

На правах рукописи

ЗИНОВЬЕВ АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ

**ПОВЕРХНОСТНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ
МЕМБРАН ИЗ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА В
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА**

1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в лаборатории высокотехнологичных полимеров для газоразделительных мембран (отдел полимерных конструкционных материалов) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН).

Научный руководитель:	Кузнецов Александр Алексеевич доктор химических наук, профессор
Официальные оппоненты:	Титов Валерий Александрович доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник научно-исследовательского отдела 3 ФГБУН ИХР им. Г.А. Крестова РАН
	Алентьев Дмитрий Александрович кандидат химических наук, Старший научный сотрудник лаборатории №10 «Кремнийорганических и углеводородных циклических соединений» ФГБУН ИНХС им. А.В. Топчиева РАН
Ведущая организация:	Филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС, Санкт-Петербург

Защита состоится «27» февраля 2025 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01) при ИСПМ РАН по адресу: 117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСПМ РАН и на сайте института: <https://ispm.ru/>

Автореферат разослан «__» _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01)

доктор химических наук



Борщев О. В.

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования.

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 научной 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 поверхности полимера, образуются новые функциональные группы, изменяются химический состав и фазовая морфология поверхности. Эти изменения оказывают значительное влияние на поверхностные, адгезионные и транспортные свойства. Благодаря минимальной глубине модифицированного слоя, составляющей, 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 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 науч-

ной проблемой. Примеры применения для этой цели НТП известны, но в большинстве случаев применялись к первапорационным мембранам. С использованием НТП также получали покрытия для газоразделительных мембран методом плазмохимического осаждения из газовой фазы, содержащей пары специально введенного мономера. Использование 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 воздействия низкотемпературной плазмы на химическое строение, морфологию и газоразделительные свойства плёнок ПВТМС, оценка применимости данного способа модифицирования поверхности по отношению к газоразделительным мембранам.

Для достижения поставленной цели исследования определены 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 диссертационной работы.

Научная новизна заключается в том, что впервые для плёночной мембраны ПВТМС 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 разделения пары кислород/азот до ~ 10 практически без потери проницаемости.

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.

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 га-

зоразделительных 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 аргонной кластерной пушки, атомно-силовая (АСМ) и сканирующая электронная (СЭМ) микроскопия, методика изучения газоразделительных характеристик плёнок с использованием газохроматографической колонки.

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 положительным

сравнением полученных экспериментальных данных с данными, известными из литературы.

Апробация работы.

Основные теоретические положения и проблематика диссертационного исследования обсуждались на следующих научно-практических конференциях: Восьмая всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2020».- Москва. 2020; XXVII межд. науч. конф. «Ломоносов 2020» секция «Химия». - Москва. 2020; XLVII межд. молод. науч. конф. «Гагаринские чтения – 2021».- Москва. 2021; IX Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазменной химии.- Иваново. 2021; XVII Международная научно-практическая конференция «Микитаевские чтения».- Нальчик. 2021; 15-я международная конференция «Плёнки и покрытия – 2021».- Санкт – Петербург. 2021; XXVIII межд. науч. конф. «Ломоносов 2021» секция «Химия». - Москва. 2021; 16-я международная научно-техническая конференция «Вакуумная техника, материалы и технология».- Москва. 2022; XXIX межд. науч. конф. «Ломоносов 2022» секция «Химия». - Москва. 2022; 29-я Всероссийской научно-технической конф. с междунар. участ. «Вакуумная техника и технологии – 2022». – Санкт-Петербург. 2022; 16-я Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». – Санкт-Петербург. 2022; XVIII международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы Микитаевские чтения». – Нальчик. 2022; межд. науч. конф. «Ломоносов 2023» секция «Химия». - Москва. 2023; 17-я международная научно-техническая конференция «Вакуумная техника, материалы и технология».- Москва. 2023; Всероссийская (с международным участием) конференция "Физика низкотемпературной плазмы 2023".- Казань. 2023; XIX международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы Микитаевские чтения». – Нальчик. 2023; IX Бакеевская всероссийская с международным участием школа-конференция «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные композиты». – Тула. 2023; 17-я Санкт-Петербургская кон-

ференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». – Санкт-Петербург. 2023.

Публикации. По материалам диссертационной работы было сделано 18 докладов на научных конференциях разного уровня и опубликовано 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и РИНЦ.

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 состоит 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 предположительный механизм изменений, происходящих в поверхностном слое плёнок ПВТМС под воздействием разряда постоянного тока.

Раздел 3.1 Изменение физико-химических свойств поверхности поливинилтриметилсилана

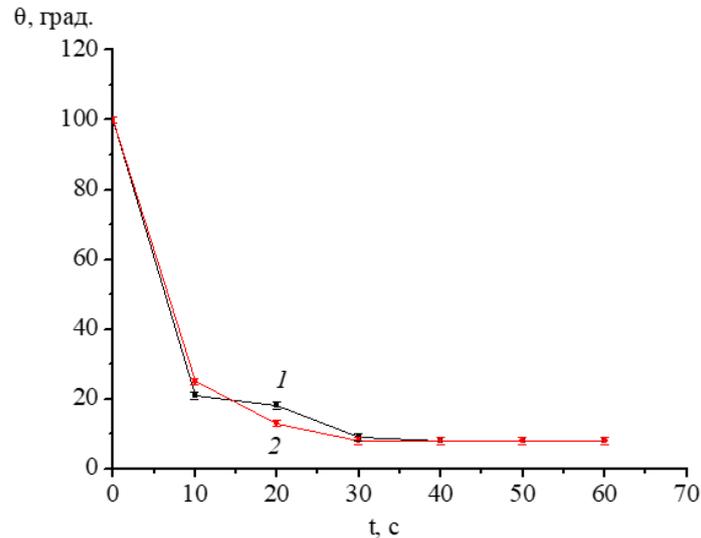


Рисунок 1 – Зависимость краевого угла смачивания по воде ($\theta_{\text{в}}$) от времени обработки (t) образца ПВТМС после обработки в разряде постоянного тока при $I=50$ мА, $p=15$ Па на аноде (1) и на катоде (2)

Обработку поверхности плёнок ПВТМС проводили в разряде постоянного тока (анод/катод, $I=50$ мА, $p=15$ Па, $t=10-60$ с). Как видно из зависимости на рисунке 1, процесс модифицирования поверхности ПВТМС в разряде постоянного тока протекает для катода и анода с примерно одинаковой скоростью. После 30 секунд воздействия НТП значения $\theta_{\text{в}}$ выходят на постоянный уровень (плато) и с дальнейшим увеличением времени модификации практически не меняются.

Также обработку проводили в разряде переменного тока с частотой 40 кГц на установке АТТО LF НА ($p=80$ и 110 Па, мощность 130 Вт, $t=15-60$ с). В данных условиях процесс гидрофилизации происходит медленнее, чем в разряде постоянного тока, однако через 45 секунд достигаются аналогичные значения $\theta_{\text{в}}$ (рисунок 2).

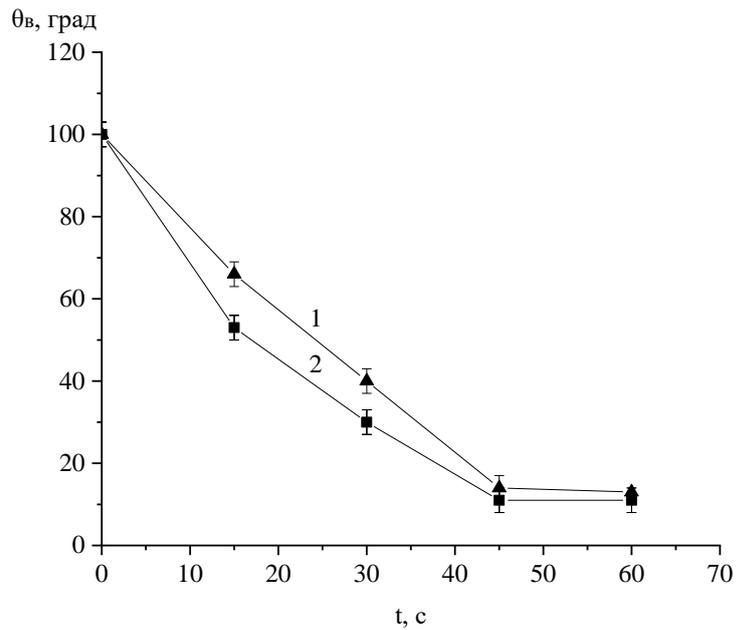


Рисунок 2 – Зависимость краевого угла смачивания по воде ($\theta_{\text{в}}$) для пленки ПВТМС от времени обработки (t) в разряде 40 кГц при (1) 110 и (2) 80 Па

Для исследуемых плёнок были рассчитаны значения поверхностной энергии γ . Диаграммы для анода и катода ($t=30$ с) и 40 кГц (110 Па, 45 с) представлены на рисунке 3.

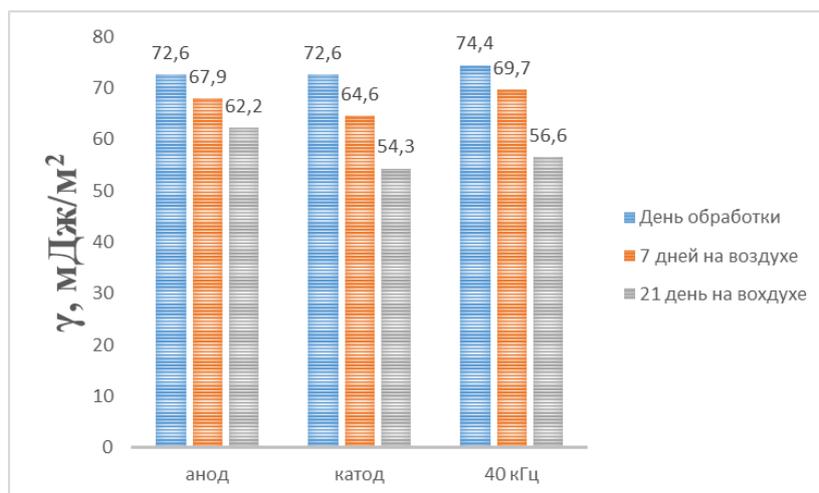


Рисунок 3 – Значения поверхностной энергии для плёнок, обработанных разряде постоянного тока на катоде и аноде и в разряде частотой 40 кГц

Как видно из диаграммы, после обработки в НТП значение γ возрастает для всех режимов, однако полученные свойства ухудшаются со временем, выходя на постоянный уровень, значения которого всё же выше, чем для исходного образца (25,2 мДж/м²).

3.2 Изменение химического строения поверхности плёнок поливинилтри-метилсилана после низкотемпературной плазмы

Изменение химического строения поверхности плёнок ПВТМС после воздействия НТП изучали методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). По обзорным спектрам были рассчитаны значения атомного содержания % элементов на поверхности до и после обработки в разряде постоянного тока и в разряде с частотой 40 кГц. Полученные значения представлены в таблицах 1-2. Исходя из представленных данных, понятно, что в процессе модифицирования поверхности ПВТМС в данных условиях наблюдается сильный прирост содержания атомов кислорода на поверхности, в то время как содержание углерода значительно снижается. На аноде в идентичных условиях процесс химических изменений на поверхности более интенсивен, чем на катоде. В разряде 40 кГц процесс менее интенсивен, однако тенденция та же.

Таблица 1 – Атомные концентрации элементов на поверхности плёнок ПВТМС до и после воздействия постоянного тока

Образец	Атомное содержание, %-ат.						Атомное соотношение C/Si
	C	O	Si	N	Al	Na	
Исходный	83,0	1,7	15,3	-	-	-	5,4
Обработка на аноде в течение 10 с	41,0	44,2	14,6	0,1	0,1	-	2,8
Обработка на аноде в течение 30 с	30,2	48,9	19,7	0,4	0,3	-	1,5
Обработка на аноде в течение 60 с	23,3	52,3	21,9	0,9	0,6	-	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

Таблица 2 – Атомные концентрации элементов на поверхности плёнок ПВТМС в разряде с частотой 40 кГц (110 Па)

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

Более информативными являются спектры высокого разрешения C1s, O1s и Si2p. Параметры их аппроксимации отображены в таблицах 3-5. А наиболее интересными для рассмотрения из них являются спектры Si2p. 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. Из анализа представленных данных видно, что процесс образования SiO_x на аноде происходит наиболее интенсивно, уже в первые 10 секунд интенсивность пика 3 превышает остальные, а спустя 60 секунд обработки практически все количество Si переходит в SiO_x. На катоде в тех же условиях процесс протекает несколько медленнее, однако по тому же пути.

Таблица 3 – Параметры аппроксимации спектров высокого разрешения пленок ПВТМС, обработанных на аноде

Образец	Параметры	C1s			Si2p3			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	-	-	-	1,5	1,75
	%	78	22	-	-	-	100	100

Таблица 4 – Параметры аппроксимации спектров высокого разрешения пленок ПВТМС, обработанных на катоде

Образец	Параметры	C1s			Si2p			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

Таблица 5 – Параметры аппроксимации спектров высокого разрешения образцов ПВТМС, модифицированных в разряде с частотой 40 кГц (110 Па)

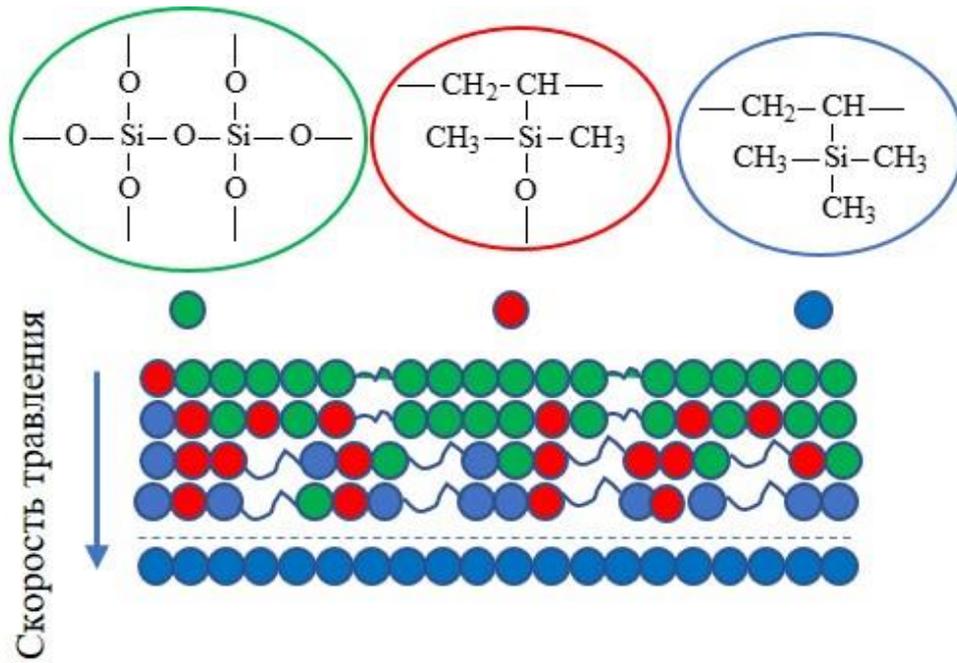
Образец	Параметры	C1s				Si2p3			O1s
		1	2	3	4	1	2	3	
Исходный	Есв, эВ	284,5	-	-	-	100,5	101,8		532,1
	ПШПВ, эВ	1,22	-	-	-	0,88	1,1		1,49
	%	100	-	-	-	92	8		100
15 с	Есв, эВ	284,5	285,2	286,5	288,6	100,6	101,7	-	532,7
	ПШПВ, эВ	1,2	1,2	1,7	1,7	0,98	1,5	-	2,4
	%	56	30	11	4	78	22	-	100
30 с	Есв, эВ	284,5	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 с	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 с	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

Обработка в разряде 40 кГц в выбранных условиях приводит к тем же химическим изменениям, что и в случае разряда постоянного тока, но изменения происходят за более длительное время. Так, картина при обработке в тече-

ние 60 с близка к обработке на катоде в течение 10 с. Но более плавно виден переход $\text{SiC}_4 \rightarrow \text{SiC}_x\text{O}_y \rightarrow \text{SiO}_x$.

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. Спустя 6 минут от начала травления исходной плёнки ПВТМС толщиной 1,5 мкм был получен кратер глубиной до подложки и определена скорость травления чистого ПВТМС, составившая ~ 250 нм/мин. Данные аналогичных исследований проведены и для модифицированного в плазме образца. По мере углубления в модифицированную плёнку химический состав градиентно меняется от соответствующего модифицированному образцу к исходному. Следует отметить, что 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 истинную скорость травления полученного функционального слоя, поэтому его толщину определяли сравнением глубин кратера для модифицированного и для не модифицированного образца ПВТМС за одинаковое время. Оценочная толщина модифицированного слоя составляет ~ 40 нм. Схематически строение модифицированного слоя приведено на рисунке 4, красным на нём обозначена в качестве примера лишь одна из возможных вариаций SiC_xO_y .



1

Рисунок 4 – Схема градиентного модифицированного в НТП слоя плёнки ПВДМС

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 ПВДМС: $\text{Si}(\text{—O—})_4 \rightarrow \text{SiC}(\text{—O—})_3 \rightarrow \text{SiC}_2(\text{—O—})_2 \rightarrow \text{SiC}_3(\text{—O—})_1 \rightarrow \text{SiC}_4$. 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. 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.

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 для цели повышения адгезии - скорее плюс - за счёт увеличения удельной площади взаимодействия, но в случае настолько тонких (40 нм) функциональных слоёв - подлежит контролю во избежание повреждений. 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 6.

Таблица 6 – Величины средней (R_a) и (R_{ms}) (постоянный ток)

Образец	R_a , нм	R_{ms} , нм	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. Данные АСМ и рассчитанные величины средней (R_a) и среднеквадратичной (R_{ms}) шероховатости для плёнок, модифицированных в разряде частотой 40 кГц, представлены в таблице 7. Показано, что для данного разряда шероховатость модифицированных пленок заметно выше, чем для обработанных в разряде постоянного тока.

Таблица 7 – Величины средней (R_a) и (R_{ms}) (40 кГц, 130 Вт, 110 Па)

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

Исходя из совокупности данных морфологии и изменения химии поверхности, можно сделать вывод о том, 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 условиях, гораздо более интенсивно.

3.6 Изучение изменения газоразделительных свойств модифицированных в низкотемпературной плазме плёнок поливинилтриметилсилана

Наиболее важным в практическом отношении результатом воздействия НТП на поверхность плёнок ПВТМС является изменение газоразделительных характеристик, в частности, изменения проницаемости P и идеальной селективности α . В результате обработки в оптимальном режиме (анод, 15 Па, 50 мА, 30 с) плёнки ПВТМС по соотношению P/α по паре кислород/азот удалось выйти за границу диаграммы Робсона 2008 года. Основные результаты по проницаемости и селективности представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Газоразделительные характеристики плёнок ПВТМС до и после обработки на аноде

Образец	$t_{\text{обр.}}, \text{с}$	$P, \text{Баррер}$					$\alpha_{\text{ид.}}$
		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 Баррер = $10^{-10} \text{ см}^3 (\text{н.у.}) \text{ см}/(\text{с см}^2 \text{ см рт.ст.})$

Как видно из представленных данных, с увеличением времени воздействия плазмы растёт газопроницаемость, но страдает селективность. Это объясняется, по-видимому, тем, что весь функциональный слой состоит из SiO_x , который из-за хрупкости легко повреждается с образованием микротрещин. Вероятно, для обеспечения улучшения показателей газоразделительных свойств необходима структура SiC_xO_y , где $x+y = 4$.

Для плёнок, обработанных на катоде тоже получены результаты по газоразделению. Эффект от модификации присутствует, но он значительно ниже оптимального. Данные представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Газоразделительные характеристики плёнок ПВТМС до и после обработки на катоде

Образец	$t_{обр.}, c$	$P, \text{Баррер}$					$\alpha_{ид.}$
		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 $\alpha_{ид} = 7$, а с увеличением времени обработки характеристики ухудшаются, как и в случае анода. Следует заметить, что в обоих случаях значительно возрастает селективность проницаемости при достаточно небольших изменениях общей проницаемости, что и позволило выйти за границу диаграммы Робсона 2008 г.

Для плёнок, модифицированных в разряде 40 кГц также были получены значения параметров газоразделения, представленные в таблицах 10 и 11.

Таблица 10 – Проницаемость газов P для пленок ПВТМС, модифицированных в разряде переменного тока ($I_{п}=40 \text{ кГц}$, $t_{п}= 45 \text{ с}$)

Образец	Давление в камере, Па	$P_{эфф.}, \text{Баррер}$				
		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	110	210	20	57	12	250

Таблица 11 – Селективность проницаемости газов α для пленок ПВТМС, модифицированных в разряде переменного тока ($I=40$ кГц, $t = 45$ с)

Образец	Давление в камере, Па	α			
		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	110	5,2	10,8	22,7	12,8

Как видно из приведённых таблиц, в заданных условиях в разряде с частотой 40 кГц (при давлении 110 Па) после модифицирования тоже есть положительный эффект для газоразделительных свойств, газопроницаемость даже несколько повышается. Из этого следует, что при должной оптимизации процесса обработки данный эффект можно улучшить, хотя это не являлось главной целью данной работы. При давлении рабочего газа 80 Па этот эффект исчезает, хотя поверхность по показателю θ_v является гидрофильной. Это объясняется тем, что в этих условиях плазма может повредить функциональный слой за счёт излишне высокой интенсивности 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 $\alpha=10$, 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 $\text{Si}(\text{-O-})_4$ до $\text{Si}(\text{-C-})_4$. 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.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК:**

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. – С. 43-51.
4. Piskarev M., Skryleva E., Gilman A., Senatulin B., Zinoviev A., Gatin A., Syrtsova D., Teplyakov V., Kuznetsov A. Depth profile analysis of the Modified Layer of Poly(vinyltrimethylsilane) Films Treated by Direct-Current Discharge // Coatings. 2021. №11. V. 11. P. 1317-1318
5. Syrtsova D., Piskarev M., Zinoviev A., Kuznetsov A., Skryleva E., Gilman A., Teplyakov V. The gas permeability properties of poly(vinyltrimethylsilane) treated by low-temperature plasma // Journal of Applied Polymer Science. 2022 V.139 e52821
6. Gilman A. B., Zinovev A. V., Kuznetsov A. A. Organosilicon-Based Hybrid Materials Produced Using Low Temperature Plasma // High Energy Chemistry. 2022. №6. V.56. P. 470-478
7. Syrtsova D., Zinoviev A., Piskarev M., Skryleva E., Gatin A., Gilman A., Gaidar A., Kuznetsov A., Teplyakov V. Effect of Low-Temperature Plasma on the Struc-

ture of Surface Layers and Gas-Separation Properties of Poly(vinyltrimethylsilane) Membranes // Membranes and Membrane Technologies. 2023. V. 5. P. 117-127

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

Тезисы в сборниках трудов конференций:

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. Различия в воздействии разрядов постоянного и переменного тока на поверхность плёнок

поливинилтриметилсилана.// Сборник тезисов IX Бакеевской всероссийской с международным участием школы-конференции «Макромолекулярные нанобъекты 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)