

УДК 541.64+621.384.5

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА В РАЗРЯДЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА

© 2021 г. А. В. Зиновьев^а, М. С. Пискарев^а*, Е. А. Скрылева^б, Б. Р. Сенатулин^б, А. К. Гатин^с,
А. Б. Гильман^а**, Д. А. Сырцова^д, В. В. Тепляков^д, А. А. Кузнецов^а

^аИнститут Синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук,
ул. Профсоюзная, 70, Москва, 117393 Россия

^бНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Ленинский просп., Москва, 119049 Россия

^сФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

^дИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

*E-mail: mikhailpiskarev@gmail.com

**E-mail: plasma@ispm.ru

Поступила в редакцию 28.04.2021 г.

После доработки 02.05.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Исследован процесс модифицирования поливинилтриметилсилана под воздействием разряда постоянного тока при пониженном давлении. Пленки полимера помещали на аноде и катоде, в качестве рабочего газа использовали фильтрованный атмосферный воздух. Установлено, что под действием разряда поверхность образцов приобретала свойство гидрофильности. Химический состав исходной и модифицированных пленок был исследован методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии, а морфология – методом атомно-силовой микроскопии. Было показано, что воздействие плазмы приводит к образованию на поверхности слоя, по химическому составу близкому к оксиду кремния и увеличению шероховатости поверхности поливинилтриметилсилана.

Ключевые слова: поливинилтриметилсилан, разряд постоянного тока, обработка на аноде и катоде, гидрофильность, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, атомно-силовая микроскопия, образование оксида кремния, шероховатость поверхности

DOI: 10.31857/S0023119321050132

Поливинилтриметилсилан (ПВТМС) широко применяется для получения асимметричных полимерных мембран, которые могут быть использованы в процессах первапорации, мембранной дистилляции, газоразделения и т.п. [1–4]. Недостатком газоразделительных ПВТМС мембран при высокой их производительности является уровень селективности ряда газов, в частности, селективности по паре O_2/N_2 , недостаточный для эффективного применения мембран на основе этого полимера в современных процессах газоразделения. В связи с этим возникает необходимость улучшения разделительных характеристик ПВТМС, в том числе, путем модификации входной поверхности мембраны. В настоящее время наиболее эффективным, технологичным и экологически чистым методом модифицирования полимеров, в том числе полимерных мембран, с целью изменения их поверхностных свойств яв-

ляется воздействие низкотемпературной плазмы [3–7].

В работе [8] изучали возможность повышения селективности путем формирования на поверхности пленки ПВТМС тонкого слоя полимера методом плазмохимической полимеризации смеси $C_2F_6 + CH_4$ в низкотемпературной плазме ВЧ-разряда (40.56 МГц) или путем фторирования с использованием плазмы SF_6 . Однако заметного эффекта получено не было.

В работе [4] нами было показано, что модифицированный поверхностный слой, обеспечивающий существенное улучшение первапорационных характеристик мембран ПВТМС, может быть сформирован при воздействии на мембрану низкотемпературной плазмы разряда промышленной частоты (рабочий газ–воздух).

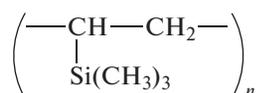
В работе [9] было установлено, что воздействие низкотемпературной плазмы разряда по-

стоянного тока (рабочий газ—воздух) на поверхность пленок ПВТМС заметно улучшает их газоселективные свойства (отношение проницаемость/селективность разделения O_2/N_2 превышает границу диаграммы Робсона).

Воздействие разряда постоянного тока для модифицирования ПВТМС ранее не исследовали. В этой связи значительный интерес представляет изучение этого процесса и исследование изменений, происходящих в составе и морфологии поверхности данного полимера.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объект исследования ПВТМС — стеклообразный полимер ($T_{ст} = 155^\circ$), имеющий большой внутренний свободный объем и отличающийся высокой газопроницаемостью. Структурная формула полимера приведена ниже.



В работе использовали гомогенные пленки ПВТМС, которые получали поливом 5% раствора полимера в толуоле на целлофановую подложку с последующим вакуумированием до достижения постоянного веса. Образцы пленок толщиной 60–80 мкм хранили в эксикаторе.

Модифицирование пленок ПВТМС проводили в разряде постоянного тока при пониженном давлении на установке и с использованием методики, которые подробно описаны нами в работе [10]. Образцы размером $5 \times 5 \text{ см}^2$ помещали на аноде или катоде, в качестве рабочего газа использовали фильтрованный атмосферный воздух, давление в системе составляло $\sim 20 \text{ Па}$, ток разряда 50 мА, время обработки варьировали от 10 до 60 с. Воздействию разряда подвергали одну сторону образца, не соприкасающуюся с подложкой при его получении.

Контактные свойства поверхности характеризовали величинами краевых углов смачивания (θ), измеренных с помощью прибора Easy Drop DSA100 (KRUSS, Германия) и программного обеспечения Drop Shape Analysis V.1.90.0.14 по двум рабочим жидкостям — деионизованной воде (θ_w) и глицерину ($\theta_{гл}$) (погрешность $\pm 1^\circ$). Измерения проводили как непосредственно после модифицирования пленок, так и после их хранения до 40 сут на воздухе при комнатных условиях. Величину работы адгезии (W_a), полной поверхностной энергии (γ), ее полярного (γ^p) и дисперсионного (γ^d) компонентов рассчитывали по методике [11] на основании полученных экспериментально величин θ .

Исследование химического состава поверхности исходного и модифицированного в плазме образцов

ПВТМС проводили методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Спектры РФЭС регистрировали с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра PHI5500VersaProbeII с монохроматическим излучением $AlK\alpha$ ($h\nu = 1486.6 \text{ эВ}$) 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. Аппроксимацию спектров выполняли нелинейным методом 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 $C1s$ ПВТМС — 284.4 эВ и $Si2p$ — 100.5 эВ [12], погрешность определения энергий связи составляла $\pm 0.2 \text{ эВ}$.

Морфологию поверхности образцов пленок изучали с использованием атомно-силового микроскопа “Solver HV” (НТ-МДТ, Россия) в атмосфере воздуха при нормальных условиях с использованием стандартных кантилеверов марки НА-НС (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).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходная пленка ПВТМС имеет гидрофобную поверхность и характеризуется значениями краевых углов смачивания по воде $\theta_w = 100^\circ$ и по глицерину $\theta_{гл} = 84^\circ$. На рис. 1 представлена зависимость величины θ_w от времени обработки пленки (t) в разряде постоянного тока на аноде (1) и катоде (2) при давлении $\sim 20 \text{ Па}$ и токе разряда 50 мА. Видно, что воздействие плазмы в течение 10 с приводит к гидрофилизации поверхности, а минимальное значение $\theta_w = 8^\circ$ достигается при времени обработки 30 с и при дальнейшем увеличении времени не изменяется. Полученные результаты коррелируют с данными работы [13], в которой изначально гидрофобные пленки, полученные полимеризацией винилтриметилсилана в плазме ВЧ-разряда ($\theta_w = 90\text{--}96^\circ$) и затем дополнительно обработанные в ВЧ-разряде в атмосфере кислорода становились гидрофильными ($\theta_w \leq 10^\circ$).

При хранении модифицированных образцов на воздухе при комнатной температуре величина

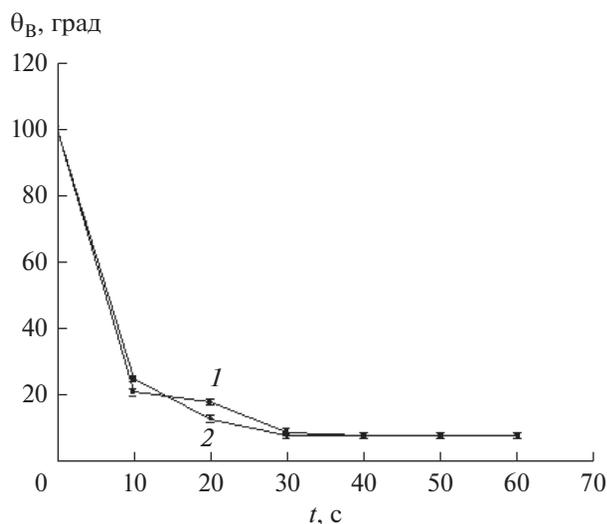


Рис. 1. Зависимость краевого угла смачивания по воде ($\theta_{\text{в}}$) для пленки ПВТМС от времени обработки (t) в разряде постоянного тока на аноде (1) и катоде (2).

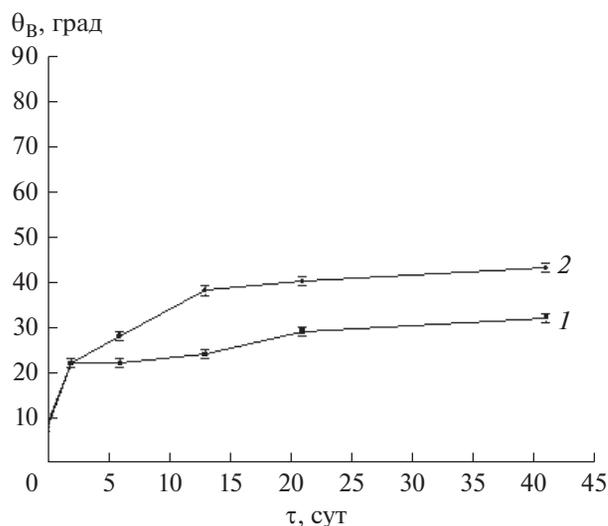


Рис. 2. Зависимость краевого угла смачивания по воде ($\theta_{\text{в}}$) от времени хранения модифицированного образца ПВТМС на воздухе при комнатных условиях (τ) после обработки в разряде постоянного тока на аноде (1) и катоде (2).

$\theta_{\text{в}}$ незначительно увеличивается в течение первых 3 сут, но эффект модифицирования сохраняется на высоком уровне, даже спустя 40 сут после обработки независимо от времени обработки пленки остаются гидрофильными ($\leq 60^\circ$). В качестве примера на рис. 2 приведена зависимость величины $\theta_{\text{в}}$ от времени хранения для образца ПВТМС, модифицированного при $I = 50$ мА, $p = 20$ Па и $t = 30$ с.

В Табл. 1 представлены поверхностные характеристики пленок ПВТМС, модифицированных в плазме при времени обработки 30 с. Приведены данные по величинам $\theta_{\text{в}}$, $\theta_{\text{гл}}$, работе адгезии ($W_{\text{а}}$), полной поверхностной энергии (γ), ее полярному (γ^{p}) и дисперсионному (γ^{d}) компонентам. Видно, что обработка в плазме приводит к существенной гидрофилизации поверхности, увеличению полной поверхностной энергии пленок в 4–5 раз и

многократному (в 45–50 раз) росту ее полярного компонента. При хранении модифицированных образцов на воздухе поверхностная энергия несколько уменьшается за счет уменьшения полярного компонента, но остается на уровне, в несколько раз превышающем исходный.

Нами было показано, что изменения поверхностных свойств полимеров, модифицированных в разряде постоянного тока, связаны с изменением химического состава и морфологии поверхности [14, 15]. Для изучения химического состава поверхности пленок ПВТМС был использован метод РФЭС. На рис. 3 показаны обзорные спектры пленок ПВТМС до и после обработки в плазме на аноде и катоде, в Табл. 2 приведены концентрации элементов, рассчитанные по этим

Таблица 1. Поверхностные свойства пленок ПВТМС, модифицированных в разряде постоянного тока на аноде и катоде ($I = 50$ мА, $p = 20$ Па, $t = 30$ с) и после хранения на воздухе при комнатных условиях

Образец	Хранение, сут.	θ , град.		$W_{\text{а}}$, мДж/м ²		γ , мДж/м ²		
		$\theta_{\text{в}}$	$\theta_{\text{гл}}$	$W_{\text{в}}$	$W_{\text{гл}}$	γ	γ^{p}	γ^{d}
Исходный	—	100	84	60.2	70.0	25.2	1.0	24.2
Обработка на аноде	—	8	7	144.9	126.3	72.6	56.2	16.4
	7	22	20	140.3	123.0	67.9	51.6	16.3
	40	32	28	134.5	119.4	62.2	45.0	17.2
Обработка на катоде	—	8	8	144.9	126.2	72.6	56.4	16.2
	7	28	25	137.1	120.9	64.6	48.0	16.6
	40	43	37	126.0	114.0	54.3	36.3	18.3

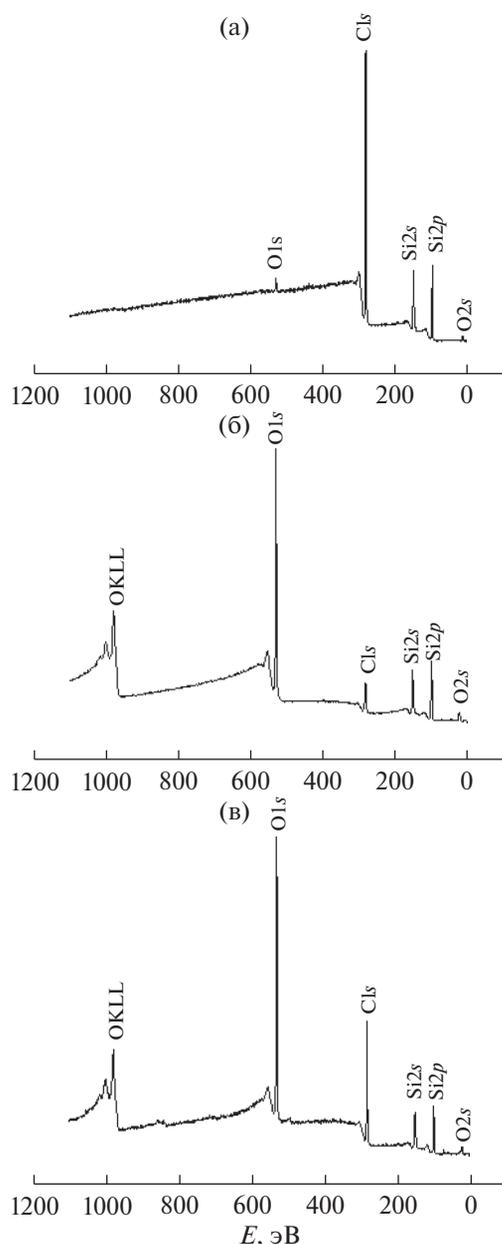


Рис. 3. Обзорные спектры пленок ПВТМС до (а) и после обработки в разряде постоянного тока в течение 30 с на аноде (б) и катоде (в).

спектрам. Видно, что химический состав исходной поверхности соответствует формуле ПВТМС с малой атомной концентрацией кислорода, однако после модифицирования происходят кардинальные изменения. Прежде всего, наблюдается появление высоких атомных концентраций кислорода, равных (при обработке на катоде) или превышающих (при обработке на аноде) концентрацию углерода, при этом отношение концентраций углерода и кремния (C/Si) снижается в 2 раза при обработке на катоде и более чем в 3 раза при обработке на аноде. Понимание природы

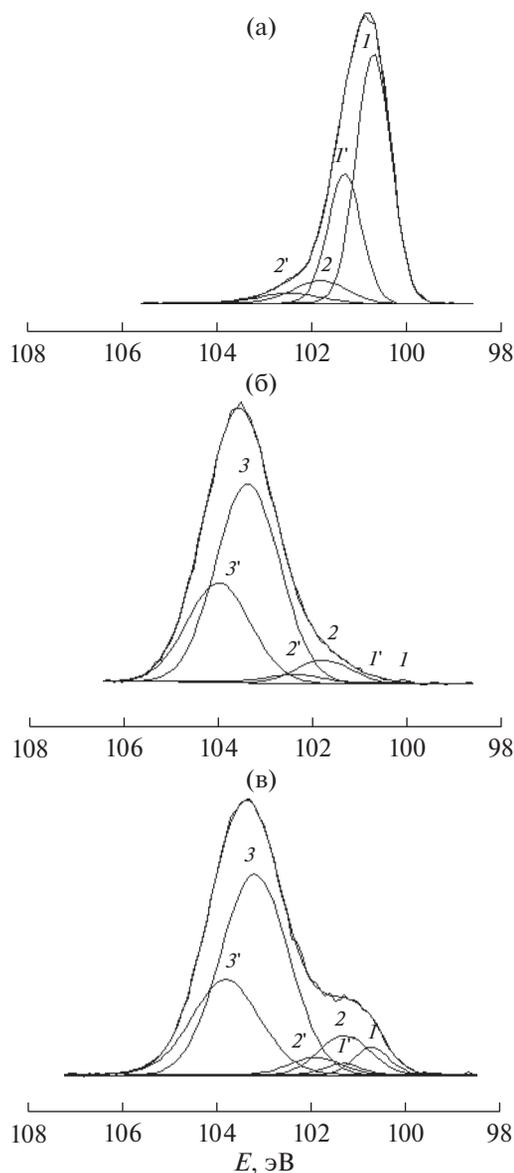


Рис. 4. Спектры Si2p пленок ПВТМС до (а) и после обработки в плазме в течение 30 с на аноде (б) и катоде (в). Пики 1, 2 и 3 – Si2p3/2; пики 1', 2' и 3' – Si2p1/2.

этих изменений дает анализ спектров высокого разрешения кремния Si2p (рис. 4).

В исходном ПВТМС спектр Si2p представлен дублетом 2p3/2-2p1/2 (1-1' на рис. 4а), энергия связи которого (E = 100.5 эВ) соответствует координации атомов кремния тремя группами CH₃ и одной группой CH₂ в структурной формуле полимера [12]. Доля мало интенсивного дублета 2-2' (E = 101.8 эВ) от связи Si-O не превышает 10%, что соответствует найденной концентрации кислорода (1.8 ат. %).

В образцах после модифицирования максимум спектра Si2p сместился в область более высоких энергий. Энергия связи основного дуб-

Таблица 2. Атомные концентрации элементов на поверхности пленок ПВТМС до и после обработки в плазме на аноде и катоде ($I = 50$ мА, $p = 20$ Па, $t = 30$ с)

Образец	Концентрации, ат %				C/Si	O/Si	O/C
	C	O	Si	N			
Исходный	83.0	1.7	15.3	—	5.4	0.1	0.02
Обработан на аноде	30.4	49.3	19.9	0.4	1.5	2.5	1.6
Обработан на катоде	42.8	40.5	16.4	0.3	2.6	2.5	1.0

лета 3–3' составляет 103.5 эВ, что соответствует тетрагональной координации атомов кремния атомами кислорода. В образце, обработанном на катоде (рис. 4в), можно различить мало интенсивные дублеты 1–1' от ПВТМС (~6%) и 2–2' (~12%), характерные для частично окисленного кремния. В образце, модифицированном на аноде (рис. 4б), доля этих дублетов значительно меньше: дублет 1–1' практически не различим ($\leq 1\%$), а доля дублета 2–2' менее 5%.

В спектре C1s исходного образца ПВТМС (рис. 5а) представлен один пик, энергия связи которого $E = 284.4$ эВ соответствует химической связи групп CH_3 и CH_2 с атомом кремния в структурной формуле полимера [12]. В модифицированных образцах (рис. 5 б, в) спектр C1s уширен и хорошо различимы пики от функциональных групп C–OH – пик 2 ($E = 286.3$ эВ) и COOH – пик 3 ($E = 288.9$ эВ). Доля пиков 2 и 3 составляет от 15 до 20%, что приводит к увеличению общей концентрации кислорода и увеличению отношения O/Si. Практически полное превращение связей Si–C в связи Si–O и существенное уменьшение содержания атомов углерода в результате модификации позволяет предположить, что атомы углерода триметилсилильного фрагмента, по-видимому, были удалены за счет деструкции в плазме в составе летучих продуктов, тогда как атомы углерода основной цепи, в основном, остались в модифицированном слое; часть из них прореагировала с образованием кислородсодержащих функциональных групп.

Таким образом, можно полагать что в результате воздействия плазмы поверхностный слой ПВТМС – это композиционный материал, содержащий дисперсные частицы SiO_2 , распределенные в модифицированной полимерной фазе, в составе которой представлено значительное количество кислородсодержащих групп $\text{CH}_2\text{–OH}$, C=O и C(O)OH .

Наиболее существенные различия между образцами, обработанными на аноде и катоде, заключаются в величине отношения O/C, которое составляет 1.6 на аноде и 1.0 на катоде (табл. 2) и в количестве полностью окисленного кремния,

определенного по спектрам Si2p – 95% на аноде и 80% на катоде. Полученные данные свидетельствуют, что эффективность окисления при модифицировании полимера в разряде постоянного тока при обработке на аноде существенно выше, чем при обработке на катоде.

Методом АСМ были проведены исследования изменения морфологии поверхности пленок ПВТМС, модифицированных в разряде постоянного тока на аноде и катоде. Полученные данные представлены на рис. 6 и в Табл. 3 (пленки обработаны на аноде и катоде при $p = 20$ пА, $I = 50$ мА, $t = 30$ с). Видно, что воздействие плазмы приводит к заметному увеличению шероховатости поверхности полимера, а значения R_a и R_{ms} в существенно большей степени возрастают после обработки пленок на катоде.

Ранее нами было показано, что модифицирование пленок полиэтилентерефталата и полипиромеллитимида в разряде постоянного тока приводит к существенной гидрофилизации поверхности изначально гидрофобных полимеров [15, 16]. Воздействие плазмы (рабочий газ – воздух) вызывает значительное увеличение на поверхности полимеров концентрации кислородсодержащих групп и заметные изменения морфологии – увеличение шероховатости поверхности. Следует отметить, что для указанных полимеров увеличение R_a и R_{ms} в большей степени наблюдалось при обработке пленок на катоде, аналогичные данные были получены нами и при модифицировании

Таблица 3. Величины средней (R_a) и среднеквадратичной шероховатости (R_{ms}) исходной и модифицированной в разряде постоянного тока на аноде и катоде пленок ПВТМС ($I = 50$ мА, $p = 20$ Па, $t = 30$ с)

Образец	Время обработки, с	R_a , нм	R_{ms} , нм
Исходный		0.18	0.23
Обработан на аноде	30	0.8	1.44
Обработан на катоде	30	2.1	2.7

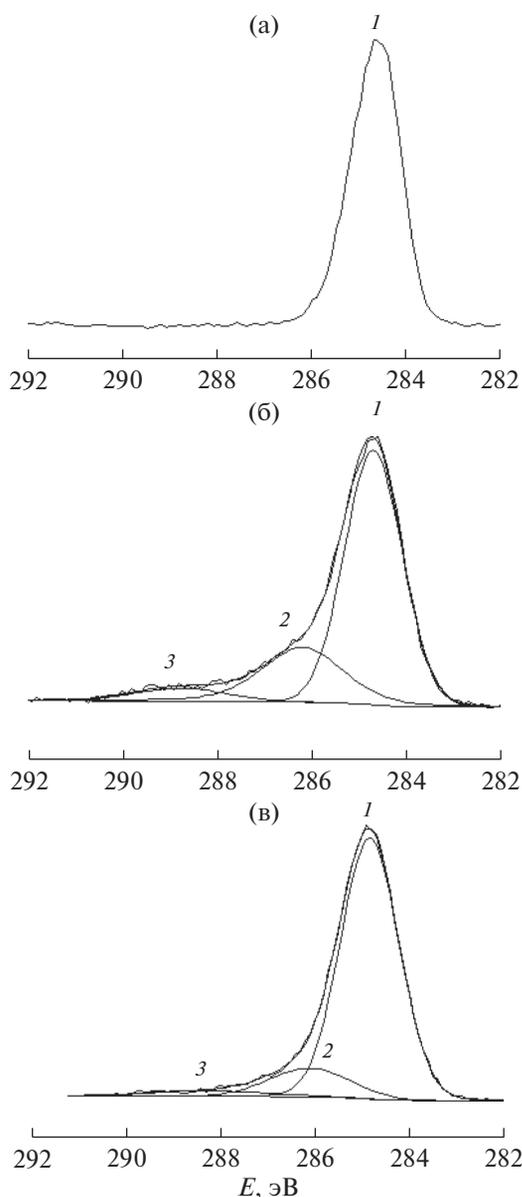


Рис. 5. Спектры $C1s$ пленок ПВТМС до (а) и после обработки в плазме в течение 30 с на аноде (б) и катоде (в).

пленок ПВТМС. Этот факт может быть связан, по-видимому, с различной природой и эффективностью действия активных частиц – электронов и ионов, воздействующих на полимеры на аноде и катоде. Вероятно, воздействие электронов вызывает в большей степени образование кислородсодержащих групп на поверхности пленок, тогда как воздействие ионов за счет процессов травления приводит к большим изменениям морфологии.

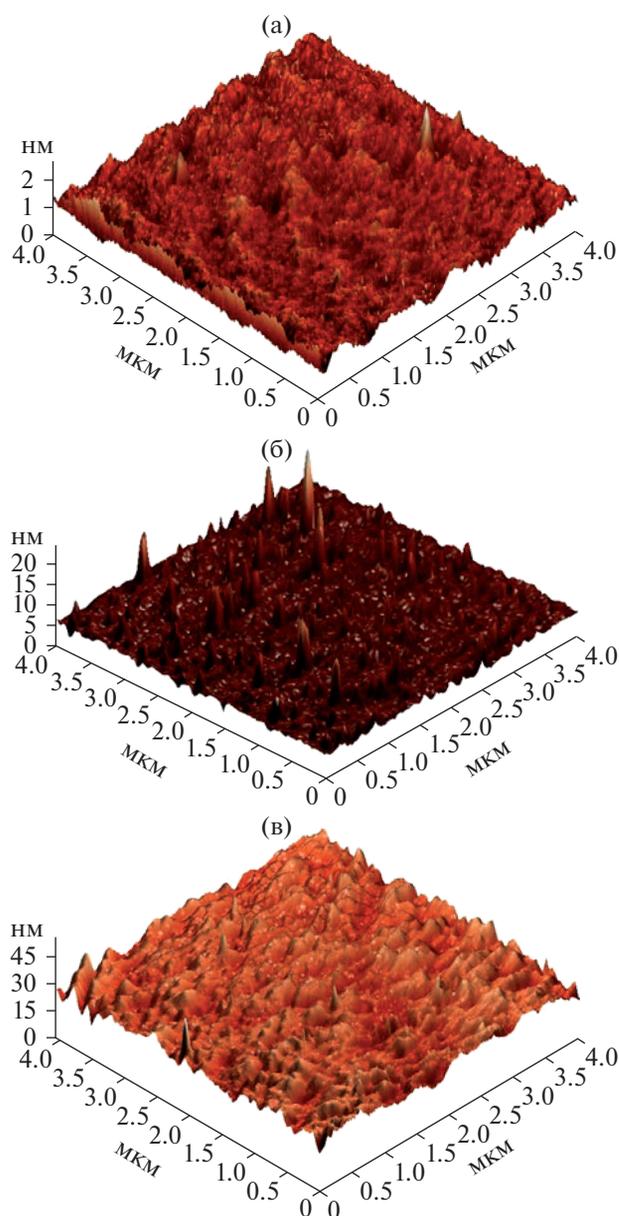


Рис. 6. 3D изображения поверхности исходной (а) и обработанных в плазме в течение 30 с на аноде (б) и катоде (в) пленок ПВТМС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируя полученные результаты, можно заключить, что модифицирование пленок ПВТМС под воздействием разряда постоянного тока на аноде и катоде приводит к значительной гидрофиллизации поверхности, сохраняющейся в течение длительного времени. Полученный эффект связан с существенными изменениями химического состава и морфологии поверхности пленок, исследованными с помощью методов РФЭС и АСМ. Следует отметить, что химический состав поверхностного слоя пленки, модифицированной на

аноде, соответствует, в основном, тетрагональной координации атомов кремния атомами кислорода, т.е., по-видимому, близок к SiO_2 , а увеличение шероховатости выражено в меньшей степени. Для пленки, модифицированной на катоде, изменение химического состава наблюдалось в меньшей степени, тогда как увеличение шероховатости было более заметным. Такое различие при практически одинаковой степени гидрофиллизации поверхности полимера указывает на разный вклад электронов и ионов, генерированных в плазме, в механизм процесса модифицирования.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации тема № 0086-2019-0007 и РФФИ (грант № 20-08-00655). Исследования методом РФЭС проведены на оборудовании центра коллективного пользования “Материаловедение и металлургия” НИТУ МИСиС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Membrane Materials for Gas and Vapor Separation: Synthesis and Application of Silicon-Containing Polymers* / Yampolskii Y., Finkelshtein E. Eds. John Wiley & Sons Ltd. 2017. 420 p.
2. *Nanostructured Polymer Membranes* / Visakh P.M., Nazarenko O. Eds. Scri-vener Publishing LLC. 2016. V. 2. Ch. 3. P. 89.
3. *Volkov A.V., Tsarkov S.E., Gilman A.B., Khotimsky V.S., Roldughin V.I., Volkov V.V.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2015. V. 222. P. 716.
4. *Elkina I.B., Gilman A.B., Ugrozov V.V., Volkov V.V.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 8856.
5. *Энциклопедия низкотемпературной плазмы, Вводный том IV* / Под ред. Фортова В.Е., 2000. М: Наука. С. 393.
6. *Modification of Polymer Properties* / C.F. Jasso-Gastinel, J.M. Kenny Eds., 2017. William Andrew. 232p.
7. *Plasma Science and Technology – Progress in Physical States and Chemical Reactions* / Ed. by Mieno T. 2016. InTech, 574 p.
8. *Ямпольский Ю.П., Белов Н.А., Алентьев А.Ю.* // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 4. С. 387.
9. *Сырцова Д.А., Пискарев М.С., Зиновьев А.В., Кузнецов А.А., Тепляков В.В.* // Известия Академии наук. Сер. Химич. 2020. Т. 69. № 4. С. 819.
10. *Demina T., Zaytseva-Zotova D., Yablokov M., Gilman A., Akopova T., Markvicheva E., Zelenetskii A.* // Surf. Coat. Techn. 2012. V. 207. P. 508.
11. *Wu S.* Polymer Interfaces and Adhesion. N.Y.: Marcel Dekker. 1982. P. 152.
12. *Toth A., Bertoti I., Marletta G., Ferenczy G.G., Mohai M.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 1996. V. 116 B. P. 299.
13. *Wei Y-S., Liu W-Y., Wu H-M., Chen K-S., Cech V.* // Mater. Chem. Phys. 2017. V. 189. P. 183.
14. *Пискарев М.С., Гильман А.Б., Гайдар А.И., Кузнецов А.А.* // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 1. С. 74.
15. *Пискарев М.С., Гильман А.Б., Гатин А.К., Гайдар А.И., Куркин Т.С., Кузнецов А.А.* // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 1. С. 64.
16. *Пискарев М.С., Зиновьев А.В., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гатин А.К., Кечекьян А.С., Караханян М.А., Гильман А.Б., Кузнецов А.А.* // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 4. С. 310.