный состав меняется в меньшей степени.

В статье [73] рассматривается травление полиметилметакрилата (ПММА) в ВЧ разряде с частотой 27,12 МГц, мощностью разряда 200 Вт в атмосфере кислорода с давлением в рабочей камере 75 Па. Время обработки

варьировали от 5 до 60 секунд. Химическое строение поверхности полимера изучали методом РФЭС; по полученным спектрам рассчитали атомное содержание элементов на поверхности, отображённое в виде диаграммы на рисунке 1.9. Как видно из данной диаграммы, увеличением времени обработки на поверхности появляется значительное количество, через 30 секунд практически перестаёт меняться, ЧТО свидетельствует о диаграмма максимально возможном количестве кислорода на поверхности в данных условиях, однако всё ещё может меняться форма пика, отражающая химическое строение кислородсодержащих групп. Также с течением времени меняется И состав функциональных групп, представленных на модифицируемой поверхности. Диаграмма, отображающая эти изменения представлена на рисунке 1.10. Из полученных данных видно, что при увеличении времени обработки уменьшается количество С-С связей симбатно возрастанию количества всех видов кислородсодержащих групп.

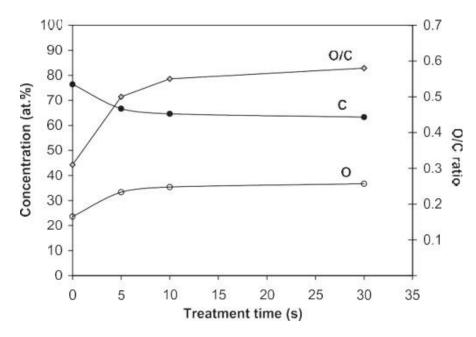


Рисунок 1.9 – Зависимость элементного состава на поверхности ПММА от времени обработки в ВЧ-разряде [73]

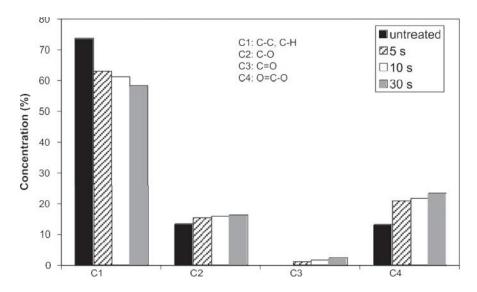


Рисунок 1.10 – Зависимость характера связей углерода на поверхности ПММА от времени обработки в ВЧ-разряде [73]

Показательно исследование, результаты которого отображены на рисунке 1.11. Из рис. 1.11 видно, что со временем хранения на воздухе гидрофильность, характеризуемая краевым углом смачивания по воде, ухудшается. Однако она остается в пределах границы гидрофильности (<60°) и значительно лучше исходной (82°). Для образцов, подвергшихся воздействию НТП в течение более продолжительного времени, эффект гидрофилизации сохраняется лучше. При повышении температуры хранения угол смачивания для всех образцов возрастает до больших значений. Таким образом, сохранность полученного при обработке в НТП эффекта напрямую зависит от условий хранения.

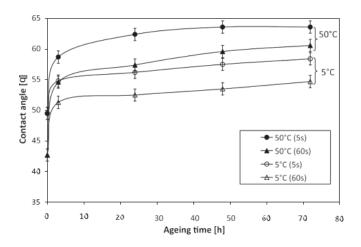


Рисунок 1.11 — Зависимость краевого угла смачивания по воде плёнок ПММА от времени хранения на воздухе при разной температуре [73]

В исследовании [74] изучено влияние воздействия НТП на адгезионные свойства полипропилена (ПП). Обработку поверхности ПП проводили в БР при атмосферном давлении при различном соотношении смеси O₂/N₂, включая чистые газы. Адгезия к поверхности плёнок ПП возрастала для всех вариаций смесей, однако наилучшие результаты были получены при модификации в чистом азоте. В процессе работы выяснилось, что часть полученного в плазме функционального слоя растворима в воде и может быть удалена обычным смыванием. Совместно с этим процессом с помощью РФЭС под различными углами был проведён анализ глубины модифицированного слоя, составившей около 8 нм. Толщина смываемого слоя составила около 1-2 нм, что при данном исследовании соизмеримо с погрешностью измерения.

В литературе описано несколько способов определения толщины модифицированного в НТП слоя [79]. Одним из самых эффективных способов является травление аргоновой кластерной пушкой в сочетании с записью спектров РФЭС [80]. Данный способ не влияет на химическое строение полимера под стравленным слоем, в отличие от ионной кластерной пушки, что является решающим фактором в выборе этого метода.

В работе [75] полиимид марки Карton подвергали воздействию БР частотой 18 кГц и мощностью от 5,2 до 12,4 Вт в атмосфере смеси вода/гелий

со скоростью течения потока газовой смеси 10л/мин. Данное исследование примечательно тем, что позволяет изучить влияние мощности разряда на элементный состав исследуемой поверхности и изучить спектр высокого разрешения N1s, редко встречающийся в подобных работах. Изменения в химическом составе и строении обработанной поверхности изучали методом РФЭС. По обзорным спектрам РФЭС были рассчитаны атомные концентрации элементов на поверхности исследуемых плёнок. Результаты, в зависимости от мощности разряда, представлены в таблице 1.6. Из данных, представленных в таблице видно, что при увеличении мощности разряда происходит увеличение атомного содержания кислорода и азота одновременно с уменьшением содержания углерода. Однако с повышением мощности, начиная с 8 Вт включительно, наблюдается снижение содержания О и N и нарастание содержания углерода, что свидетельствует о том, что стравливание функционального Начинает превалировать слоя. над химическим модифицированием. С данным утверждением коррелируют и значения краевого угла смачивания по воде, возрастающие после увеличения мощности до 6,2 Вт.

Таблица 1.6 – Атомные концентрации элементов на поверхности ПА-6 до и после обработки в плазме [75]

Мощность разряда, Вт	Концентрация элемента, ат. %			
	С	O	N	
0	71,6	23,9	4,52	
5,2	58,3	36,0	5,7	
6,2	60,9	32,7	6,4	
8,0	61,8	31,2	7,0	
9,6	63,4	28,8	8,1	
12,4	66,6	25,4	8,0	

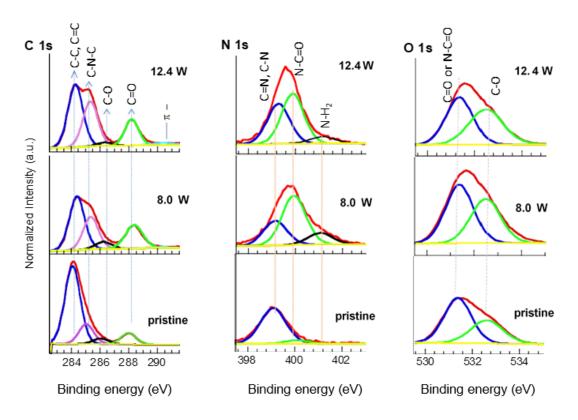


Рисунок 1.12 – Аппроксимация спектров C1s, N1s и O1s для ПИ, модифицированного при мощности 12,4 Вт; 8 Вт и исходного [75]

Детальную информацию об образующихся при воздействии НТП функциональных группах могут дать спектры высокого разрешения C1s, N1s и O1s, изображённые на рисунке 1.12. Так, на спектре C1s с увеличением мощности разряда наблюдается снижение интенсивности исходных пиков и появление новых пиков, характеризующих образование новых связей С-О и С=О. Спектр N1s показывает, что после обработки возрастает интенсивность пика, соответствующего связи N-C=О и появлению функциональной группы N-H₂. Спектр O1s в данном случае наименее информативен и свидетельствует лишь о нарастании количества связей углерода с кислородом, но повышение интенсивности пиков, тем не менее, говорит об образовании новых функциональных групп. Нитрогруппы, что интересно, в данном случае не образуются.

Отдельно стоит сказать об изменениях морфологии поверхности полимеров под воздействием НТП, которое, как правило, изучается методом

АСМ. При модифицировании поверхности полимеров в разрядах всех типов уже имеющаяся шероховатость поверхности только усугубляется. Так, например, в работе [79] шероховатость поверхности поливинилиденфторида в БР с гелием в качестве рабочего газа возрастает с 2 нм до 21 после 120 с обработки.

1.3.4 Слой SiO_х как результат воздействия низкотемпературной плазмы

В настоящее время активно развивается направление модифицирования поверхности под воздействием НТП кремнийорганических полимеров и получение кремнийсодержащих слоёв, в частности, SiO_x на различных подложках [82-94]. Практикуется как непосредственную обработку плазмой поверхности [82-87], так и нанесение кремнийсодержащих слоёв методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) [87-94]. Слой SiO_x (идентичен по составу оксиду кремния) формируется на поверхности кремнийорганических материалов, чаше всего таких как (ПДМС), под воздействием низкотемпературной полидиметилсилоксан плазмы. Процессы образования включают окисление углеродсодержащих групп (например, Si–CH₃) и образование новых связей Si–O–Si, что приводит к формированию поверхностного слоя, близкого к оксиду кремния. SiO_x, образующийся в процессе воздействия НТП, представляет собой гибридный материал с уникальным сочетанием гидрофильности, барьерных свойств и биосовместимости. Это определяет его востребованность в медицине, упаковке, производстве сенсоров и других областях.

Так, в работе [82] описывается процесс воздействия на ПМДС разряда переменного тока на установке Branson IPC Series 2000 мощностью от 10 до 400 Вт при давлении от 40 до 90 Па. В качестве рабочих газов использовали азот, аргон, гелий и кислород, причём, замечено, что для плазмы гелия достаточно мощности разряда 10 Вт, в то время как кислородная плазма в указанных условиях загорается лишь при 20 Вт. Обработку проводили от трёх секунд до нескольких минут. Изменения в химическом составе поверхности

изучали методом РФЭС, по спектрам которого рассчитали изменение элементного состава поверхности в зависимости от изменения параметров обработки. Полученные результаты для воздействия кислородной плазмы (70 Вт, 70 Па) отображены в таблице 1.7.

Таблица 1.7 – Атомное содержание элементов на поверхности ПДМС до и после обработки в плазме в зависимости от времени обработки [80]

Время обработки, с	Содержание элемента, ат. %			
	О	С	Si	
0	27,1	50,3	22,6	
1	43,2	34,4	22,4	
5	43,5	34,7	21,8	
10	45,1	32,0	22,9	
30	46,5	29,7	23,8	

Как видно из данных таблицы 1.7, уже в первые секунды плазмохимической обработки происходит значительное удаление атомов углерода с поверхности ПДМС и замещение их атомами кислорода. Углерод, по-видимому, удаляется с поверхности вместе с летучими продуктами реакции, в то время как содержание кремния на поверхности не изменяется. Также в этой статье представлены результаты анализа методом РФЭС для прочих вариантов использования рабочих газов в идентичных условиях (за исключением азота). Данные по изменению химического состава поверхности для таких экспериментов приведены в таблице 1.8.

Таблица 1.8 – Атомное содержание элементов на поверхности ПДМС до и после обработки в плазме в зависимости от рабочего газа [80]

Условия разряда	Содержание элемента, ат. %			
	O	С	Si	N
Исходный полимер	27,1	50,3	22,6	-
О ₂ (70 Вт, 70 Па, 30 с)	46,5	29,7	23,8	-
Ar (70 Вт, 70 Па, 30 с)	44,7	34,1	21,2	-
Не (70 Вт, 70 Па, 30 с)	43,8	32,6	23,6	-
N ₂ (70 Вт, 50 Па, 30 с)	48,7	28,9	20,5	1,9

По представленным значениям атомного содержания в идентичных условиях для всех типов рабочих газов в результате был получен примерно одинаковый химический состав, значения отличаются в пределах погрешности, однако в случае азота — получены наименьшие значения атомного содержания углерода и наибольшие - для кислорода, что указывает на о высокую степень травления. Более детальных данных о химическом строении полученных слоёв в данной работе не приводится.

В работе [83] изучали влияние плазмы диэлектрического барьерного разряда на характеристики поверхности силиконового каучука торговой марки ELASTOSIL® LR 3003/50. Обработку проводили в атмосфере азота, воздуха, кислорода, аргона, углекислого газа и их смесей. Мощность разряда составляла 10-30 Вт с частотой в кГц, скорость течения рабочего газа – 10 л/мин. структуру РФЭС наиболее Химическую методом подробно исследовали для образцов, обработанных в чистом Ar смеси Ar/CO₂, в том числе спустя 4 недели после обработки. Так, по обзорным спектрам рассчитали атомный состав поверхности исследуемого материала до и после модифицирования. Данные представлены в таблице 1.9.

Таблица 1.9 – Атомное содержание элементов на поверхности ПДМС до и после обработки в плазме в зависимости от времени обработки [83]

Образец	Содержание элемента, ат. %		
	С	О	Si
Исходный	46,4	22,5	31,8
Ar+CO ₂ без хранения	22,5	37,6	29,3
Ar+CO ₂ через 4 недели	31,8	29,3	26,4
Ar через 5 дней	48,2	28,2	23,6
Ar спустя 4 недели	46,4	29,5	24,1

По приведённым значениям видно, что обработка в атмосфере аргона практически не вносит изменений в химический состав поверхности в долгосрочной перспективе, однако в смеси с СО2 происходят значительные изменения химического состава. Содержание углерода на поверхности замещается атомами кислорода, примерно наполовину по-видимому, связанными с атомами кремния. Со временем хранения значения для содержания углерода и кислорода двигаются в направлении исходных значений, в то время как содержание кремния снижается. По мнению авторов, это происходит из-за образования структуры SiO_x и разрушению прежних связей в полимерной цепи, а со временем хранения из-за разрушения полученных в результате плазмохимической обработки связей кислорода и кремния. Подобные выводы основываются на анализе спектров высокого разрешения C1s и Si2p. Данные спектры приведены на рисунке 1.13, а значения по % соотношению связей, полученных из разложения этих спектров и анализа параметров аппроксимации, приведены в таблице 1.10. Из рисунка 1.13 видно, что при модификации в атмосфере Ar/CO₂ и спектр C1s, и спектр Si2p значительно искажаются относительно исходных спектров за счёт появления большого количества новых связей с кислородом как для атома кремния, так и для углерода. Однако спустя 4 недели хранения спектр С1s возвращается в практически прежнее состояние, пусть и с меньшей интенсивностью. Спектр же Si2p после хранения модифицированного образца приобретённый вид утрачивает в гораздо меньшей степени. Отсюда можно сделать вывод, что для подобных исследований спектры Si2p являются наиболее информативными.

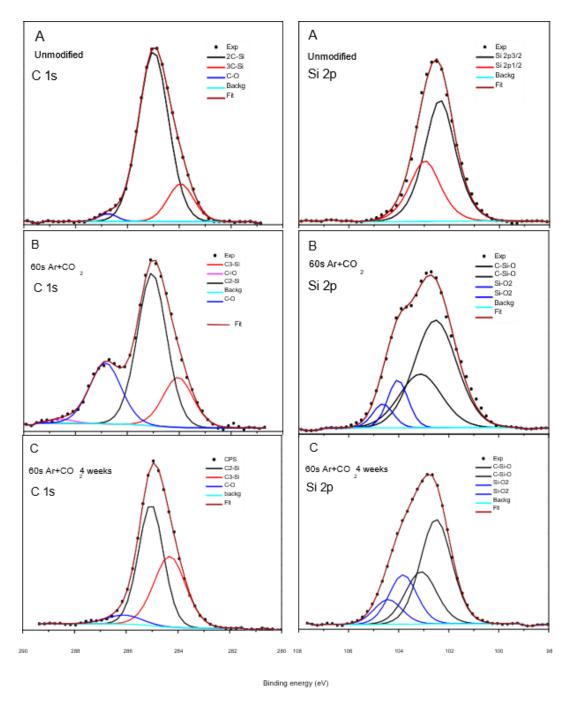


Рисунок 1.13 — Разложение спектров C1s и Si2p до и после модификации в смеси Ar/CO_2 [83]

Таблица 1.10 – Атомная концентрация связей на поверхности каучука, исходя из энергии связи после обработки и после хранения [83]

Вид связи	Концентрация вида связей в образцах, ат. %			
	Исходный	Ar+CO ₂ без	Ar+CO ₂ через 4	
		хранения	недели	
2C-Si-O	82,0	56,0	54,0	
3C-Si-O	16,0	19,0	40,0	
C-O	2,0	24,0	6,0	
C=O	-	1,0	-	
O-Si	98,5	99,0	100,0	
O-C	1,5	1,0	-	
C-Si-O	100,0	82,0	70,5	
Si/OH/O	-	18,0	29,5	

Связь 2C-Si-O в данном случае характерна для цепи исходного полимера, а 3C-Si-O – для концевых групп и ответвлений. Анализируя данные РФЭС, авторы предполагают разрыв связей в полимерной цепи в процессе обработки в НТП, основываясь на увеличении количества 3C-Si-O и значительному уменьшению количества кремния, связанного с двумя атомами углерода. Также в процессе модификации наблюдается увеличение количества полярных углеродных связей, которые деградируют после 4-х недель Точную модифицированного хранения. химическую структуру поверхностного слоя предположить затруднительно, однако точно можно сказать, что он является крайне нестабильным для данного материала. Даже после прекращения воздействия НТП полимерная цепь продолжает несколько разрушаться (снижение 2C-Si-O с 56 до 54 %), а образовавшиеся функциональные группы и новые связи изменяются до наиболее стабильных форм (в том числе SiO_x как наиболее стабильная форма существования Si в данных условиях).

Однако чаще всего для получения кремнийсодержащих покрытий под воздействием НТП используют метод плазмохимического осаждения из газовой фазы [87]. Из большинства кремнийогранических прекурсоров в конечном счёте получается гибридный материал близкий по строению к SiO_x или близкие по строению и свойствам структуры, однако при изменении параметров плазмы можно получать, используя те же вещества, и супергидрофобные покрытия. Так, в работе [90] осаждали покрытия из гексаметилдисилоксана на стекло, используя плазму с частотой 11,5 кГц. В качестве рабочего газа использовали смесь N_2 /Ar с разными соотношениями компонентов. Азот в данном случае выступает в качестве «защитного» газа, так как при обработке в чистом аргоне значительная часть кремния осаждается в виде гидрофильного SiO_x и прочих видов связи Si-O, где кислород не связан с алкильными фрагментами. Методом $P\Phi$ ЭС изучили химическое строение полученных покрытий, спектры высокого разрешения Si2p представлены на рисунке 1.14.

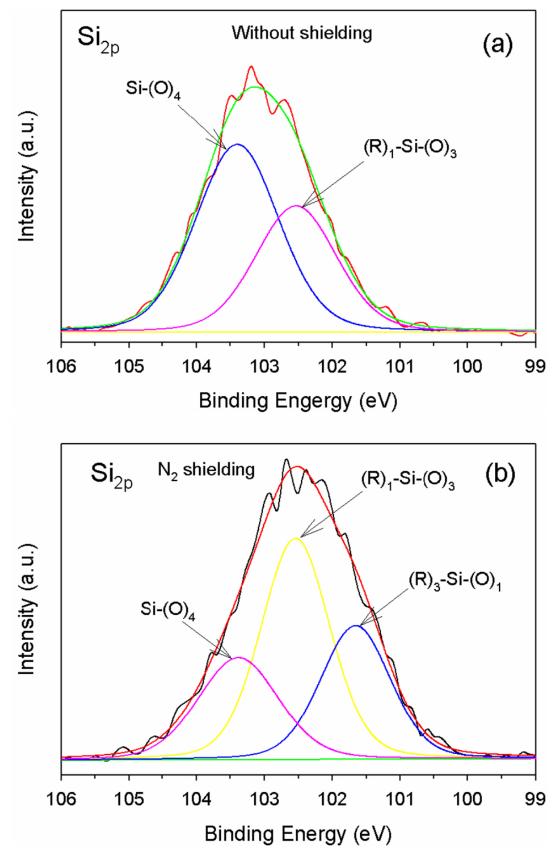


Рисунок 1.14 — Спектры высокого разрешения Si2p для покрытия, осаждённого в отсутствие (а) и в присутствии $N_2(b)$ [90]

Из анализа спектров Si2p видно, что аргон не достаточно экранирует воздействие кислородных радикалов в НТП, и поверхность значительно окисляется. Использование N_2 , в свою очередь, позволяет получать покрытия, состоящие в основном из фрагментов Si-O-(CH₃), что способствует получению покрытия со значением краевого угла смачивания по воде 168°. Это коррелирует со значениями атомных концентраций элементов на поверхности. Так %ат. для C-O-Si в случае чистого аргона и оптимальной смеси его с азотом (соотношение $N_2/A_r > 1.0$, концентрация ГМДСО 0.02%, время осаждения 45 секунд) составили соответственно 11,1-22.2-66,7 и 33-21-36. Это показывает, насколько меньше подвергается кислородному окислению данный прекурсор при осаждении. Данный метод хорош тем, что в одних и тех же условиях лишь регулировкой количества подаваемого азота можно получать покрытия от супергидрофильных до супергидрофобных. Также важно отметить, что супергидрофобные покрытия из ГМДСО уменьшают прозрачность стекла, особенно в ультрафиолетовом диапазоне (300-400 нм), однако остаются достаточно прозрачными в видимом спектре (88% при оптимальных условиях).

Получение SiO_x подробно описано в работе [94], где в качестве прекурсоров использовали тетраметилциклотетрасилоксана (ТМЦТС), диметилдиметоксисилана (ДМДМТС) и триметилсилана (ТМС) в атмосфере O_2 и N_2O . Рассмотрено влияние параметров осаждения на свойства покрытия, изучено химическое строение в зависимости от концентрации компонентов газовой фазы. Рассмотрены следующие параметры:

1. Влияние добавления окислителей (O_2 и N_2O). Добавление окислителей уменьшает содержание углеводородных фрагментов и улучшает качество плёнок. При увеличении концентрации окислителя уменьшаются примеси углерода, а содержание кислорода в плёнке увеличивается. Высококачественные плёнки SiO_2 формируются при высоких концентрациях окислителей (например, >91% для O_2 и >95% для N_2O). Также важно заметить,

что даже с использованием N_2O в качестве окислителя примеси атомов азота в полученных покрытиях минимальны или же вовсе отсутствуют.

- 2. Мощность разряда. Увеличение мощности разряда уменьшает углеводородные и силанольные компоненты в плёнке. С увеличением мощности также возрастает температура подложки, что дополнительно влияет на уменьшение скорости осаждения и улучшение качества плёнки.
- 3. Температура подложки. С увеличением температуры уменьшается скорость осаждения параллельно увеличению качества плёнок. Наблюдаются отрицательные значения активационной активации (Ea), что указывает на то, что процессы адсорбции/десорбции доминируют в механизме осаждения.
- 4. Расположение подложки в реакторе. С увеличением расстояния от зоны разряда скорость осаждения уменьшается, однако качество плёнок (снижение углеводородных примесей) улучшается.
- 5. Обработка плёнок плазмой O_2 после осаждения. После осаждения обработка плазмой O_2 удаляет углеводородные фрагменты, увеличивая плотность и улучшая структуру плёнок. Это также может создавать пористые структуры, полезные для уменьшения диэлектрической проницаемости.
- 6. Исследования газовой фазы разряда. Исследования оптической эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии показали, что добавление окислителей увеличивает степень диссоциации прекурсоров и образование окислительных продуктов (например, H₂O, CO, CO₂).

Согласно [94] механизм образования SiO_x в процессе PECVD состоит из следующих этапов:

- 1. Диссоциация прекурсоров в плазме.
- 2. Адсорбция фрагментов на поверхности.
- 3. Реакции окисления фрагментов, удаление углеводородов.
- 4. Формирование сетки Si-O-Si и десорбция побочных продуктов (H_2O , CO_2).

1.4 Применение плазмы для улучшения свойств полимерных мембран

НТП зарекомендовала себя как эффективный способ полностью изменять химическое строение полимерных материалов за короткое время и как действенный способ получения покрытий на различных подложках. Данный метод в настоящее время применяется и для модификации сепарационных свойств полимерных мембран, В TOM числе газоразделительных [97-111]. Так, в работе [100] показан эффективный метод фторирования поверхности поливинилтриметилсилана $(\Pi BTMC)$ политриметилселилпропина (ПТМСП) в атмосфере SF_6 в НТП. Данный метод по сравнению с прямым фторированием имеет главное преимущество достаточно инертный и безопасный в использовании прекурсор. Процесс модифицирования проводили в ВЧ-разряде с частой 40,56 МГц, мощность разряда составляла до 200 Вт, давление в камере изменялось от 1,33 до 2000 Па. Химические изменения на поверхности исследовали методом РФЭС. Значения атомных концентраций для исходных и модифицированных образцов представлены в таблице 1.11.

Таблица 1.11 – Атомная концентрация элементов на поверхности исходных и фторированных в НТП ПВТМС и ПТМСП [100]

Образец	Концентрация элемента, ат. %			
	F	С	Si	О
Исходный ПТМСП	-	76,2	16,9	6,9
фторированный ПТМСП	48,9	42,5	2,0	1,7
Исходный ПВТМС	-	81,8	16,5	1,7
фторированный ПВТМС	51,9	43,0	2,3	2,8

Как видно из представленных данных, в процессе фторирования в НТП на поверхности происходит сильное нарастание количества атомов фтора, в то время как количество кремния снижается в ~8 раз, а количество углерода в ~2. То есть в отличие от травления ПДМС кислородной плазмой [83] в случае

фторирования с поверхности удаляются в первую очередь атомы кремния, а с углеродом образуются фторсодержащие звенья. Примеры таких звеньев с % количеством содержания их на поверхности изображены на рисунке 1.15.

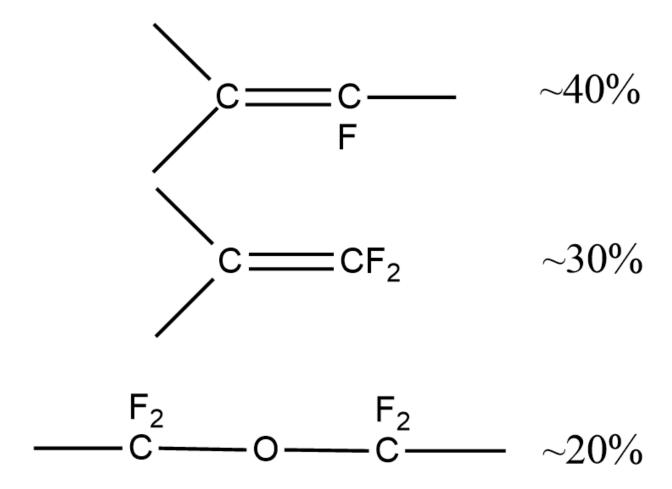


Рисунок 1.15 – Звенья в химической структуре плёнок ПВТМС и ПТМСП после фторирования в НТП [100]

В результате таких радикальных изменений в химической структуре поверхности изменяются и газоразделительные свойства модифицированных плёнок. В частности, растёт селективность по всем исследуемым парам газов с различными в зависимости от газа потерями в проницаемости. Полученные данные для ПТМСП приведены в таблице 1.12.

Таблица 1.12 – Значения селективности мембран из ПТМСП в зависимости от времени обработки [100]

Время обработки, с	Селективность, α			
	O ₂ /N ₂	He/CH ₄	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄
0	1,7	0,6	1,5	3,3
15	3,3	6,4	10,6	16,6
150	3,1	6,1	10,8	16,6
225	3,4	6,6	12,7	17,7
300	3,4	5,2	8,9	14,5
900	3,4	7,6	12,5	17,4
1800	3,4	7,5	11,5	17,0

По паре O_2/N_2 селективность возрастает в 2 раза, но положительный эффект перекрывается более сильным падением проницаемости. В то время как для гелия и водорода проницаемость падает в гораздо меньшей степени (\sim 1,5 раза), а селективность возрастает в 10 раз по паре He/CH_4 и в 8 по паре H_2/CH_4 , что является заметным положительным результатом модификации.

статье [103] описана многоэтапная работа по внедрению металлорганических каркасных структур UiO-66 и NH2-UiO-66 в мембраны со смешанной матрицей (МММ) на основании смеси полиэфилсульфон/ полисульфон/ поливинилпирролидон в соотношении 40/40/20 %масс с последующим модифицированием поверхности получившихся мембран в НТП. Обработку в НТП проводили на установке ЕМІТЕСН К1050Х в атмосфере кислорода при скорости поступления O_2 20 см³/мин, мощность разряда составила 600 Вт, рабочее давление в камере – 50 кПа и время обработки – от 3 до 5 минут. Целью работы было получение высокоэффективной газоразделительный свойств МММ по паре СО₂/СН₄. По итогам экспериментов наилучшие результаты получились для МММ с 20 %масс. NH2-UiO-66, обработанной в данных условиях в НТП в течение 3

минут. Проницаемость и селективность по паре CO₂/CH₄ указанной мембраны составили соответственно 10,96 Баррер и 97,91, что выходит за диаграмму Робсона 1991 года. Также важно заметить, что до обработки в плазме указанная МММ имела проницаемость и селективность по паре CO₂/CH₄ соответственно 8,69 Баррер и 75,56, что показывает высокую эффективность НТП для этой цели.

В то же время в исследовании [105] ДЛЯ модифицирования асимметричных газоразделительных мембран ИЗ полисульфона использован разряд постоянного тока пониженного давления (время обработки 5 минут, мощность 15 Вт), рабочими газами служили СО₂, О₂, воздух и аргон. Проницаемость газов после обработки повысилась, а наилучший результат был достигнут для СО₂ (~60%) при обработке в атмосфере СО₂, однако коэффициент идеальной селективности по парам CO_2/CH_4 и O_2/N_2 относительно исходной мембраны снизился. Также было отмечено, что обработка в плазме влияет на температуру стеклования полисульфона, однако приведённые значения различаются на 1 °C, что является, по сути, погрешностью измерения. Влияние НТП на химическое строение поверхностного слоя полимера также рассмотрено не было. Отсюда вможно сделать вывод, что модифицирование поверхности мембран в НТП не даёт 100% гарантии положительной совокупности результатов.

Статья [108] посвящена исследованию модификации полимерных газоразделительных мембран с использованием плазмы барьерного разряда. Основное внимание уделяется изменению проницаемости и селективности мембран для газов, таких как метан (СН₄) и гелий (Не), при обработке двумя типами разрядов: наносекундным и стримерным барьерным разрядом. Обработку проводили при давлении 1 атм, в атмосфере углекислого газа или смеси аргон/кислород в соотношении 90/10, при анализе распределения энергии плазмы по различным первичным процессам полный энерговклад был фиксирован и составлял 0.05 эВ/молек. Наносекундный барьерный разряд — обеспечивает однородное распределение плазмы и эффективно

предотвращает образование стримеров за счёт малой длительности импульсов (10–30 наносекунд). Стримерный барьерный разряд – используется для более длительной обработки, но менее однороден, время импульсов составляет до нескольких микросекунд. Авторы полагают, что основным активным агентом является атомарный кислород, который взаимодействует с поверхностью мембраны, изменяя её свойства, а генерация атомарного кислорода происходит за счёт диссоциации молекул О2 или СО2 в плазме. После модифицирования поверхности мембраны в НТП селективность по паре СН4/Не достигает значений свыше 100 (рост составил более чем на порядок). Наилучшие результаты были достигнуты при использовании однородного наносекундного барьерного разряда. По сведениям авторов снижение проницаемости связано с формированием наноразмерных микровкраплений диоксида кремния (SiO2) на поверхности мембран. Эти вкрапления затрудняют диффузию крупных молекул (например, СН4), но слабо влияют на маленькие молекулы (например, Не).

За последние десятилетия не угасал интерес к получению в плазме газоразделительных мембран за счёт плазмохимического нанесения на поверхность мембраны прекурсоров для получения функциональных слоёв, как правило, кремнийорганических [99]. Так, в работе [109] исследовали возможность создания газоразделительных мембран с использованием метода РЕСVD на основе ГМДСО в высокочастотном разряде с ёмкостным зажиганием. В качестве подложек использовали ультрафильтрационную мембрану из ацетата целлюлозы и микрофильтрационную мембрану из полиамида. Оптимальная толщина покрытия на основе ГМДСО составила 500 нм, а его химическая структура была близка к SiO_x. Морфология поверхности после нанесения покрытия в значительной степени зависела от исходной структуры мембраны. Полиамидная мембрана имела более гладкую поверхность, а её поры были закрыты полусферическими образованиями. Газопроницаемость полученных мембран была достаточно высокой, а

максимальная селективность (ГМДСО на полиамиде при давлении 10 Па и мощности 60 Вт) достигала 3,8 для пары He/N_2 .

В статье [110] описан способ получения селективного покрытия на основе кремнезёма путём плазмохимического осаждения ГДМСО на поверхность в присутствии аргона. Мембраны создавались методом химического осаждения из газовой фазы в плазменной струе, активируемого диэлектрическим барьерным разрядом при атмосферном давлении. Плазменная струя обрабатывала площадь подложки размером 30×30 мм в сетчатом узоре с шагом 1 мм и скоростью 5 мм/с, обеспечивая равномерное покрытие. Покрытие получали в несколько циклов: для одного цикла толщина слоя составляла примерно 25–30 нм. После четырех циклов достигалась толщина 100 нм, достаточная для обеспечения молекулярного ситового Каждый последующий слой дефекты разделения газов. заполняет предыдущего, от чего повышается качество покрытия. Анализ толщины показал линейную зависимость от числа циклов осаждения. Химическую структуру полученных слоёв изучали методом ИК-Фурье спектроскопии, что подходит в данном случае, так как нанесённый слой получается достаточно толстым для исследования. По мере роста числа циклов осаждения проницаемость газов снижалась более чем на 2 порядка, что объясняется формированием более плотного селективного слоя. В то время как селективность по парам H_2/N_2 и H_2/SF_6 возрастает соответственно с 2,9 до 9,5 и с 4,5 до 184. Хоть пара газов H₂/SF₆ не самая востребованная, но эффект изменения показателя селективности в 40 раз довольно интересен.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Объекты исследования

Объектом исследования являются плёнки из поливинилтриметилсилана (ПВТМС).

Поливинилтриметилсилан (ПВТМС) — стеклообразный полимер (T_{ct} =155 C^{o}), используется как базовый полимер для асимметричных полимерных мембран, которые находят применение в процессах первапорации, мембранной дистилляции, газоразделения и т.д. Поверхность полимера является гидрофобной. Структурная формула представлена на рисунке 2.1.

$$\begin{bmatrix} -CH_2 - CH - \\ CH_3 - Si - CH_3 \\ CH_3 \end{bmatrix}_n$$

Рисунок 2.1 – Структурная формула ПВТМС

Для проведения модификации использовались гомогенные плёнки ПВТМС, которые изготавливали методом полива на подложку 5%-го раствора полимера в толуоле, после чего образцы подвергались вакуумированию до достижения постоянного веса. Толщина плёнок составляла 60-70 мкм.

2.2. Модифицирование поверхности плёнок поливинилтриметилсилана в низкотемпературной плазме

Обработку плёнок в разряде постоянного тока проводили на лабораторной установке, схематически изображённой на рисунке 2.2. Исходный образец пленки (4) размещается на аноде (3) или катоде (2) в зависимости от режима обработки, затем закрывается колпак реакционной

камеры, и происходит вакуумирование до давления от 5 до 25 Па. Размер образца плёнки ПВТМС (4) составляет 5х5 см. На электроды подается напряжение, контроль величины тока происходит при помощи миллиамперметра. Сила тока I=50 мА. Расстоянием между электродами составило 4 см. Рабочим газом служил фильтрованный атмосферный воздух. Время обработки составило от 5 до 60 секунд, время измеряется секундомером. После завершения процесса обработки в камера откачивается до давления в начале процесса модификации, после чего в камеру происходит напуск атмосферного воздуха.

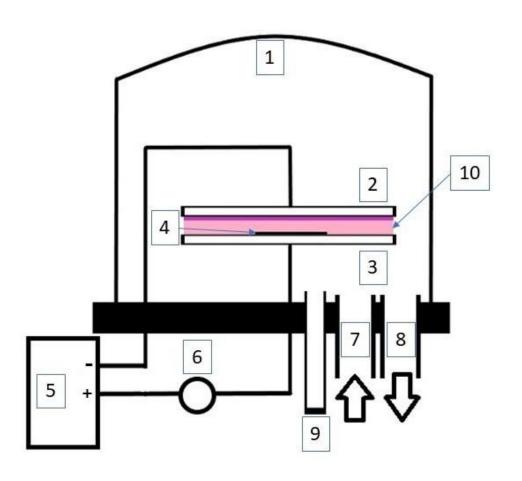


Рисунок 2.2 – Установка для модификации пленок в плазме постоянного тока: 1 – реакционная камера, 2 – катод, 3 – анод, 4 – образец, 5 – источник тока, 6 – миллиамперметр, 7 –напуск газа, 8 – вакуум, 9 – система контроля давления

Также для оценки применимости для улучшения газоразделительных свойств разряда переменного тока плёнки ПВТМС модифицировали в разряде с частотой 40 кГц в атмосфере воздуха в коммерческой установке АТТО LF НА. Мощность разряда составила 130 Вт, время обработки от 15 до 60 секунд. Давление в камере составляло 80 и 110 Па. Установка изображена на рисунке 2.3.



Рисунок 2.3 – Установка ATTO LF НА для модифицирования в разряде переменного тока частотой 40 кГц

2.3. Гониометрическим метод измерения краевого угла смачивания

Для определения гидрофильного или гидрофобного характера поверхности использовали гониометрический методом (точность $\pm 1^{\circ}$) определения краевого угла смачивания (θ). капли, помещенной на поверхность исследуемой пленки. Тестовые жидкости — полярная (бидистиллят) и неполярная жидкости (глицерин). Измерения проводили с помощью прибора EasyDropDSA100 и программного обеспечения Drop Shape Analysis V.1.90.0.14.

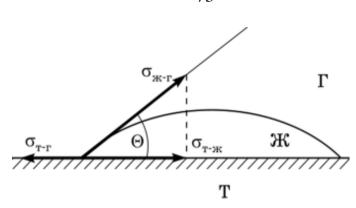


Рисунок 2.4 – Схема измерения краевого угла смачивания

На стеклянном гладком предметном столике размещается полимерная пленка, после чего шприцом-дозатором наносим каплю воды на исследуемую поверхность.

Каплю помещали на поверхность изучаемой плёнки. Измерения проводили в трех точках образца, за результат принимали среднее арифметическое значение для минимизации возможности ошибки при измерении.

На основании экспериментально полученных значений θ по уравнению Дюпре-Юнга согласно методике [65] был разработан алгоритм расчета и рассчитаны величины работы адгезии - Wa, полной поверхностной энергии – γ , полярного γ_p и дисперсионного γ_d компонентов поверхностной энергии. Расчёты проводили, исходя из следующих уравнений:

$$W_{A} = \gamma_{K\Gamma} (1 + \cos \theta) \tag{2.1}$$

$$\gamma_{\text{TT}} = \gamma^{\text{d}}_{\text{TT}} + \gamma^{\text{p}}_{\text{TT}} \tag{2.2}$$

$$\gamma_{\text{TT}} - \gamma_{\text{TM}} = \gamma_{\text{MT}} \cos \theta \tag{2.3}$$

$$\frac{W_A}{2} = \sqrt{\gamma_{me}^d - \gamma_{me}^d} + \sqrt{\gamma_{me}^p - \gamma_{me}^p}$$
 (2.4)

Значение дисперсионного компонента было рассчитан по формуле:

$$\gamma_{me}^{d} = \frac{\begin{vmatrix} \left(\frac{W_{A}}{2}\right)_{1} & \sqrt{\left(\gamma_{me}^{P}\right)_{1}} \\ \left(\frac{W_{A}}{2}\right)_{2} & \sqrt{\left(\gamma_{me}^{P}\right)_{2}} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \sqrt{\left(\gamma_{me}^{d}\right)_{1}} & \sqrt{\left(\gamma_{me}^{P}\right)_{1}} \\ \sqrt{\left(\gamma_{me}^{d}\right)_{2}} & \sqrt{\left(\gamma_{me}^{P}\right)_{2}} \end{vmatrix}^{2}}$$

$$(2.5)$$

Полярный компонент рассчитывался по формуле:

$$\gamma_{me}^{p} = \frac{\sqrt{\left(\gamma_{Mee}^{d}\right)_{1}} \quad \left(\frac{W_{A}}{2}\right)_{1}}{\sqrt{\left(\gamma_{Mee}^{d}\right)_{2}} \quad \left(\frac{W_{A}}{2}\right)_{2}} \left[\frac{W_{A}}{2}\right]_{2}}{\sqrt{\left(\gamma_{Mee}^{d}\right)_{1}} \quad \sqrt{\left(\gamma_{Mee}^{p}\right)_{1}}} \left[\frac{2}{\sqrt{\left(\gamma_{Mee}^{d}\right)_{2}} \quad \sqrt{\left(\gamma_{Mee}^{p}\right)_{2}}}\right]^{2}}$$
(2.6)

Физико-химические характеристики рабочих жидкостей, используемых для расчётов поверхностной энергии, приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Физико-химические характеристики рабочих жидкостей [112]

Defeared and and	Поверхностная энергия. мДж/м ²						
Рабочая жидкость	$\gamma_{\mathrm{жr}}$	ү d үжг	$\gamma_{ m жr}^{}$ р				
Вода	72.8	21.8	51.0				
Глицерин	63.4	37.0	26.4				

2.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия для исследования химического строения поверхности пленок поливинилтриметилсилана

Исследование химического состава поверхности исходного модифицированного в плазме образцов ПВТМС проводили методом (РФЭС). РФЭС рентгенофотоэлектронной спектроскопии Спектры регистрировали с помощью рентгеновского фото-электронного спектрометра PHI5500VersaProbeII с монохроматическим излучением AlK α (h ν = 1486.6 эВ) мощностью 50 Вт, нейтрализация зарядов – двойная (с помощью электронной и ионной пушки), диаметр области анализа – 200 мкм. Атомные концентрации определяли по обзорным спектрам методом факторов относительной элементной чувствительности, а энергии связи спектров C1s, Si2p и O1s — по спектрам высокого разрешения, снятым при энергии пропускания анализатора 11.75 эВ/23.5 эВ и плотности сбора данных 0.1 эВ/0.2 эВ/шаг. Аппроксимация спектров выполнялась с помощью нелинейного метода наименьших квадратов с использованием функции Гаусса—Лоренца, калибровку шкалы энергии связи (E), проводили по Au4f –83.96 эВ и Cu2p3 — 932.63 эВ. Шкалу энергий связи корректировали по E пика спектра C1s. Погрешность определения энергий связи составляла ± 0.2 эВ.

2.5 Метод определения толщины модифицированного слоя плёнок поливинилтриметилсилана

Плёнки ПВТМС толщиной 1-2 мкм. методом спин-коатинга получали на поверхности гладкой и ровной кремниевой подлодки, содержащей углерод и серебро, на приборе «Laurell ws 650mz-8npp/ud3». Плёнки отливали из 5% раствора ПВТМС в толуоле при следующих режимах:

- 1. Скорость вращения = 150 об/мин в течение 1,5 минут,
- 2. Скорость вращения = 500 об/мин в течение 1,5 минут,
- 3. Скорость вращения = 1500 об/мин в течение 0,5 минут.

После чего полученную плёнку сушили при температуре 80°С в течение 15 минут. Далее образец модифицировали в разряде постоянного тока на аноде (давление 15 Па, ток 50 мА, время 30 сек.).

Для регистрации спектров РФЭС функционального слоя ПВТМС и анализа профиля глубины использовалась система PHI5500 VersaProbeII XPS (ULVAC-PHI. INC), оснащенная источником Ar_{n+} кластерной пушки (GCIB). Исследование РФЭС проводилось монохроматическим излучением $AlK\alpha$ мощностью 25 Вт и диаметром пучка 100 мкм. Атомные концентрации элементов на поверхности (ат. %) оценивались по результатам обзорных сканирований с помощью коэффициентов относительной чувствительности, скорректированных функцией пропускания.

Профиль глубины обработки был проанализирован с использованием пучка кластеров Ar_{2500+} с энергией 10 кэВ (средний размер кластера 2500, E/n = 4 эВ) с нормальным углом падения. Площадь квадрата растра составляла 2 мм², плотность тока - 1,3х10⁻⁶ A/cм². Для компенсации заряда использовался двухлучевой прожектор.

Скорость травления GCIB оценивалась путем измерения глубины кратеров травления с помощью профилографа поверхности на базе Alpha-Step IQ stylus.

2.6 Атомно-силовая микроскопия для исследования поверхности пленок

Морфологию поверхности образцов плёнок изучали с помощью атомносилового микроскопа «Solver HV» (НТ-МДТ, Россия) в атмосфере воздуха при нормальных условиях с использованием стандартных кантилеверов марки НА-NC (НТ-МДТ, Россия) с радиусом закругления острия иглы $10\,$ нм. Измерения проводили в полуконтактном режиме с построением топографии и фазового контраста поверхности. Величины средней (R_a) и среднеквадратичной шероховатости (R_{ms}) определяли с использованием программного обеспечения NOVA версии 1.1.0.1851 (НТ-МДТ, Россия).

2.7 Сканирующая электронная микроскопия для исследования поверхности пленок

Для изучения морфологии поверхности пленок ПВТМС использовали также метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40, оснащенного дрейфовым детектором XFlash 1106. Для обеспечения схода заряда на поверхность образца напыляли тонкую проводящую пленку золота. Камеру микроскопа вакуумировали до рабочего давления 6×10⁻⁴ Па и измерения производили в режиме высокого разрешения при ускоряющем напряжении 20 кВ, минимальном токе зонда 15–50 мА и минимальном рабочем расстоянии 5-

15 мм. Поперечные срезы мембран ПВТМС были получены с помощью ручного ротационного микротома НМТ-2260.

2.8 Исследование газоразделительных характеристик плёнок поливинилтриметилсилана

Определение проницаемости CO_2 , CH_4 , N_2 и He (с чистотой 99.9 % об.), а также смесей O_2/N_2 (20/80 % об.) и CO_2/CH_4 (90/10 % об.) проводили дифференциальным методом определения проницаемости с газохроматографическим окончанием при перепаде парциального давления исследуемого газа на мембране около 1 атм., температуре 22-23 °C. В качестве газа-носителя использовали Ar и He. Подробное описание установка и методики измерений представлено в работе [113].

Коэффициент проницаемости газа P через мембрану рассчитывали по уравнению:

$$P_{i} = \frac{v \, c_{i}'}{Ap \, (c_{i} - c_{i}')} \tag{2.7}$$

где V — поток газа-носителя с пермеатом, выходящий из ячейки, $cm^3(h.y.)/c$; A — площадь мембраны, cm^2 ; p — атмосферное давление, cm рт. ct.; ct — концентрация компонента в потоке питания, o6.%; ct — концентрация компонента в потоке газа-носителя, o6.%.

Идеальная селективность проницаемости газов определяется как:

$$\alpha_{ij}^{MJ} = \frac{P_i}{P_j} \tag{2.8}$$

где P_i и P_j – коэффициенты проницаемости компонентов і и j, соответственно.

Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Изменение физико-химических свойств поверхности поливинилтриметилсилана

В результате модифицирования в разряде постоянного тока в атмосфере фильтрованного воздуха поверхность плёнок ПВТМС заметно гидрофилизируется [114]. Самым простым способом оценки степени модификации поверхности является измерение краевого угла смачивания по воде ($\theta_{\rm B}$). Так, на рисунке 3.1 представлена зависимость $\theta_{\rm B}$ от времени обработки в разряде постоянного тока на катоде и на аноде.

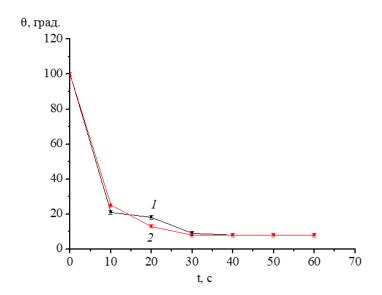


Рисунок 3.1 — Зависимость краевого угла смачивания по воде ($\theta_{\rm B}$) от времени обработки (t) образца ПВТМС после обработки в разряде постоянного тока при I=50 мA, p=15 Па, t=30 с на аноде (1) и на катоде (2)

Как видно из данной зависимости, процесс модификации с точки зрения гидрофильности поверхности протекает для катода и анода с примерно одинаковой скоростью. После 30 секунд воздействия НТП значения $\theta_{\rm B}$ выходят на постоянный уровень (плато) и с дальнейшим увеличением времени модификации практически не меняются.

Известный факт, что приобретённое под действием НТП свойство гидрофильности на поверхности полимерных материалов со временем ухудшается, поэтому также было изучено изменение $\theta_{\rm B}$ модифицированных образцов ПВТМС от времени хранения на воздухе. Результаты изображены в виде графика на рисунке 3.2

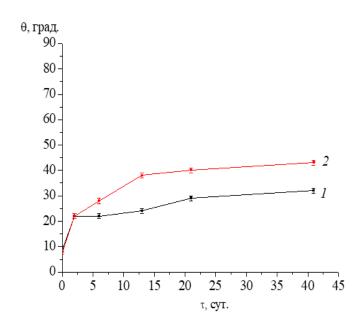


Рисунок 3.2 — Зависимость краевого угла смачивания по воде ($\theta_{\rm B}$) от времени хранения (τ) образца ПВТМС после обработки в разряде постоянного тока при I=50 мA, p=15 Па, t=30 с на аноде (1) и на катоде (2)

Как видно из данной зависимости, при обработке плёнок ПВТМС на аноде эффект модификации сохраняется в большей степени, чем в идентичных условиях на катоде. Это связано с разным составом активных частиц НТП, взаимодействующих с поверхностью полимера в зависимости от положения образца относительно электродов в разряде. Наиболее наглядно изменение гидрофильности можно оценить по фотографиям капель воды на поверхности модифицированной и исходной плёнок ПВТМС, изображённых на рисунках 3.3 и 3.4.

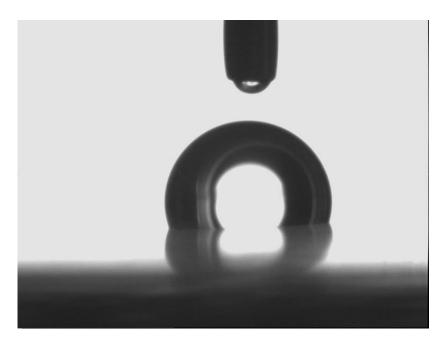


Рисунок 3.3 – фотография капли воды исходном ПВТМС ($\theta_{\text{\tiny B}} = 100^{\circ}$)

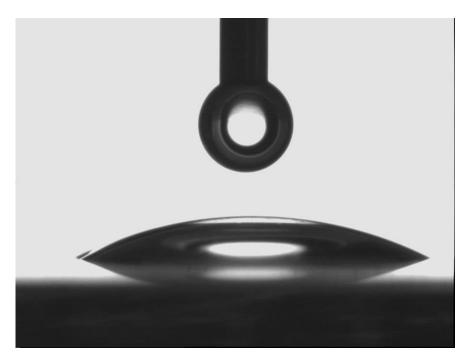


Рисунок 3.4 — фотография капли воды на модифицированном ПВТМС ($\theta_{\text{в}}$ = 15°)

Варьируемым параметром обработки в разряде постоянного тока также являлось и давление в рабочей камере. Поэтому плёнки ПВТМС были обработаны на аноде в течение 20 с при I=50 мА при давлении от 5 до 25 Па. Зависимости $\theta_{\rm B}$ от давления представлены на рисунке 3.5.

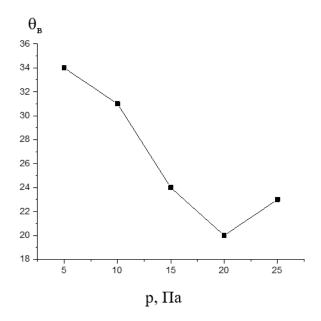


Рисунок 3.5 — Зависимость краевого угла смачивания по воде ($\theta_{\rm B}$) от давления в камере при обработке образца ПВТМС в разряде постоянного тока при I=50 мA, t=20 с. на аноде

Из представленного графика видно, что наилучшие результаты по смачиваемости поверхности получаются при p=20 Па, однако оптимальным было выбрано именно 15 Па из-за наилучших результатов по газоразделению. То есть наилучшая смачиваемость не всегда коррелирует с наилучшими функциональными характеристиками.

Для указанных плёнок, модифицированных при различных давлениях рабочего газа, также были получены зависимости от времени хранения на воздухе, представленные на рисунке 3.6

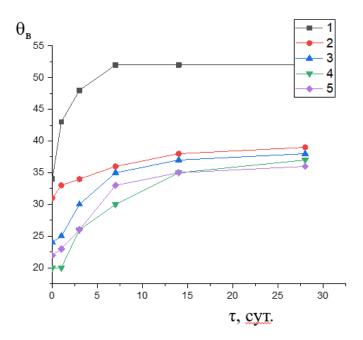


Рисунок 3.6 — Зависимость краевого угла смачивания по воде ($\theta_{\rm B}$) от времени хранения (τ) образца ПВТМС после обработки на аноде в разряде постоянного тока при I=50 мA, t=20 с и давлении P, равном 5 Па (1), 10 Па (2), 15 Па (3), 20 Па (4) и 25 Па (5)

На рисунке 3.6 наглядно показано, что при изученных условиях плёнки ведут себя примерно одинаково. Однако наихудшие результаты и по смачиванию, и по хранению были получены для p=5 Па, это объясняется особенностями лабораторной установки, которая не может справиться с резко возрастающим давлением из-за продуктов травления, приводящим к не менее резкому повышению мощности разряда и порче плёнки. Но тем не менее, стоит заметить, что все перечисленные образцы (даже испорченный) хранятся с выходом угла смачивания на постоянных уровень, который значительно ниже исходного.

На основании измерений краевого угла смачивания по двум жидкостям с разной полярностью (полярная и неполярная), а именно воде ($\theta_{\rm B}$) и глицерину ($\theta_{\rm гл}$) были рассчитаны значения поверхностной энергии γ и её компонентов. Рассчитанные значения представлены в таблице 3.1

Таблица 3.1 – Поверхностные свойства пленок ПВТМС, модифицированных в разряде постоянного тока на аноде и катоде (I=50 мA, p=20 Па, t=30 с) после обработки и хранения

Образец	Хранение,	θ, град.		W_a , мДж/м 2		γ, мДж/м ²		
	сут	$\theta_{\scriptscriptstyle \mathrm{B}}$	$\theta_{r\pi}$	$W_{\scriptscriptstyle B}$	$W_{\scriptscriptstyle \Gamma \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! $	γ	γ^{p}	$\gamma^{ m d}$
Исходный	_	100	84	60.2	70.0	25.2	1.0	24.2
Ognoform	_	8	7	144.9	126.3	72.6	56.2	16.4
Обработка	7	22	20	140.3	123.0	67.9	51.6	16.3
на аноде	40	32	28	134.5	119.4	62.2	45.0	17.2
Oppoporate	_	8	8	144.9	126.2	72.6	56.4	16.2
Обработка	7	28	25	137.1	120.9	64.6	48.0	16.6
на катоде	40	43	37	126.0	114.0	54.3	36.3	18.3

Как видно из рассчитанных данных, обработка в разряде постоянного тока приводит к возрастанию поверхностной энергии плёнок в \sim 3 раза за счёт увеличения значения полярной компоненты (45-50 раз). При хранении модифицированных образцов на воздухе общая величина γ снижается вместе с полярной компонентой, но остаётся на значениях выше исходных более чем в 2 раза. Образцы, обработанные на аноде, хранятся лучше обработанных на катоде, что коррелирует с изменениями $\theta_{\rm B}$ со временем хранения.

С точки зрения практического использования полученных результатов, поскольку промышленные установки, как правило, работают на переменном токе, был проведен комплекс исследований по модифицировании пленок ПВТМС в разряде 40 кГц на установке АТТО LF НА. Полученные зависимости угла смачивания от времени обработки на аноде при давлении 80 и 110 Па приведены на рисунке 3.7. Из представленных графиков видно, что в рабочих условиях процесс гидрофилизации происходит медленнее, чем в разряде постоянного тока, однако через 45 секунд достигаются аналогичные значения $\theta_{\rm B}$ (рисунок 3.8).

Исследование хранения на воздухе модифицированных на промышленной установке пленок показало хорошую сохранность приобретенных свойств у пленок, модифицированных на аноде при давлении

110 Па и времени обработки 30 и 45 секунд (рисунок 3.9).

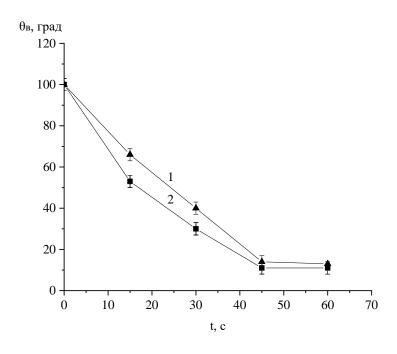


Рисунок 3.7 — Зависимость краевого угла смачивания по воде ($\theta_{\rm B}$) для пленки ПВТМС от времени обработки (t) в разряде 40 кГц при (1) 110 и (2) 80 Па

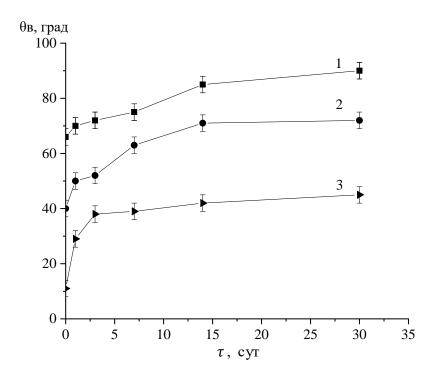


Рисунок 3.8 — Зависимость краевого угла смачивания по воде ($\theta_{\rm B}$) для пленки ПВТМС от времени хранения (τ) при давлении 110 Па и при разных временах обработки: (1)15 с., (2)30 с., (3)45 с., и давлении 110 Па

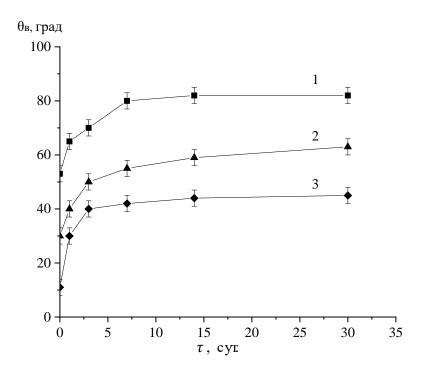


Рисунок 3.9 — Зависимость краевого угла смачивания по воде ($\theta_{\rm B}$) для пленки ПВТМС от времени хранения (τ) при разных временах обработки и давлении (1)15 с., (2)30 с., (3)45 с., и давлении 80 Па

Как и при обработке в разряде постоянного тока, плёнки теряют эффект модификации. В данных условиях «старение» происходит более стремительно, чем в случае обработки в разряде постоянного тока, однако значения $\theta_{\rm B}$ после хранения для времени модифицирования 30 и 45 секунд остаются в пределах гидрофильностти, то есть ниже 60°. На постоянный уровень (плато) значения $\theta_{\rm B}$ выходят через 15 суток хранения. Для плёнок, модифицированных в разряде частотой 40 кГц, также были рассчитаны значения работы адгезии, поверхностной энергии γ и её компонентов (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Поверхностные свойства пленок ПВТМС, модифицированных в разряде $40 \text{ к}\Gamma\text{ц}$ (P=130 Bt, p=80, 110 Па, t=30 с)

Образец	Хранение,	θ, град.		\mathbf{W}_{a} , мДж/м 2		ү, мДж/м		\mathbf{M}^2
	сут	$\theta_{\scriptscriptstyle B}$	$\theta_{\scriptscriptstyle \Gamma\! J\! J}$	$W_{\scriptscriptstyle B}$	$W_{\scriptscriptstyle \Gamma \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! \! $	γ	γ^{p}	$\gamma^{ m d}$
Исходный	_	100	84	60,2	70,0	25,2	1,0	21,2
Плазма (130 Вт,	_	15	29	143,1	121,3	74,4	65,9	8,5
40 кГц, 45 с., 110	14	24	33	139,3	116,6	69,7	60,8	8,9
Па)	30	42	45	126,9	105,8	56,6	47,0	9,6
Плазма (130 Вт,	_	12	20	144,0	123,0	74,2	64,3	9,9
40 кГц, 45 с., 80	14	30	41	135,9	111,3	64,8	53,7	11,1
Па)	30	41	42	127,7	106,6	56,7	45,0	11,7

Из данных, приведённых в таблице видно, что после модификации в разряде 40 кГц в заданных условиях у возрастает до значений, представленных для разряда постоянного тока, а «старение» выходит на уровень обработанных на катоде плёнок. Наиболее наглядно это сравнение отображено на рисунке 3.10.

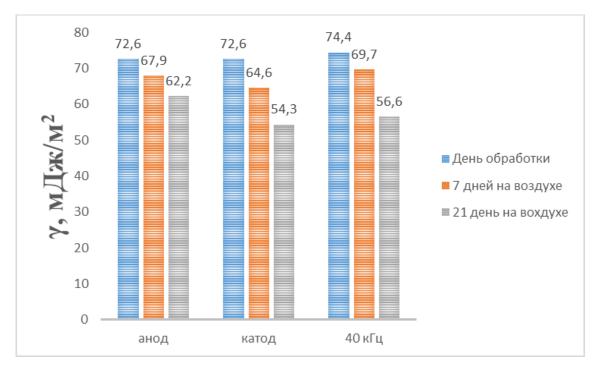


Рисунок 3.10 — Значения поверхностной энергии для исходной пленки и плёнок, обработанных в разряде постоянного тока на катоде и аноде и в разряде частотой 40 кГц

3.2 Изменение химического строения поверхности плёнок поливинилтриметилсилана после низкотемпературной плазмы

Химическое строение поверхности плёнок ПВТМС под воздействием НТП претерпевает значительные изменения, для регистрации которых была использована РФЭС [114-119]. На основании обзорных спектров рассчитали атомную концентрацию элементов на поверхности ДЛЯ плёнок, модифицированных на катоде и аноде. Данные ДЛЯ исходного модифицированных образцов приведены в таблице 3.3. Визуально данные спектры мало информативны, но в качестве примера приведены на рисунке 3.11 для исходной плёнки и обработанной на аноде и катоде.

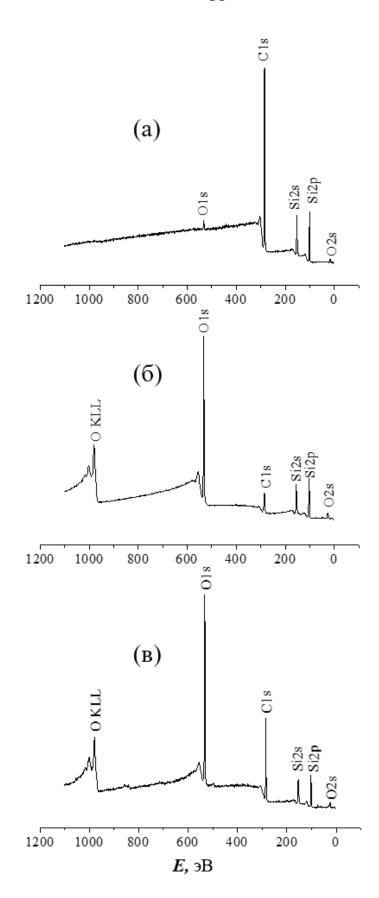


Рисунок 3.11 – Обзорные спектры РФЭС для исходной (a) и обработанных в плазме на аноде (б) и катоде (в) плёнок ПВТМС

Таблица 3.3 – Атомные концентрации элементов на поверхности плёнок ПВТМС до и после воздействия постоянного тока

Образец	1	Атомно	١.	Атомное			
	С	О	Si	N	Al	Na	соотношение С/Si
Исходный	83,0	1,7	15,3	-	-	ı	5,4
Обработка на аноде в течение 10 с	41,0	44,2	14,6	0,1	0,1	ı	2,8
Обработка на аноде в течение 30 с	30,2	48,9	19,7	0,4	0,3	ı	1,5
Обработка на аноде в течение 60 с	23,3	52,3	21,9	0,9	0,6	ı	1,1
Обработка на катоде в течение 10 с	38,8	39,9	17,3	1,0	1,0	1,0	2,2
Обработка на катоде в течение 30 с	40,2	40,2	15,8	2,0	2,1	2,0	2,5
Обработка на катоде в течение 60 с	22,2	49,7	18,6	0,8	3,6	0,8	1,2

Из данных, приведенных на рисунке 3.11 видно значительное снижение интенсивности пика C1s после 30 секунд обработки образцов как на аноде, так и на катоде.

Исходя из представленных данных, понятно, что в процессе модифицирования поверхности ПВТМС в данных условиях наблюдается сильный прирост атомов кислорода на поверхности, в то время как количество углерода значительно снижается, что объясняется его удалением с поверхности вместе с продуктами травления. На аноде в идентичных условиях процесс химических изменений на поверхности более интенсивен, чем на катоде. Также присутствуют примеси в виде атомов A1 с поверхности электродов, атомов N из воздуха и Na из-за травления стеклянных стенок камеры. Более детальную информацию об изменениях в химической структуре поверхности несут в себе спектры высокого разрешения C1s и Si2p, представленные на рисунках 3.12-3.14.

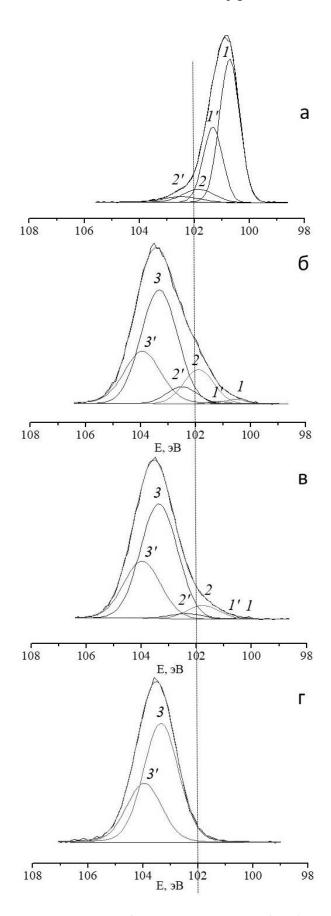


Рисунок 3.12 — Спектры Si2p исходной и обработанных на аноде плёнок ПВТМС (исходная (а), 10 с (б), 30 с (в), 60 с (г))

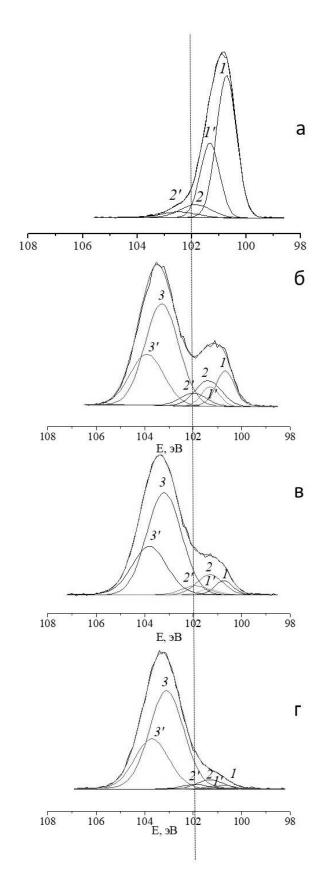


Рисунок 3.13 — Спектры Si2p исходной и обработанных на катоде плёнок ПВТМС (исходная (а), 10 c (б), 30 c (в), 60 c (г))

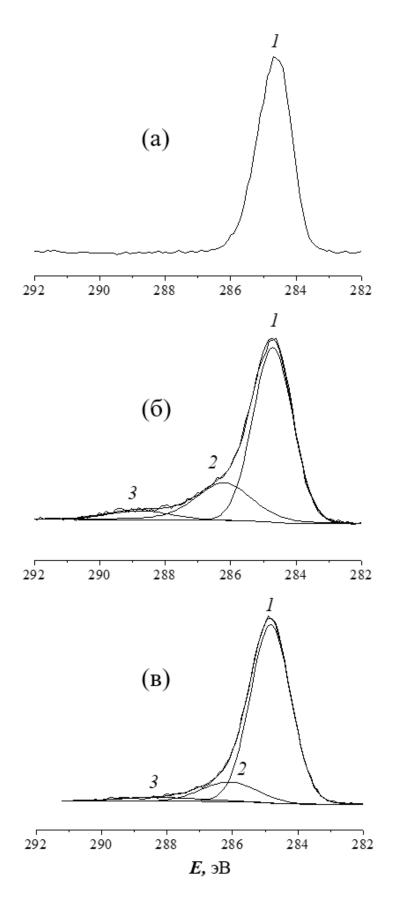


Рисунок 3.14 – Спектры C1s исходной (а) и обработанных на аноде (б) и катоде (в) в течение 30 с плёнок ПВТМС.

На спектрах Si2p цифрой 1 обозначен пик, соответствующий кремнию в исходной структуре ПВТМС, цифрой 2 – пик со структурой с общей формулой SiC_xO_y (x=1-3, y=1-3), цифре 3 же соответствует кремний, полностью связанный с кислородом с образованием SiO_x. При обработке на аноде видно, что пик смещается в сторону более высоких энергий и уже в первые 10 секунд кремний в исходном состоянии исчезает с поверхности, а спустя 60 секунд полностью переходит в структуру SiO_x. На катоде процесс протекает несколько медленнее, но тенденция сохраняется. Так, спектры для анода (30 с) и катода (60 с) практически идентичны. Наиболее наглядно сравнение модифицирования на катоде и аноде отображает диаграмма на рисунке 3.15.

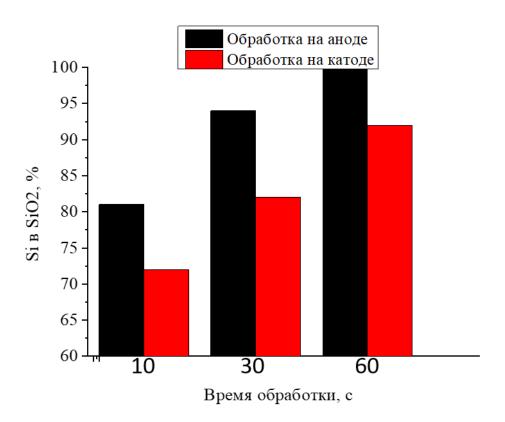


Рисунок 3.15 — диаграмма образования SiO_x при модификации пленок ПВТМС в НТП на аноде и катоде

В структуре SiC_xO_y проблематично разделить фрагменты $SiCO_3$, SiC_2O_2 и SiC_3O по причине одинаковой энергии связи, однако можно предположить,

что на ранних этапах превалирует количество фрагментов SiC_3O , а ближе к образованию SiO_x – уже $SiCO_3$.

Спектр С1s менее информативен, так как уже в первые секунды травления значительная его часть, связанная с кремнием, замещается кислородом. В спектре С1s после модифицирования можно выделить 3 пика: 1, отвечающий связи С–С; 2, отвечающий связи С-О; и 3 малой интенсивности, отвечающий связи С=О. То есть можно сделать вывод, что весь оставшийся на поверхности после 60 секунд обработки на аноде углерод представлен в виде кислородсодержащих функциональных групп, связанных с кремнием через кислород же.

Численные значения параметров аппроксимации спектров высокого разрешения для плёнок, модифицированных на аноде и катоде приведены в таблицах 3.4 и 3.5.

Таблица 3.4 – Параметры аппроксимации спектров высокого разрешения пленок ПВТМС, обработанных на аноде

Образец	Параметры		C1s			O1s		
		1	2	3	1	2	3	
Анод, 10 с	Есв, эВ	284,8	286,4	288,6	100,7	101,9	103,3	533,0
	ПШПВ, эВ	1,44	2,0	2,5	0,88	0,93	1,62	1,85
	%	80	14	6	1,1	17,4	80,5	100
Анод, 30 с	Есв, эВ	284,8	286,3	289,2	100,7	101,9	103,35	533,0
	ПШПВ, эВ	1,44	2,0	2,5	0,88	0,93	1,60	1,80
	%	80	17	3	1,0	4,7	94,2	100
Анод, 60 с	Есв, эВ	284,8	286,2	-	-	-	103,35	533,0
	ПШПВ, эВ	1,42	2,0	_	- 1	-	1,5	1,75
	%	78	22	_	- 1		100	100

Таблица 3.1. Параметры аппроксимации спектров высокого разрешения пленок ПВТМС, обработанных на катоде

Образец	Параметры		C1s			O1s		
		1	2	3	1	2	3	
Катод, 10 с	Есв, эВ	284,8	286,3	289	100,7	101,4	103,3	532,9
	ПШПВ, эВ	1,4	2,0	2,5	0,9	1,3	1,7	1,97
	%	77	17	6	14	14	72	100
Катод, 30 с	Есв, эВ	284,8	286,2	288,6	100,7	101,3	103,2	532,8
	ПШПВ, эВ	1,4	2,0	2,5	0,9	1,3	1,7	2,0
	%	85	12	3	6	12	82	100
Катод, 60 с	Есв, эВ	284,8	286,1	-	100,7	101,3	103,1	532,6
	ПШПВ, эВ	1,4	2,0		0,9	1,3	1,7	2,0
	%	80	20	_	2	6	92	100

Аналогично с разрядом постоянного тока были исследованы и химические изменения модифицированном слое ПВТМС после воздействия разряда частотой 40 кГц. На рисунке 3.16 изображены обзорные спектры для плёнок, обработанных при давлении 110 Па. По ним рассчитаны атомные концентрации на поверхности плёнок, отображённые в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Атомные концентрации элементов на поверхности плёнок ПВТМС в разряде с частотой 40 кГц

	Атомно	Атомное содержание, %ат.						
Образец	С	О	Si	соотношение C/Si				
Исходный	83,0	1,7	15,3	5,4				
15 c	77.6	12.0	10.4	7.3				
30 c	57.5	25.2	17.3	3.3				
45 c	49.2	32.6	18.2	2.7				
60 c	35.1	45.5	19.4	1.8				

Как видно из данных таблицы, увеличение количества кислорода, как и уменьшение количества углерода на поверхности плёнок ПВТМС в заданных условиях происходит значительно более медленно, чем в разряде постоянного тока, однако это позволяет более детально посмотреть на изменения химии

поверхности, анализируя спектры высокого разрешения Si2p, C1s и O1s, представленные на рисунках 3.17, 1.18 и 1.19 соответственно.

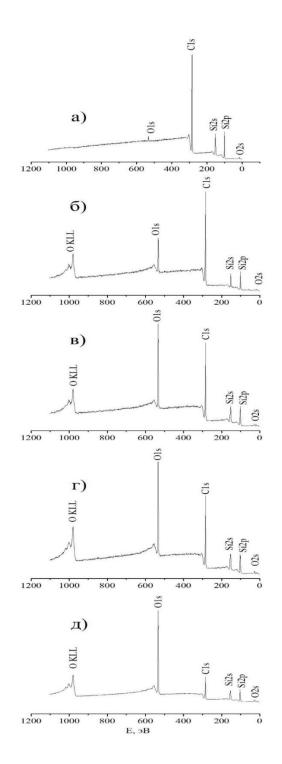


Рисунок 3.16 — Обзорные спектры РФЭС для исходной (a) и модифицированных в разряде с частотой 40 кГц в течение 15 с (б), 30 с (в), 45 с (г) и 60 с (д)

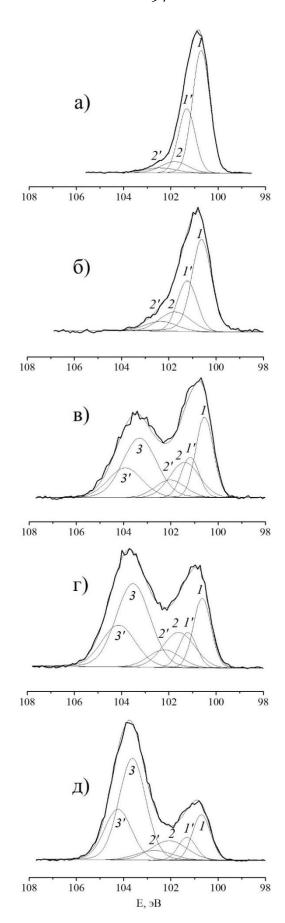


Рисунок 3.17 — Спектры Si2p исходной и модифицированных в разряде с частотой 40 к Γ ц в течение 15 с (б), 30 с (в), 45 с (Γ) и 60 с (д)

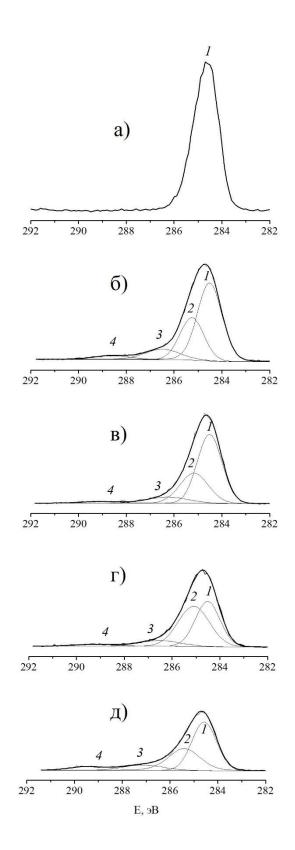


Рисунок 3.18 — Спектры C1s исходной и модифицированных в разряде с частотой 40 кГц в течение 15 с (б), 30 с (в), 45 с (г) и 60 с (д)

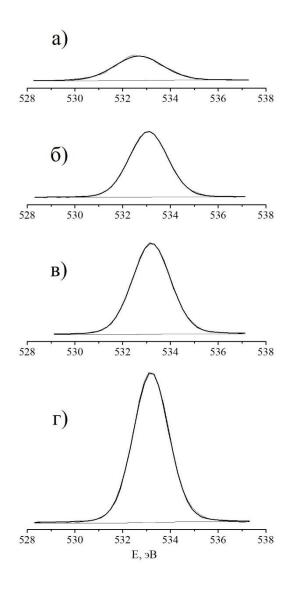


Рисунок 3.19 — Спектры O1s исходной и модифицированных в разряде с частотой 40 к Γ ц в течение 15 с (б), 30 с (в), 45 с (Γ) и 60 с (д))

При анализе данных спектров видна более плавная картина перехода кремния из исходного состояния в SiO_x . Так, по спектру Si2p в первые 15 секунд обработки превуалируют фрагменты кремния из исходного ПВТМС, в то время как SiO_x отсутствует, однако спустя 30 секунд обработки полностью окисленный кремний в значительной мере появляется, но интенсивность пика исходного кремния становится меньше SiO_x только спустя 45 секунд. При увеличении времени обработки всё больше кремния переходит в SiO_x . Фрагменты переходного состояния SiC_xO_y по величине интенсивности всегда

в меньшинстве. Для более точного отображения распределения функциональных групп на поверхности представлена таблица 3.6.

Таблица 3.6 – Параметры аппроксимации спектров высокого разрешения образцов ПВТМС, модифицированных в разряде с частотой 40 кГц

Образец	Параметры		C1s				Si2p3			
		1	2	3	4	1	2	3		
Исходный	Есв, эВ	284,5	-	-	-	100,5	101,8		532,1	
	ПШПВ, эВ	1,22	-	ı	ı	0,88	1,1		1,49	
	%	100	-	ı	ı	92	8		100	
15 c	Есв, эВ	284.5	285.2	286.5	288,6	100.6	101.7	-	532.7	
	ПШПВ, эВ	1.2	1.2	1.7	1.7	0.98	1.5	-	2.4	
	%	56	30	11	4	78	22	-	100	
30 c	Есв, эВ	284.5	285.2	286.3	289.1	100.5	101.2	103.2	533.0	
	ПШПВ, эВ	1.2	1.6	2.0	1.9	0.88	1.56	1.75	1.88	
	%	60	30	8	2	28	25	47	100	
45 c	Есв, эВ	284.5	285.1	286.5	289.2	100.6	101.6	103.5	533.2	
	ПШПВ, эВ	1.2	1.5	2.0	2.0	0.88	1.6	1.6	1.88	
	%	42	46	9	3	23	21	55	100	
60 c	Есв, эВ	284.5	285.3	287.1	289.4	100.6	102.0	103.5	533.1	
	ПШПВ, эВ	1.2	1.54	2.0	2.0	0.9	1.8	1.34	1.75	
	%	52	33	10	5	19	16	65	100	

3.3 Измерение глубины и состава модифицированного в низкотемпературной плазме слоя плёнок поливинилтриметилсилана

При анализе методом РФЭС глубины модифицированного слоя пленок ПВТМС, модифицированных в разряде постоянного тока, использовали сочетание травления кластерами аргона с параллельным анализом стравливаемых слоёв. Первоначально методом РФЭС определяли скорость травления исходного образца ПВТМС. На рисунке 3.20 изображена диаграмма зависимости атомного состава стравливаемых слоёв от времени воздействия кластерной пушки, а на рисунке 3.21 изображена представлена схема образовавшегося кратера.

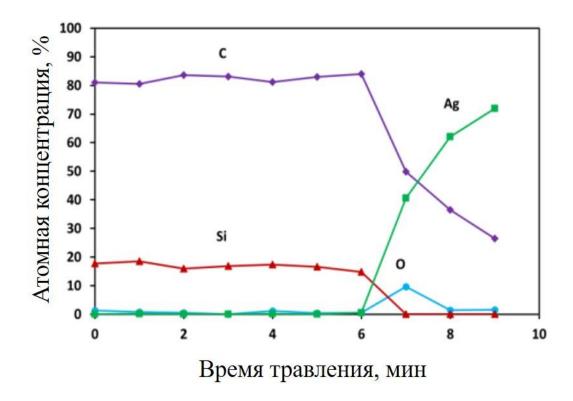


Рисунок 3.20 — Атомная концентрация элементов на поверхности исходного ПВТМС в зависимости от времени воздействия кластерной пушки.

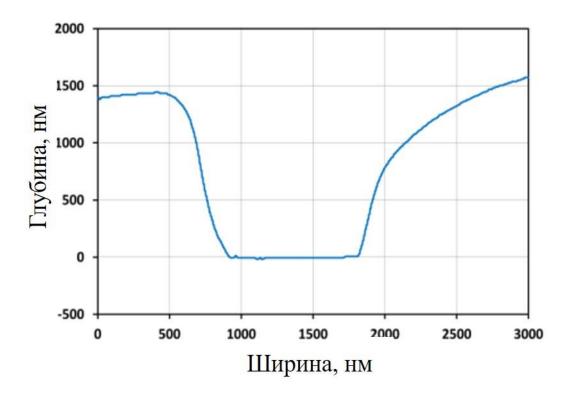


Рисунок 3.21 – Схема кратера, полученного на исходной плёнке ПВТМС

Исходя из рисунка 3.20, аргоновая кластерная пушка не влияет на химический состав поверхности и подходит для данных исследований. Спустя 6 минут травления исходной плёнки ПВТМС толщиной 1,5 мкм был получен кратер глубиной до подложки и определена скорость травление чистого ПВТМС, составившая ~ 250 нм/мин.

Данные исследований, проведенных аналогичных ДЛЯ модифицированного в плазме образца представлены на рисунках 3.22 и 3.23, соответственно. Видно, что по мере углубления в модифицированную плёнку градиентно химический состав меняется OT соответствующего модифицированному образцу К исходному. Следует отметить, модифицированный слой гораздо более плотный и в идентичных условиях за 5 мин образуется кратер глубиной ~ 290 нм, в то время как у исходного ПВТМС за 6 мин глубина травления составляла 1500 нм. Из-за градиентной структуры не представляется возможным определить скорость травления полученного функционального слоя, поэтому его толщину определяли вычитанием из общей глубины кратера толщины глубину, характерную для исходного ПВТМС, таким образом толщина модифицированного слоя составляет ~ 40 нм.

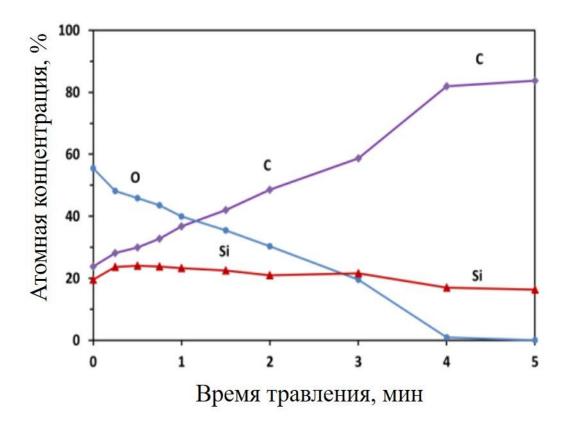


Рисунок 3.22 — Атомная концентрация элементов на поверхности модифицированного ПВТМС в зависимости от времени воздействия кластерной пушки.

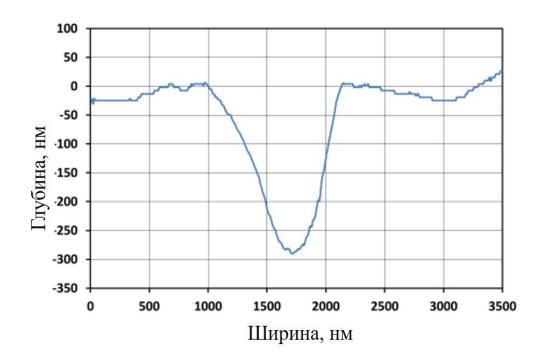


Рисунок 3.23 — Схема кратера, полученного на модифицированном в плазме образце плёнки ПВТМС

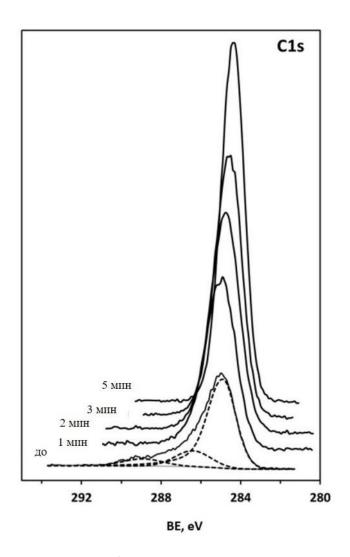


Рисунок 3.24 — Спектры C1s модифицированного ПВТМС по мере травления кластерной пушкой

На рисунке 3.24 изображено изменение интенсивности пика C1s по мере углубления в модифицированную плёнку. Отчётливо видно, как возрастает количество углерода, присутствовавшего на модифицированной поверхности в крайне малых количествах.

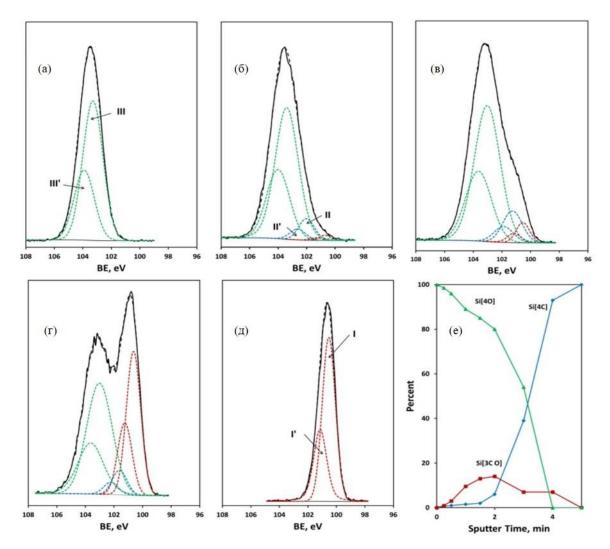


Рисунок 3.25 – Спектры Si2p слоёв модифицированного ПВТМС до травления (а) и спустя 1(б), 2(в), 3(г) и 5(е) минут травления и изменение характера связей кремния по мере углубления (е)

На рисунке 3.25 видно, как по мере углубления внутрь плёнки пик Si2p смещается в сторону меньших энергий и исходного состояния. Здесь градиентность модифицированного в HTП слоя ПВТМС отчётливо видна за счёт постепенного нарастания присутствия фрагментов SiC_4 с постепенным убыванием количества SiO_x , когда количества фрагментов SiC_xO_y проходит через максимум. Для наглядности строения модифицированного слоя приведён рисунок 3.26, красным на нём обозначена в качестве примера лишь одна из возможных вариаций SiC_xO_y .

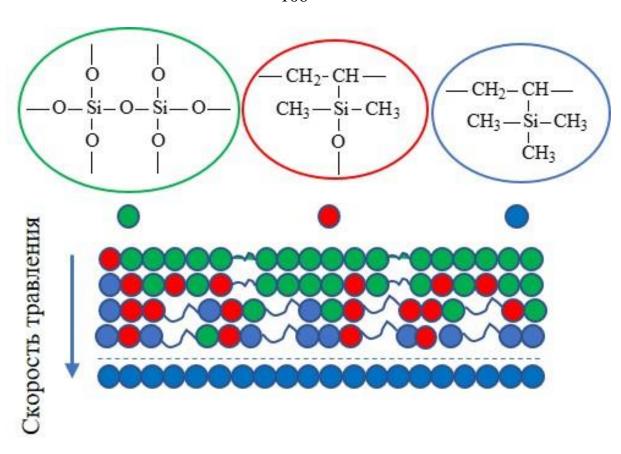


Рисунок 3.26 — Схема градиентного модифицированного в НТП слоя плёнки ПВТМС

3.4 Механизм процесса образования градиентного приповерхностного слоя при плазмохимическом воздействии на полимер

При рассмотрении представленных в предыдущем разделе результатов анализа химического состава образующегося приповерхностного слоя методом РФЭС можно видеть, что он градиентно изменяется по глубине слоя в направлении от аморфного кремнезема до неокисленного ПВТМС: $Si(-O-)_4 \rightarrow SiC(-O-)_3 \rightarrow SiC_2(-O-)_2 \rightarrow SiC_3(-O-)_1 \rightarrow SiC_4$. Градиентная структура слоя наглядно показывает, что продукты наиболее глубокого окисления находятся в области слоя, наиболее близкой к поверхности. Это вполне ожидаемо и связано, во-первых, с малой длиной пробега в полимере корпускулярной составляющей воздействующего с поверхностью потока — электронов, ионов, атомарного кислорода, возбужденных атомов и молекул кислорода, радикалов

и азота, и т.п. в связи с малой по абсолютной величине кинетической энергией этих активных частиц, генерированных в мягких условиях лабораторного эксперимента. Поэтому в этой части генерируется большая часть свободных радикалов. Кроме того, градиентный состав является результатом диффузионного характера поступления кислорода к свободным радикалам, образующимся в приповерхностном слое.

Примечательно, что измеренная экспериментально в настоящей работе глубина модифицированного слоя очень мала не более 40 нм, причем, основные химические изменения происходят в самой верхней его части – глубиной около 10 нм. Из этого можно сделать вывод о том, большая часть энергии, выделившаяся, в основном, при взаимодействии с полимером, корпускулярной составляющей плазмы (условная «поглощенная доза») локализуется именно в этой части приповерхностного слоя. Так как поглощенная доза в радиационной химии рассчитывается в единицах «поглощенная энергия в расчете на килограмм массы» можно сделать вывод о том, что условная «поглощенная доза» в этом слое (10 нм) может быть очень высокой. Этот вывод подтверждается тем, что, согласно ранее полученным чрезвычайно радиационно-стойкий данным [120],даже полипироллимелитимид, выдерживающий радиационную нагрузку по гаммарадиации $10^7 \, \text{Гр} \, [58] \,$ в условиях плазмохимической обработки примерно в таких же условиях, как в настоящей работе, обнаруживает выраженные признаки радиационной деструкции поверхности [120].

В результате взаимодействия образовавшихся свободных радикалов разного типа с кислородом образуются перекисные соединения и далее, можно предположить, дальнейшее окисление может развиваться по классическому цепному механизму. Таким образом, процесс окисления поверхностного слоя при воздействии плазмы отличается от термоокислительной деструкции, по нашему мнению, только способом генерирования свободных радикалов в приповерхностном слое и замедленностью диффузии к окклюдированным в полимерной матрице свободным радикалам. Логично предположить, что

после окончания эксперимента и контакта с атмосферным воздухом эти реакции продолжаются еще некоторое время.

Обращает на себя внимание, что химическое строение поверхностного слоя, условно SiO₄- SiC(O)₃, близко к составу покрытий типа «SiO_x», образующихся из паров кремнийорганического прекурсора методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) в присутствии окислителя [57]. В качестве прекурсоров обычно используются ГМДСО ТМЦТС и ДМДМТС. Этот процесс хорошо изучен в литературе [91-94]; показано, что с увеличением содержания окислителя в смеси можно изменять состав покрытия. Однако обычно используют режим, обеспечивающий образование плотного бездефектного слоя SiO_x, используемого, как правило, в виде барьерного покрытия. По-видимому, можно провести аналогию этого процесса и процесса плазмохимического модифицирования поверхности.

Можно согласиться с мнением, высказанным авторами работ по осаждению « SiO_x » способом, о том, что в данном случае механизм окисления может включать большое количество разнообразных быстропротекающих химических элементарных реакций с участием множества кислородсодержащих частиц, при этом процесс образования продуктов протекает не под кинетическим, а под термодинамическим контролем: то есть продуктом реакции всегда является наиболее термодинамически устойчивый продукт. Таким образом, если содержание окислителя в реакционной системе позволяет, будет образоваться диоксид кремния.

С этим согласуется тот обнаруженный в настоящей работе факт, что на поверхности обработанного в НТП образца ПВТМС, где концентрация кислорода наибольшая, образуются частицы SiO₂. По мере движения вглубь образца концентрация кислорода снижается, и радиационное окисление полимера проходит лишь частично. По-видимому, градиентное химическое строение и, следовательно, и градиентное изменение плотности по глубине в модифицированном слое препятствует образованию трещин и обеспечивает целостность слоя. А так как более плотный слой должен иметь более низкую

газопроницаемость, логично ожидать, что его селективность разделения будет выше, чем исходного образца. Это объясняет наблюдаемую в эксперименте высокую селективность разделения на модифицированной мембране. Важно, что 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.

3.5 Изучение изменения морфологии модифицированных в низкотемпературной плазме плёнок поливинилтриметилсилана

Воздействие НТП, как правило, приводит к повышению шероховатости модифицированных полимерных поверхностей, что в случае повышения адгезии скорее плюс за счёт увеличения удельной площади взаимодействия, но в случае настолько тонких (40 нм) функциональных слоёв подлежит контролю во избежание повреждений [114,118]. Так, с помощью АСМ были получены изображения профиля поверхности исходной и модифицированной плёнок ПВТМС и вычислены параметры средней R_a и среднеквадратичной R_{ms} исследуемых поверхностей. Полученные результаты для плёнок, обработанных в разряде постоянного тока на аноде представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Величины средней (R_a) и (R_{ms}) (постоянный ток)

Образец	R_a , HM	R_{ms} , HM	R_a рост, %	R_{ms} рост, %
Исходный	0.18	0.23	-	-
Обработка на аноде, 30 с	0.63	1.19	250	533,3
Обработка на катоде, 30 с	2,1	2,7	1066,7	1074,0

Из полученных данных видно, что воздействие разряда постоянного тока на катоде в большей степени повышает шероховатость поверхности ПВТМС. На 2-D снимках поверхности после обработки (рисунок 3.27) видны белые области, предположительно образовавшиеся за счет физическим распылением SiO_x .

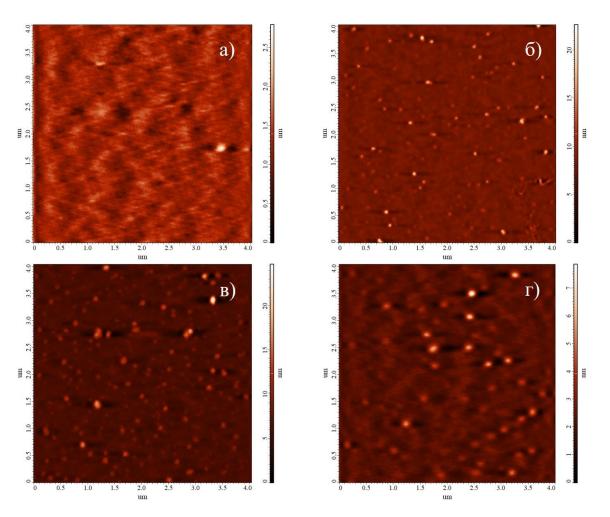


Рисунок 3.27-2D изображения ACM поверхности пленок ПВТМС: а – исходной и обработанных в плазме в течение 6-10 с, 8-30 с, 6-60 с.

Эти данные подтверждаются снимками СЭМ (рисунок 3.28), где видно белые области, образующиеся в результате модифицирования поверхности плёнок ПВТМС в НТП.

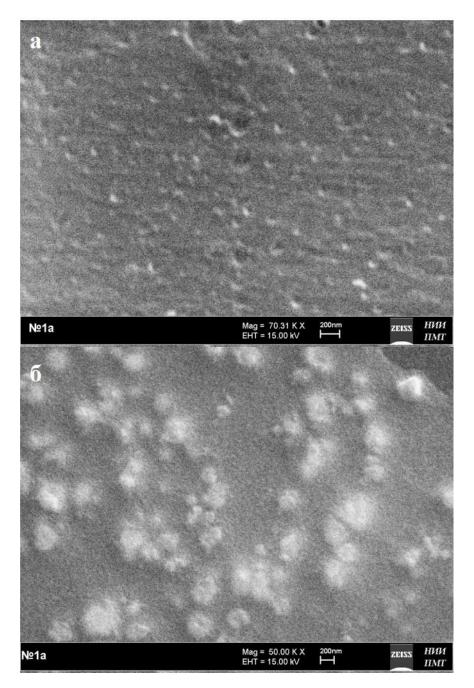


Рисунок 3.28 — 2D изображения СЭМ поверхности исходной пленки ПВТМС (а) и пленки модифицированной в течение 30 сек на аноде (б).

Данные АСМ и рассчитанные величины средней (R_a) и среднеквадратичной (R_{ms}) шероховатости для плёнок, модифицированных в разряде частотой 40 кГц, представлены в таблице 3.8. Показано, что для данного разряда шероховатость модифицированных пленок заметно выше, чем для обработанных в разряде постоянного тока.

Таблица 3.8 – Величины средней ($\mathbf{\textit{R}}_{a}$) и ($\mathbf{\textit{R}}_{ms}$) (40 кГц, 130 Вт, 110 Па)

Образец	R_a , нм	R_{ms} , HM	R_a рост, %	R_{ms} poct, %
Исходный	0,4	0,6	-	-
15 c	4,0	5,3	900	783
30 c	5,2	6,9	1200	1050
45 c	7,4	12,4	1750	1983
60 c	13,3	16,9	3225	2716

Исходя и совокупности данных морфологии и изменения химии поверхности, можно сделать вывод, что в данных условиях отношение эффективности химической модификации к физическому травлению в разряде постоянного тока выше чем в разряде с частотой 40 кГц, так как химические изменения в разряде с частотой 40 кГц идут более медленно, а повышение шероховатости, при прочих равных, гораздо более интенсивно.

3.6 Изучение изменения газоразделительных свойств модифицированных в низкотемпературной пламзе плёнок поливинилтриметилсилана

Наиболее важным в практическом отношении результатом воздействия НТП на поверхность плёнок ПВТМС является изменение газоразделительных характеристик, в частности, изменения проницаемости Р и идеальной селективности α [1,114-118]. В результате обработки в оптимальном режиме (анод, 15 Па, 50 мА, 30 с) плёнки ПВТМС по соотношению Р/α по паре кислород/азот удалось выйти за границу диаграммы Робсона 2008 года. Основные результаты по проницаемости и селективности представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Газоразделительные характеристики плёнок ПВТМС до и после обработки на аноде

Образец	t 0	Р, Баррер					α _{ид.}
Ооразец	$t_{\text{обр.}}, c$	N_2	CH ₄	O_2	CO_2	He	O_2/N_2
ПВТМС	-	11	18	44	170	220	3,8
Анод	30	3,7	4,4	37	110	218	10
Анод	60	20	7,6	72	136	210	3.6

^{*1} Bappep = 10^{-10} cm³ (H.y.) cm/(c cm² cm pt.ct.)

Как видно из представленных данных, с увеличением времени воздействия плазмы растёт проницаемость, но страдает селективность. Это объясняется, по-видимому, тем, что весь функциональный слой состоит из SiO_x , который легко повреждается с образованием микротрещин. Вероятно, для обеспечения улучшения показателей газоразделительных свойств необходима структура SiC_xO_y .

Для плёнок, обработанных на катоде тоже получены результаты по газоразделению. Эффект от модификации присутствует, но он значительно ниже оптимального. Данные представлены в таблице 3.10

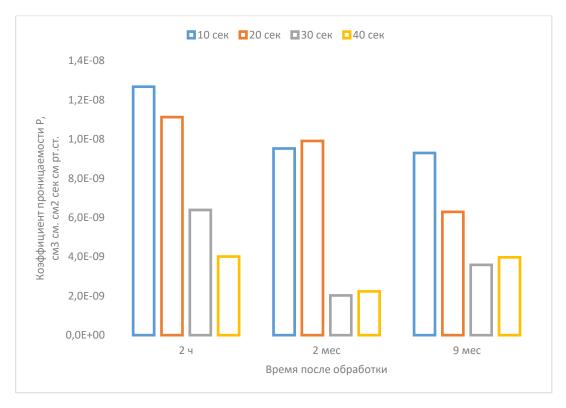
Таблица 3.10 – Газоразделительные характеристики плёнок ПВТМС до и после обработки на катоде

Ognanavi	4 0	Р, Баррер					α _{ид.}
Образец	$t_{\text{обр.}}, c$	N_2	CH ₄	O_2	CO_2	He	O_2/N_2
ПВТМС	-	11	23	42	200	230	3,8
Катод	30	10	15	46	170	200	4,6
Катод	40	6,1	13	43	170	190	7,0
Катод	50	6,6	13	37	160	160	5,6

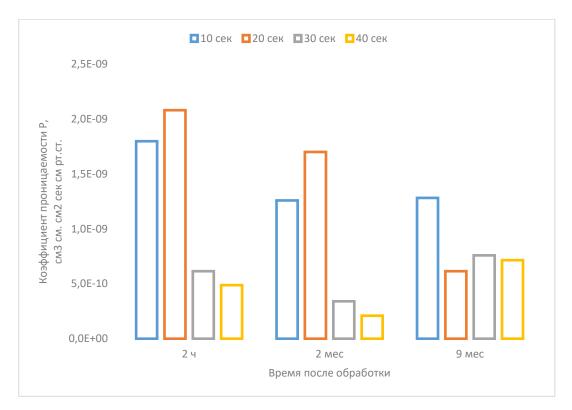
Как видно из представленных результатов, оптимальный режим обработки на катоде – 40 с при достижении $\alpha_{\rm ид} = 7$, а с увеличением времени обработки характеристики ухудшаются, как и в случае анода. Следует заметить, что в обоих случаях значительно возрастает селективность при

достаточно небольших изменениях проницаемости, что и позволяет выйти за границы диаграммы Робсона.

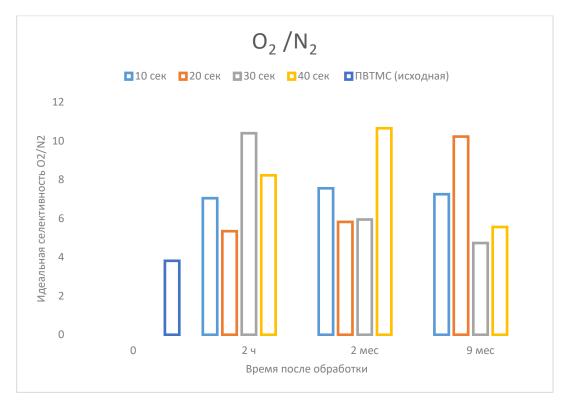
Эффект воздействия НТП на полимерные материалы достаточно нестабилен во времени, поэтому при хранении свойства плёнок изменяются, однако продолжают оставаться да уровне выше исходного. Это отчётливо видно на диаграммах, представленных на рисунках 3.29-3.31.



3.29 — Влияние времени хранения образца на воздухе на проницаемость O_2 через пленки ПВТМС после обработки в НТП.



3.30-Влияние времени хранения образца на воздухе на проницаемость N_2 через пленки ПВТМС после обработки в НТП.



3.31 — Влияние времени хранения образца на воздухе на идеальную селективность газов для пленок ПВТМС после обработки в НТП.

Как видно из представленных диаграмм, эффект, приобретённый в разряде постоянного тока для плёнок ПВТМС нестабилен, но сохраняется даже спустя 9 месяцев хранения.

Для плёнок, модифицированных в разряде 40 к Γ ц также были получены значения параметров газоразделения, представленные в таблицах 3.11 и 3.12. Таблица 3.11 — Проницаемость газов P для пленок ПВТМС, модифицированных в разряде переменного тока (I_n =40 к Γ ц, t_n =45 с)

Opposit	Давление в	Р _{эфф.} , Баррер				
Образец	камере, Па	CO_2	CH ₄	O_2	N_2	He
ПВТМС	0	200	23	42	11	230
40 кГц	80	331	24	65	18	357
40 кГц	130	210	20	57	12	250

Таблица 3.12 — Селективность газов α для пленок ПВТМС, модифицированных в разряде переменного тока (I=40 кГц, t = 45 c)

Образац	Давление в	α				
Образец	камере, Па	O_2/N_2	CO ₂ /CH ₄	He/N_2	He/CH ₄	
ПВТМС	0	3,8	8,7	20,9	10,0	
40 кГц	80	3,7	13,9	20,4	15,0	
40 кГц	130	5,2	10,8	22,7	12,8	

Как видно из приведённых таблиц, в заданных условиях в разряде с частотой 40 кГц (при давлении 130 Па) после модифицирования тоже есть положительный эффект для газоразделительных свойств даже за счёт повышения проницаемости, из чего следует, что при должной оптимизации процесса обработки данный эффект можно улучшить, но это не являлось целью данной работы. Однако при давлении рабочего газа 80 Па эффекта нет, хотя поверхность по показателям $\theta_{\rm B}$ является гидрофильной. Это объясняется тем, что плазма очень легко может повредить функциональный слой за счёт излишней силы воздействия активных компонентов.

ВЫВОДЫ

- 1. Установлено, что кратковременное (10-30 с) воздействие на поверхность плёнок поливинилтриметилсилана (ПВТМС) низкотемпературной плазмы (НТП) разряда постоянного тока в вакууме при остаточном давлении воздуха 20-50 Па приводит к значительному снижению угла смачивания по воде; возрастанию поверхностной энергии и ее полярного компонента. При хранении на воздухе в течение 2 недель угол смачивания несколько возрастает, но остается ниже уровня для исходного образца
- 2. Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) установлено, что при воздействии НТП на ПВТМС также происходит существенное снижение атомного содержания углерода и возрастание содержания кислорода в поверхностном слое; содержание кремния изменяется незначительно.
- 3. Воздействие НТП на пленки ПВТМС приводит к существенному изменению газотранспортных свойств пленок, эффект существенно различается для разных газов и, может быть использован для газоразделения. Получено значение коэффициента идеальной селективности газоразделения α по паре O₂/N₂ равно α=10, при незначительном снижении общей газопроницаемости. Соответствующая точка в координатах проницаемость- селективность располагается выше верхней границы на диаграмме Робсона.
- 4. Методом прецизионного послойного травления пленок ПВТМС,, модифицированных воздействием НТП ерами ионов аргона в сочетании с последовательной регистрацией спектров РФЭС 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 градиентного слоя и является причиной улучшения газоразделительных характеристик пленок ПВТМС.
- 5. Установлено, что эффективность использования НТП, генерированной в разряде постоянного тока, выше, чем в разряде частотой 40 кГц, Тем не менее, разряд 40 кГц также может быть использован для плазмохимического модифицирования поверхности ПВТМС, что важно для промышленного применения метода.
- 6. Установлено, 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.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор работы выражает сердечную благодарность:

- Научному руководителю д.х.н., проф. Кузнецову Александру Алексеевичу за неустанное сопровождение и консультации.
- Коллегам по цеху плазмохимии Гильман Алле Борисовне и Пискареву Михаилу Сергеевичу за помощь в написании статей и освоении материалов и методик.
- Коллегам из ИНХС им. А. В. Топчиева РАН Теплякову Владимиру Васильевичу за предложенный объект исследования и идею развития направления, Сырцовой Дарье Александровне за плодотворную совместную работу по оценке газоразделительных характеристик.
- Скрылёвой Е. А., Сенатулину Б. Р. (МИСиС), Гатину А. К. (ИФХ РАН) за высококвалифицированное инструментальное сопровождение работы.
- Коллективу лаборатории №3 Термостойких термопластов и №15
 Высокотехнологичных полимеров для газоразделительных мембран за
 позитивную рабочую атмосферу.
- ЦКП ИСПМ РАН за плодотворное сотрудничество.

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

НТП – низкотемпературная плазмма

ПВТМС – поливинилтриметилсилан

ПДМС – полидиметилсилоксан

РФЭС – рентгенофотоэлектронная спектроскопия

АСМ – атомно-силовая микроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ПГМ – полимерная газоразделительная мембрана

ПЭЭК – полиэфирэфиркетон

ПФСФ – полифениленсульфон

ПСФ – полисульфон

КОУН – карбоксилированные одностенные углеродные нанотрубки

ОГ – оксид графена

 $\Pi \Im \Gamma$ – полиэтиленгликоль

МММ – мембраны со смешанной матрицей

ПИ – полиимид

ПА – полиамид

ПЭСФ – полиэфирсульфон

α – идеальная селективность

Р – проницаемость

УФ – ультрафиолет

ВУФ – вакуумный ультрафиолет

НЧ – низкочастотный

СВЧ – сверхвысокочастотный

ВЧ – высокочастотный

БР – барьерный разряд

 $\Pi \Theta$ – полиэтилен

ИК-НПВО – инфракрасная спектроскопия с нарушением полного внутреннего отражения

РОР – Резерфордовское обратное рассеяние

 W_a – работа адгезии

 γ — поверхностная энергия

ПВХ – поливинилхлорид

ПАК – полиакриловая кислота

 ΠC – полистирол

ПММА – полиметилметакрилат

PECVD – плазмохимическое осаждение из газовой фазы

ГМДСО – гексаметилдисилоксан

ТМЦТС – тетраметилциклотетрасилоксан

ДМДМТС – диметилдиметоксисилан

ТМС – триметилсилан

 θ – краевой угол смачивания

 R_a — средняя шероховатость

 R_{ms} — среднеквадратичная шероховатость

р – давление

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Syrtsova, D. A., et al. "Reagent-free modification of poly (vinyltrimethylsilane) membranes with low-temperature plasma to improve gas separation properties." Russian Chemical Bulletin 69 (2020): 819-821.
- 2. Jang K. S. et al. Modified mesoporous silica gas separation membranes on polymeric hollow fibers //Chemistry of Materials. 2011. T. 23. №. 12. C. 3025-3028.
- 3. Алентьев А. Ю. и др. Полимерные материалы для решения актуальных задач мембранного газоразделения //Russian Chemical Reviews. 2023. Т. 92. С. 6.
- 4. Wu A. X., Drayton J. A., Smith Z. P. The perfluoropolymer upper bound //AIChE Journal. 2019. T. 65. №. 12. C. e16700.
- 5. Merkel T. C. et al. Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes //Journal of membrane science. 2010. T. 359. №. 1-2. C. 126-139.
- 6. Robeson L. M. Polymer membranes for gas separation //Current Opinion in Solid State and Materials Science. 1999. T. 4. №. 6. C. 549-552.
- 7. Comesaña-Gándara B. et al. Redefining the Robeson upper bounds for CO 2/CH 4 and CO 2/N 2 separations using a series of ultrapermeable benzotriptycene-based polymers of intrinsic microporosity //Energy & Environmental Science. 2019. T. 12. № 9. C. 2733-2740.
- 8. Baker R. W., Low B. T. Gas separation membrane materials: a perspective //Macromolecules. 2014. T. 47. №. 20. C. 6999-7013.
- 9. Yong W. F., Zhang H. Recent advances in polymer blend membranes for gas separation and pervaporation //Progress in Materials Science. 2021. T. 116. C. 100713.
- 10. Тепляков В. В. и др. Композиционный материал для разделения газов, мембрана и мембранный модуль из этого материала. 2009.

- 11. Valappil R. S. K., Ghasem N., Al-Marzouqi M. Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology: A comprehensive review //Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2021. T. 98. C. 103-129.
- 12. Bermesheva E. V. et al. Synthesis, molecular, and gas-transport properties of homopolymers based on 5-ethylidene-2-norbornene and 5-Vinyl-2-norbornene //Polymer Science, Series C. 2019. T. 61. C. 86-101.
- 13. Nazarov I. V. et al. CO2-selective vinyl-addition polymers from nadimides: Synthesis and performance for membrane gas separation //Journal of Membrane Science. 2023. T. 677. C. 121624.
- 14. Xu Z. et al. Recent development of polyimides: Synthesis, processing, and application in gas separation //Journal of Polymer Science. − 2021. − T. 59. − №. 11. − C. 943-962.
- 15. Mannan H. A. et al. Recent applications of polymer blends in gas separation membranes //Chemical Engineering & Technology. 2013. T. 36. №. 11. C. 1838-1846.
- 16. Butnaru I. et al. Insights into molecular engineering of membranes based on fluorinated polyimide-polyamide miscible blends which do not obey the trade-off rule //Separation and Purification Technology. 2020. T. 233. C. 116031.
- 17. Goh P. S. et al. Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation //Separation and Purification Technology. -2011.-T. $81.-N_{\odot}$. 3.-C. 243-264.
- 18. Bernardo P., Drioli E., Golemme G. Membrane gas separation: a review/state of the art //Industrial & engineering chemistry research. $-2009. T.48. N_{\odot}.10. C.4638-4663.$
- 19. Liu F. et al. Progress in the production and modification of PVDF membranes //Journal of membrane science. 2011. T. 375. №. 1-2. C. 1-27.

- 20. Khulbe K. C., Feng C., Matsuura T. The art of surface modification of synthetic polymeric membranes //Journal of Applied Polymer Science. 2010. T. 115. №. 2. C. 855-895.
- 21. Xiao Y. et al. The strategies of molecular architecture and modification of polyimide-based membranes for CO2 removal from natural gas—A review //Progress in Polymer Science. 2009. T. 34. №. 6. C. 561-580.
- 22. Abd El-Ghaffar M. A., Tieama H. A. A review of membranes classifications, configurations, surface modifications, characteristics and Its applications in water purification //Chemical and Biomolecular Engineering. -2017. -T. 2. $-\mathbb{N}$ ₂. 2. $-\mathbb{C}$. 57-82.
- 23. Alenazi N. A. et al. Modified polyether-sulfone membrane: A mini review //Designed monomers and polymers. 2017. T. 20. №. 1. C. 532-546.
- 24. Shukla A. K., Alam J., Alhoshan M. Recent advancements in polyphenylsulfone membrane modification methods for separation applications //Membranes. -2022. -T. 12. No. 2. -C. 247.
- 25. Chen X. Y. et al. Membrane gas separation technologies for biogas upgrading //RSC advances. − 2015. − T. 5. − №. 31. − C. 24399-24448.
- 26. Fu Y. J. et al. Effect of UV-ozone treatment on poly (dimethylsiloxane) membranes: surface characterization and gas separation performance //Langmuir. − 2010. − T. 26. − №. 6. − C. 4392-4399.
- 27. Kang G., Cao Y. Application and modification of poly (vinylidene fluoride)(PVDF) membranes—a review //Journal of membrane science. 2014. T. 463. C. 145-165.
- 28. Sanaeepur H. et al. Polyimides in membrane gas separation: Monomer's molecular design and structural engineering //Progress in Polymer Science. 2019. T. 91. C. 80-125.
- 29. Hariharan P. et al. Advancements in modification of membrane materials over membrane separation for biomedical applications-Review //Environmental Research. 2022. T. 204. C. 112045.

- 30. Akbari A., Derikvandi Z., Rostami S. M. M. Influence of chitosan coating on the separation performance, morphology and anti-fouling properties of the polyamide nanofiltration membranes //Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2015. T. 28. C. 268-276.
- 31. Dong H. et al. Significantly improved gas separation properties of sulfonated PIM-1 by direct sulfonation using SO3 solution //Journal of Membrane Science. 2021. T. 635. C. 119440.
- 32. Nady N. et al. Modification methods for poly (arylsulfone) membranes: A mini-review focusing on surface modification //Desalination. − 2011. − T. 275. − №. 1-3. − C. 1-9.
- 33. Puertas-Bartolomé M. et al. Aromatic poly (ether ether ketone) s capable of crosslinking via UV irradiation to improve gas separation performance //RSC advances. 2017. T. 7. №. 87. C. 55371-55381.
- 34. Sridhar S. et al. Modified poly (phenylene oxide) membranes for the separation of carbon dioxide from methane //Journal of Membrane Science. -2006. -T. 280. -N0. 1-2. -C. 202-209.
- 35. Ivanova Y. V. et al. Synthesis of polyvinyltrimethylsilane-graft-poly (ethylene glycol) copolymers and properties of gas-separating membranes formed on their basis //Polymer Science Series B. 2014. T. 56. C. 282-289.
- 36. Осипов О. А., Словецкий Д. И. Повышение газопроницаемости, селективности и стабильности асимметричных мембран из поливинилтриметилсилана //Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 1995. Т. 37. №. 4. С. 715-717.
- 37. Otvagina K. V. et al. Effect of moisture presence on gas permeability through gas separation membranes based on poly (vinyltrimethylsilane) and quaternized chitosan //Membranes and Membrane Technologies. 2020. T. 2. C. 125-131.
- 38. Belov N. A. et al. Direct fluorination as method of improvement of operational properties of polymeric materials //Polymers. -2020. -T. 12. -N. 12. -C. 2836.

- 39. Syrtsova D. A. et al. Method of Liquid-Phase Fluorination of Polymers to Increase the Selectivity of the Air Separation //Membrany i membrannye tehnologii. -2023. -T. 13. $-\mathbb{N}$ 9. 1. $-\mathbb{C}$. 42-55.
- 40. Chen F. F. et al. Introduction to plasma physics and controlled fusion.

 New York : Plenum press, 1984. T. 1. C. 19-51.
- 41. Lieberman M. A. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing. John Wiley & Sons Inc, 1994. C. 117-138.
 - 42. Fridman A. Plasma Chemistry. Cambridge University Press, 2008.
- 43. Cvelbar U. et al. White paper on the future of plasma science and technology in plastics and textiles //Plasma Processes and Polymers. -2019. T. 16. No. 1. C. 1700228.
- 44. Weltmann K. D. et al. Atmospheric-pressure plasma sources: Prospective tools for plasma medicine //Pure and Applied Chemistry. -2010. T. 82. N_{\odot} . 6. C. 1223-1237.
- 45. Dvořáková H. et al. Fast surface hydrophilization via atmospheric pressure plasma polymerization for biological and technical applications. Polymers (Basel). 2019; 11: 1613 [Электронный ресурс].
- 46. Iqbal M. et al. Controlled surface wettability by plasma polymer surface modification //Surfaces. − 2019. − T. 2. − №. 2. − C. 349-371.
- 47. Martines E. Special issue "plasma technology for biomedical applications" //Applied Sciences. 2020. T. 10. №. 4. C. 1524.
- 48. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. 4 / Под. ред. Фортова В.Е. М.: Наука. 2000. –Том IV. с. 393–404.
- 49. Levchenko I. et al. Plasma and polymers: Recent progress and trends //Molecules. -2021. -T. 26. -N0. 13. -C. 4091.
- 50. Oehrlein G. S., Phaneuf R. J., Graves D. B. Plasma-polymer interactions: A review of progress in understanding polymer resist mask durability during plasma etching for nanoscale fabrication //Journal of Vacuum Science & Technology B. -2011. -T. 29. -N0. 1.

- 51. Grace J. M., Gerenser L. J. Plasma treatment of polymers //Journal of dispersion science and technology. 2003. T. 24. №. 3-4. C. 305-341.
- 52. Setsuhara Y. et al. Combinatorial analyses of plasma–polymer interactions //Surface and Coatings Technology. 2011. T. 205. C. S484-S489.
- 53. Bormashenko E. et al. Physical mechanisms of interaction of cold plasma with polymer surfaces //Journal of Colloid and Interface Science. 2015. T. 448. C. 175-179.
- 54. Egitto F. D., Matienzo L. J. Plasma surface modification and etching of polyimides //Polyimides. CRC Press, 2018. C. 389-452.
- 55. Ricard A. Reactive plasmas //Societe Française du Vide, Plasmas Reactifs(France), 1995,. 1995. C. 156.
- 56. Wheale S. H., Barker C. P., Badyal J. P. S. Chemical reaction pathways at the plasma− polymer interface //Langmuir. − 1998. − T. 14. − №. 23. − C. 6699-6704.
- 57. Friedrich J. F. The plasma chemistry of polymer surfaces: advanced techniques for surface design. John Wiley & Sons, 2012.
- 58. Пикаев А. К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. 1987.
- 59. Czwartos J. et al. Polycaprolactone scaffold surface modification with soft X-ray/extreme ultraviolet (SXR/EUV) radiation and low-temperature oxygen and nitrogen plasma for biomedical applications //Journal of Materials Science. 2024. C. 1-15.
- 60. Nitschke M., Meichsner J. Low-pressure plasma polymer modification from the FTIR point of view //Journal of applied polymer science. − 1997. − T. 65. − №. 2. − C. 381-390.
- 61. Piskarev M. S. et al. Thickness of the modified layer of poly (ethylene terephthalate) film treated by direct-current discharge //High Energy Chemistry. 2020. T. 54. C. 299-301.
- 62. Нефедов В. И. Рентгено-электронная спектроскопия химических соединений: Справочник. Химия, 1984.

- 63. Кадников Д. В., Смирнов С. А., Рыбкин В. В. Исследование влияния продуктов травления пленки полиэтилена на параметры неравновесной плазмы воздуха //Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 6. С. 49-52.
- 64. Wang Y., Nastasi M. (ed.). Handbook of modern ion beam materials analysis. MRS, Materials Research Soc., 2010.
 - 65. Wu S. Polymer interface and adhesion. Routledge, 2017.
- 66. Пискарев М. С. и др. Сравнение методик измерения адгезионных свойств пленок, модифицированных в плазме //Клеи. Герметики. Технологии. 2021. №. 7. С. 35-37.
- 67. Ashcroft B. A. et al. Determination of the size distribution of blood microparticles directly in plasma using atomic force microscopy and microfluidics //Biomedical microdevices. 2012. T. 14. C. 641-649.
- 68. Bodas D., Khan-Malek C. Hydrophilization and hydrophobic recovery of PDMS by oxygen plasma and chemical treatment—An SEM investigation //Sensors and actuators B: chemical. 2007. T. 123. №. 1. C. 368-373.
- 69. Bertin M. et al. A review of polymer surface modification by cold plasmas toward bulk functionalization //Plasma Processes and Polymers. 2024. C. e2300208.
- 70. Fahmy A. et al. Surface modification of polyvinyl chloride by polyacrylic acid graftas a polyelectrolyte membrane using Ar plasma //Turkish Journal of Chemistry. -2019. T. 43. No. 6. C. 1686-1696.
- 71. Lau Y. T. et al. Plasma surface treatment of polystyrene in a low power low frequency argon glow discharge //Applied Surface Science. 2022. T. 578. C. 151963.
- 72. Nastuta A. V., Popa G. Surface oxidation and enhanced hydrophilization of polyamide fiber surface after He/Ar atmospheric pressure plasma exposure //Rom. Rep. Phys. 2019. T. 71. №. 4. C. 413.

- 73. Vesel A., Mozetic M. Surface modification and ageing of PMMA polymer by oxygen plasma treatment //Vacuum. − 2012. − T. 86. − №. 6. − C. 634-637.
- 74. Kehrer M. et al. Cold atmospheric pressure plasma treatment for adhesion improvement on polypropylene surfaces //Surface and Coatings Technology. 2020. T. 403. C. 126389.
- 75. Abdel–Fattah E., Alshaer M. Polyimide surface modification using He-H2O atmospheric pressure plasma jet-discharge power effect //Coatings. 2020. T. 10. №. 7. C. 662.
- 76. Xu D. et al. Effect of air plasma treatment on interfacial shear strength of carbon fiber-reinforced polyphenylene sulfide //High performance polymers. 2016. T. 28. No. 4. C. 411-424.
- 77. Piskarev M. A. et al. The Effect of Direct Current Discharge on the Adhesion Properties of Poly (ethylene terephthalate) Films //Polymer Science, Series D. 2019. T. 12. C. 159-161.
- 78. Li R. et al. Studies on surface properties of polyethersulfone membrane by remote argon plasma //Vacuum. 2020. T. 175. C. 109276.
- 79. Antipova V. N. et al. Helium-Plasma Surface Modification of PVDF-Based Substrates for Biomedical Applications //Nanobiotechnology Reports. − 2023. T. 18. №. Suppl 1. C. S186-S193.
- 80. Corbella, Carles, et al. "Validation of etching model of polypropylene layers exposed to argon plasmas." Plasma Processes and Polymers 16.6 (2019): 1900019.
- 81. Miyayama, T., et al. "X-ray photoelectron spectroscopy study of polyimide thin films with Ar cluster ion depth profiling." Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 28.2 (2010): L1-L4.
- 82. Owen M. J., Smith P. J. Plasma treatment of polydimethylsiloxane //Journal of adhesion science and technology. − 1994. − T. 8. − №. 10. − C. 1063-1075.

- 83. Krawczyk K. et al. Surface modification of silicone by dielectric barrier discharge plasma //Materials. 2023. T. 16. №. 8. C. 2973.
- 84. Kim Y. G. et al. Study on the surface energy characteristics of polydimethylsiloxane (PDMS) films modified by C4F8/O2/Ar plasma treatment //Applied Surface Science. 2019. T. 477. C. 198-203.
- 85. Li S. et al. Plasma treatment to improve the hydrophobicity of contaminated silicone rubber—The role of LMW siloxanes //IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. -2019. T. 26. No. 2. C. 416-422.
- 86. Satriano C., Marletta G., Kasemo B. Oxygen plasma-induced conversion of polysiloxane into hydrophilic and smooth SiOx surfaces //Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films. 2008. T. 40. No. 3-4. C. 649-656.
- 87. Gilman A. B., Zinoviev A. V., Kuznetsov A. A. Organosilicon-based hybrid materials produced using low temperature plasma //High Energy Chemistry. 2022. T. 56. №. 6. C. 468-476.
- 88. de Freitas A. S. M. et al. Organosilicon films deposited in low-pressure plasma from hexamethyldisiloxane—A review //Vacuum. 2021. T. 194. C. 110556.
- 89. Sifuentes-Nieves I. et al. Hexamethyldisiloxane cold plasma treatment and amylose content determine the structural, barrier and mechanical properties of starch-based films //International journal of biological macromolecules. 2019. T. 124. C. 651-658.
- 90. Trinh Q. H. et al. Deposition of superhydrophobic coatings on glass substrates from hexamethyldisiloxane using a kHz-powered plasma jet //Surface and Coatings Technology. 2019. T. 361. C. 377-385.
- 91. Wang T. et al. Maskless atmospheric pressure PECVD of SiOx films on both planar and nonplanar surfaces using a flexible atmospheric microplasma generation device //Plasma Processes and Polymers. − 2020. − T. 17. − №. 1. − C. 1900142.

- 92. Shafaei S. et al. Silicon oxide barrier films deposited on polycarbonate substrates in pulsed plasmas //Plasma Chemistry and Plasma Processing. -2020. T. 40. No. 2. C. 607-623.
- 93. Hoppe C. et al. Influence of organic surface chemistry on the nucleation of plasma deposited SiOx films //Journal of Physics D: Applied Physics. 2017. T. 50. №. 20. C. 204002.
- 94. Zhang J., Wavhal D. S., Fisher E. R. Mechanisms of SiO 2 film deposition from tetramethylcyclotetrasiloxane, dimethyldimethoxysilane, and trimethylsilane plasmas //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. − 2004. − T. 22. − №. 1. − C. 201-213.
- 95. Gabriel O. et al. On the plasma chemistry during plasma enhanced chemical vapor deposition of microcrystalline silicon oxides //Plasma Processes and Polymers. -2015. -T. 12. -N₂. 1. -C. 82-91.
- 96. Tran T. H. et al. How the chemical structure of the plasma-deposited SiOx film modifies its stability and barrier properties: FTIR study //Progress in Organic Coatings. 2019. T. 137. C. 105332.
- 97. Wang J. et al. Plasma modification and synthesis of membrane materials—a mechanistic review //Membranes. 2018. T. 8. №. 3. C. 56.
- 98. Kravets L. I., Gilman A. B., Dinescu G. Modification of polymer membrane properties by low-temperature plasma //Russian Journal of General Chemistry. 2015. T. 85. C. 1284-1301.
- 99. Roslan R. A. et al. Recent 10-year development on surface modification of polymeric hollow fiber membranes via surface coating approach for gas separation: a review //Journal of Materials Science. 2024. C. 1-36.
- 100. Кравец Л. И., Дмитриев С. Н., Гильман А. Б. Модификация свойств полимерных мембран под воздействием низкотемпературной плазмы //Химия высоких энергий. -2009. Т. 43. №. 3. С. 227-234.
- 101. Madalosso H. B. et al. Membrane surface modification by electrospinning, coating, and plasma for membrane distillation applications: a state-

- of-the-art review //Advanced Engineering Materials. 2021. T. 23. №. 6. C. 2001456.
- 102. Kumazawa H., Yoshida M. Mechanism of gas transport of NH3-plasma-treated poly (phenylene oxide) membrane //Journal of applied polymer science. 2000. T. 78. №. 10. C. 1845-1852.
- 103. Asadabadi S., Ahmadi Feijani E., Ahmadian-Alam L. Gas separation improvement of PES/PSF/PVP blend mixed matrix membranes inclusive of amorphous MOFs by O2 plasma treatment //Journal of Applied Polymer Science. − 2022. − T. 139. − №. 45. − C. e53128.
- 104. Feng X. Polyphenylene Oxide and Modified Polyphenylene Oxide Membranes: Gas, Vapor and Liquid Separation-G. Chowdhury, B. Kruczek, T. Matsuura (Eds.), Kluwer Academic Publishers, 2001, hardbound, ISBN 0-7923-7511-4 //Journal of Membrane Science. − 2003. − T. 1. − №. 217. − C. 299-300.
- 105. Yuenyao C., Tirawanichakul Y., Chittrakarn T. Asymmetric polysulfone gas separation membranes treated by low pressure DC glow discharge plasmas //Journal of Applied Polymer Science. 2015. T. 132. №. 24.
- 106. Chen J. T. et al. Surface modification of poly (dimethylsiloxane) by atmospheric pressure high temperature plasma torch to prepare high-performance gas separation membranes //Journal of membrane science. 2013. T. 440. C. 1-8.
- 107. Zhao D. et al. Improved CO2 separation performance of composite membrane with the aids of low-temperature plasma treatment //Journal of Membrane Science. 2019. T. 570. C. 184-193.
- 108. Голубев А. и др. Модификация газоразделительных полимерных мембран в плазме барьерного разряда //Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2012. Т. 13. №. 1. С. 14-14.
- 109. Li K., Meichsner J. Gas-separating properties of membranes coated by HMDSO plasma polymer //Surface and Coatings Technology. 1999. T. 116. C. 841-847.

- 110. Nagasawa H. et al. Facile low-temperature route toward the development of polymer-supported silica-based membranes for gas separation via atmospheric-pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition //Journal of Membrane Science. 2021. T. 638. C. 119709.
- 111. Roualdes S. et al. Gas separation properties of organosilicon plasma polymerized membranes //AIChE journal. − 1999. − T. 45. − №. 7. − C. 1566-1575.
- 112. Равдель А. А., Пономарева А. М. Краткий справочник физикохимических величин. Изд. 8-е. – 1983.
- 113. Efimova E. A., Syrtsova D. A., Teplyakov V. V. Gas permeability through graphite foil: The influence of physical density, membrane orientation and temperature //Separation and Purification Technology. 2017. T. 179. C. 467-474.
- 114. Zinoviev A. V. et al. Modification of Polyvinyltrimethylsilane in Direct-Current Discharge //High Energy Chemistry. 2021. T. 55. C. 407-413.
- 115. Syrtsova D. A. et al. 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. T. 3. C. 43-51.
- 116. Piskarev M. et al. Depth profile analysis of the modified layer of poly (vinyltrimethylsilane) films treated by direct-current discharge //Coatings. -2021. T. 11. N. 11. C. 1317.
- 117. Syrtsova D. et al. The gas permeability properties of poly (vinyltrimethylsilane) treated by low-temperature plasma //Journal of Applied Polymer Science. -2022. -T. 139. No. 41. -C. e52821.
- 118. Zinoviev A. V. et al. Modification of Polyvinyltrimethylsilane Films by a 40 kHz Glow Discharge Plasma //Inorganic Materials: Applied Research. 2024. T. 15. №. 2. C. 545-552.
- 119. Syrtsova D. A. et al. Effect of Low-Temperature Plasma on the Structure of Surface Layers and Gas-Separation Properties of Poly

(Vinyltrimethylsilane) Membranes //Membranes and Membrane Technologies. – $2023. - T. 5. - N_{\odot}. 2. - C. 98-106.$

120. Piskarev M. S. et al. Contact properties and surface structure of polypyromellitimide films modified by direct-current discharge //High Energy Chemistry. -2021.-T.55.-C.313-320.