

## **Модифицирование пленок поливинилтриметилсилана в плазме тлеющего разряда переменного тока**

**А. В. Зиновьев, М. С. Пискарев, А. Б. Гильман,  
Е. А. Скрылева, Б.Р. Сенатулин, А. К. Гатин,  
Д. А. Сырцова, В. В. Тепляков, А. А. Кузнецов**

---

Исследован процесс поверхностного модифицирования пленок поливинилтриметилсилана под воздействием низкотемпературной плазмы, генерируемой разрядом переменного тока пониженного давления частотой 40 кГц с рабочим газом фильтрованным атмосферным воздухом. Установлено, что под действием плазмы поверхность образцов приобретала устойчивое свойство гидрофильности. Химическая структура исходной и модифицированной пленок исследована методом рентгенофотополноэлементарной спектроскопии (РФЭС), а морфология — методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Показано, что воздействие разряда приводит к увеличению шероховатости поверхности и образованию на поверхности слоя  $\text{SiO}_x$ , однако в меньшей степени, чем при обработке в разряде постоянного тока. Изучение газотранспортных свойств модифицированных образцов показало, что селективность по паре  $\text{O}_2/\text{N}_2$  оказывается несколько ниже, чем у пленок, обработанных в плазме постоянного тока, но при этом наблюдается большая стабильность параметров газоразделения во времени.

**Ключевые слова:** поливинилтриметилсилан, поверхностная модификация, низкотемпературная плазма, разряд частотой 40 кГц, гидрофильность, рентгенофотополноэлементарная спектроскопия, атомно-силовая микроскопия,  $\text{SiO}_x$  селективность, газопроницаемость.

DOI: 10.30791/1028-978X-2023-11-69-79

---

### **Введение**

Ранее нами были проведены исследования процесса модифицирования поливинилтриметилсилана (ПВТМС) в разряде постоянного тока пониженного давления с рабочим газом — фильтрованным атмосферным воздухом [1 – 3]. Было показано, что обработка пленок на катоде и аноде приводит к существенной гидрофилизации поверхности полимера, сохраняющейся в течение длительного времени. Полученный эффект связан со значительными изменениями химического состава и морфологии поверхности пленок, исследованными методами рентгенофотополноэлементарной спектроскопии (РФЭС) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Было установлено, что химический состав поверхностного слоя пленки, модифициро-

ванной на аноде, соответствует, в основном, тетрагональной координации атомов кремния атомами кислорода, то есть, по-видимому, близок к  $\text{SiO}_2$ , 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 гидрофилизации поверхности полимера указывает на разный вклад электронов и ионов, генерированных в плазме, в механизм процесса модифицирования.

В работе [4] было найдено, что после воздействия плазмы существенно улучшались газоразделительные свойства пленок — коэффициент селективности по паре  $\text{O}_2/\text{N}_2$  увеличивался от 3,8 до 10. Полученный результат позволяет рассматри-

вать возможность практического использования модифицированных в низкотемпературной плазме мембран в процессах газоразделения.

Следует отметить, что производимые в промышленном масштабе и используемые на практике установки для модифицирования полимерных материалов работают, в основном, на частотах 40 кГц и 13,56 МГц [5 – 9]. Полученные нами на установке с разрядом постоянного тока обнадеживающие результаты, требуют, безусловно, экспериментального подтверждения с использованием низкотемпературной плазмы на частоте 40 кГц.

Цель данного исследования — изучение процесса модифицирования пленок поливинилтриметилсилана в тлеющем разряде переменного тока частотой 40 кГц и определение их газоразделительных свойств.

### Материалы и методики

В работе использовали гомогенные пленки поливинилтриметилсилана (ПВТМС), полученные поливом 5 % раствора в толуоле на целлофановую подложку с последующим вакуумированием до достижения постоянной массы. Образцы пленок толщиной ~ 60 мкм хранили в эксикаторе.

Модифицирование пленок ПВТМС проводили в разряде частотой 40 кГц на установке АТТО (Diener Electronic, Германия), методика обработки аналогична описанной нами в работе [10]. Воздействию разряда подвергали одну сторону образца, не соприкасавшуюся с подложкой при его получении. В качестве рабочего газа использовали фильтрованный атмосферный воздух, давление в камере составляло 80 и 110 Па. Обработку проводили при мощности разряда 130 Вт, время воздействия составляло 15 – 60 с.

Контактные свойства поверхности характеризовали величинами краевых углов смачивания ( $\theta$ ), измеренных с помощью прибора Easy Drop DSA100 (KRUS, Германия) и программного обеспечения Drop Shape Analysis V.1.90.0.14 по двум рабочим жидкостям — деионизованной воде ( $\theta_w$ ) и глицерину ( $\theta_{гл}$ ) (погрешность  $\pm 1^\circ$ ). Измерения проводили как непосредственно после модифицирования пленок, так и после их хранения на воздухе при комнатных условиях до 30 сут. Величину работы адгезии ( $W_a$ ), полной поверхностной энергии ( $\gamma$ ), ее полярного ( $\gamma^p$ ) и дисперсионного ( $\gamma^d$ ) компонентов рассчитывали по методике [11] на основании полученных экспериментально величин  $\theta$ .

Исследование химического состава поверхности исходного и модифицированного в плазме

образцов ПВТМС осуществляли методом РФЭС. Спектры РФЭС регистрировали с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра PHI5500VersaProbeII с монохроматическим излучением Al  $K_\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  эВ) мощностью 50 Вт, нейтрализация зарядов — двойная, с помощью электронной и ионной пушки, диаметр области анализа — 200 мкм. Атомные концентрации определяли по обзорным спектрам с учетом факторов относительной элементной чувствительности, а энергии связи C1s, Si2p и O1s — по спектрам РФЭС высокого разрешения, записанным при энергии пропускания анализатора 11,75 эВ/23,5 эВ и плотности сбора данных 0,1 – 0,2 эВ/шаг. Аппроксимацию спектров выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса – Лоренца, калибровку шкалы энергии связи ( $E$ ), проводили по Au4f — 84,0 эВ и Cu2p3 — 932,6 эВ. Шкалу энергий связи корректировали по  $E$  пика спектра C1s — 284,4 эВ и Si2p — 100,5 эВ [12], погрешность определения энергий связи составляла  $\pm 0,1$  эВ.

Морфологию поверхности образцов пленок изучали методом АСМ с помощью атомно-силового микроскопа “Solver HV” (НТ-МДТ, Россия) в атмосфере воздуха при нормальных условиях с использованием стандартных кантилеров 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).

Определение проницаемости CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и He проводили дифференциальным методом с газохроматографическим окончанием при перепаде парциального давления исследуемого газа на мембране ~ 1 атм и температуре в мембранной ячейке 22 – 25 °С. В качестве газа-носителя использовали Ar и He. Рабочая установка, методика измерений и расчеты газопроницаемости и селективности подробно описаны в работе [13].

### Результаты и их обсуждение

Поверхность исходной пленки ПВТМС является гидрофобной и характеризуется величинами краевого угла смачивания по воде  $\theta_w = 100^\circ$  и по глицерину  $\theta_{гл} = 84^\circ$ . На рис. 1 представлена зависимость величины  $\theta_w$  от времени обработки пленки ( $t$ ) при мощности разряда 130 Вт и давлении 110 Па

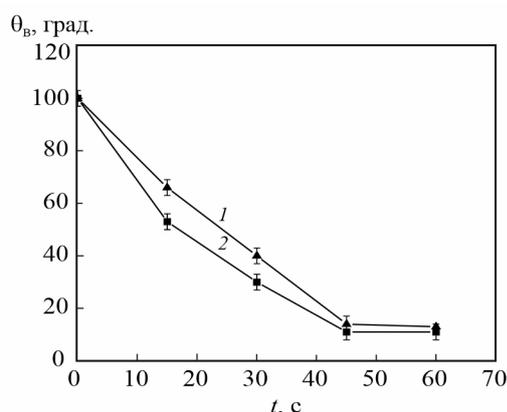


Рис. 1. Зависимость краевого угла смачивания по воде ( $\theta_{\text{в}}$ ) для пленки ПВТМС от времени обработки ( $t$ ) в разряде частотой 40 кГц при давлении: 1 — 110 Па, 2 — 80 Па.

Fig. 1. Dependence of the contact angle of wettability by water ( $\theta_{\text{в}}$ ) on the processing time ( $t$ ) of PVTMS films treated by 40 kHz discharge at a pressure of: 1 — 110 Pa, 2 — 80 Pa.

(1) и 80 Па (2). Видно, что воздействие плазмы уже в течение 15 с приводит к гидрофилизации поверхности, а наименьшие значения  $\theta_{\text{в}} = 15^\circ$  (1) и  $12^\circ$  (2) достигаются при времени обработки 45 с и при дальнейшем увеличении времени не изменяются, зависимости выходят на плато. В табл. 1 приведены контактные характеристики пленок ПВТМС, модифицированных в плазме при времени обработки 45 и 60 с. Представлены данные по величинам  $\theta_{\text{в}}$ ,  $\theta_{\text{гл}}$ , работе адгезии ( $W_{\text{а}}$ ), полной поверхностной энергии ( $\gamma$ ), ее полярному ( $\gamma^{\text{p}}$ ) и дисперсионному ( $\gamma^{\text{d}}$ ) компонентам.

Видно, что обработка в плазме приводит к существенной гидрофилизации поверхности, увеличению значений  $\gamma$  пленок в  $\sim 3$  раза и многократному (более чем в 50 раз) росту ее полярного компонента. При хранении модифицированных образцов на воздухе при комнатных условиях величина  $\gamma$  несколько уменьшается за счет уменьшения  $\gamma^{\text{p}}$ , но остается на уровне, существенно превышающем исходный.

На рис. 2а, 2b приведены зависимости  $\theta_{\text{в}}$  от времени хранения образцов на воздухе ( $\tau$ ). Даже через 30 суток хранения поверхность пленок, модифицированных в течение 45 и 60 с, остается гидрофильной, а величина  $\theta_{\text{в}}$  значительно меньше  $60^\circ$ .

Установлено, что величина давления рабочего газа — воздуха в плазме влияет как на получаемые в процессе модифицирования значения  $\theta_{\text{в}}$ , так и на сохранность гидрофильности пленки при хранении. При давлении в системе 80 Па (и прочих одинаковых условиях) было получено  $\theta_{\text{в}} = 12^\circ$  и лучшая сохранность гидрофильности во времени.

Интересно сравнить приведенные результаты с данными по модифицированию пленок ПВТМС, полученными нами ранее при воздействии разряда постоянного тока [1]. Величины  $\theta_{\text{в}}$  для пленок, модифицированных на катоде и аноде в течение 30 с (рабочий газ — воздух,  $\sim 20$  Па, 50 мА), составляет  $\sim 8^\circ$  и через 30 суток хранения возрастает до  $32 - 45^\circ$ . Меньшие значения характерны для пленок, обработанных на аноде, и связаны с разделением активных частиц плазмы в процессе. С разделением активных компонентов в разряде постоянного тока связано и меньшее время процесса

Таблица 1

Свойства поверхности пленок ПВТМС, модифицированных в разряде частотой 40 кГц (130 Вт) и после хранения на воздухе при комнатных условиях

Table 1

Surface properties of PVTMS films modified by a 40 kHz discharge (130 W) and after storage in air at room condition

Образец	Хранение, сутки	Краевой угол смачивания, $\theta$ , град.		Работа адгезии, $W_{\text{а}}$ , мДж/м <sup>2</sup>		Полная поверхностная энергия, $\gamma$ , мДж/м <sup>2</sup>		
		В воде $\theta_{\text{в}}$	В глицерине $\theta_{\text{гл}}$	В воде $W_{\text{в}}$	В глицерине $W_{\text{гл}}$	Полная $\gamma$	Полярная компонента $\gamma^{\text{p}}$	Дисперсионная компонента $\gamma^{\text{d}}$
Исходный	—	100	84	60,2	70,0	25,2	1,0	24,2
Плазма (45 с, 110 Па)	—	15	29	143,1	121,3	74,4	65,9	8,5
	14	24	33	139,3	116,6	69,7	60,8	8,9
	30	42	45	126,9	105,8	56,6	47,0	9,6
Плазма (45 с, 80 Па)	—	12	20	144,0	123,0	74,2	64,3	9,9
	14	30	41	135,9	111,3	64,8	53,7	11,1
	30	41	42	127,7	106,6	56,7	45,0	11,7

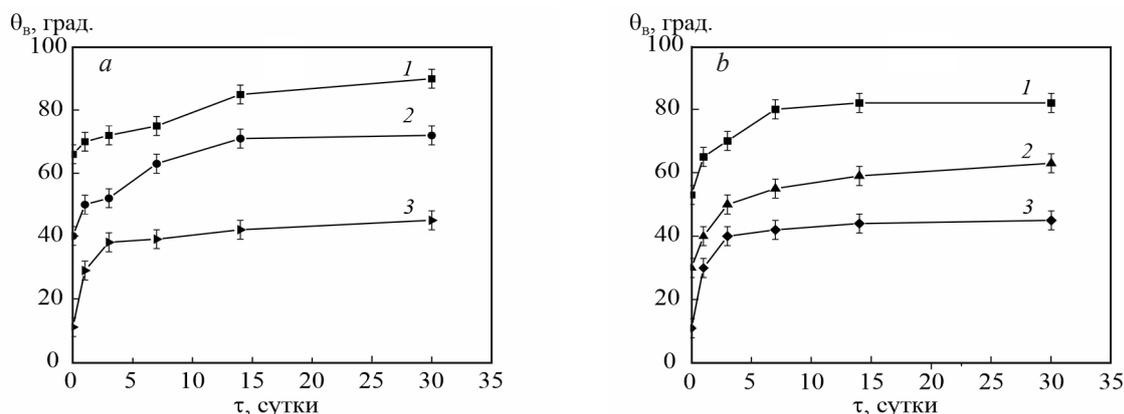


Рис. 2. Изменение краевого угла смачивания по воде ( $\theta_w$ ) для пленки ПВТМС от времени хранения ( $\tau$ ) при давлении 110 Па (а) и 80 Па (б) и времени обработки: 1 — 15 с, 2 — 30 с, 3 — 45 с.

Fig. 2. Change in the water contact angle ( $\theta_w$ ) for the PVTMS film depending on the storage time ( $\tau$ ) at a pressure of 110 Pa (a) and 80 Pa (b) and processing time: 1 — 15 s, 2 — 30 s, 3 — 45 s.

модифицирования. При изученных условиях обработки в разряде частотой 40 кГц были получены результаты, свидетельствующие о достаточно высоком уровне гидрофилизации поверхности пленок и их достаточной стабильности при хранении в течение длительного времени.

Эти результаты подтверждают возможность использования промышленной установки при модифицировании пленок ПВТМС для их применения в процессах газоразделения.

Ранее было показано [14, 15], что изменения поверхностных свойств полимеров, модифицированных в плазме, связаны с изменением химического состава и морфологии их поверхности. Для изучения химического состава поверхности пленок ПВТМС был использован метод РФЭС. Изучение

обзорных спектров показало, что химический состав исходной поверхности соответствует формуле ПВТМС с малой атомной концентрацией примесного кислорода. После модифицирования происходят кардинальные изменения — наблюдается появление высоких атомных концентраций кислорода, при этом отношение концентраций углерода и кремния уменьшается (табл. 2). Параметры аппроксимации спектров высокого разрешения Si2p, C1s и O1s представлены в табл. 3.

В исходном ПВТМС спектр Si2p представлен дублетом 2p3/2-2p1/2 (рис. 3а, 1-1'), энергия связи которого ( $E_{св} = 100,5$  эВ) соответствует фрагменту, содержащему атом кремния, химически связанный с тремя группами  $CH_3$  и одной группой  $CH_2$  в структурной формуле. Доля мало интенсивного дублета 2-2' ( $E_{св} = 101,8$  эВ) от связи Si-O не превышает 10 %, что соответствует найденной концентрации кислорода (1,8 ат. %).

В образце, модифицированном в течение 15 с (рис. 3б), доля дублета 2-2' возрастает до 22 %, что говорит о замене части связей Si- $CH_3$  на связи Si-O.

Обработка в течение 30 с (рис. 3с) приводит к появлению дублета 3-3' с максимумом в области 103,5 эВ, что соответствует тетрагональной координации атомов кремния с атомами кислорода. Дальнейшее увеличение времени модифицирования до 60 с вызывает увеличение доли дублета 3-3' до 65 % (рис. 3д), что свидетельствует о постепенном замещении связей Si-( $CH_3$ )<sub>3</sub> структурами типа SiO<sub>x</sub>. Подобные изменения мы наблюдали ранее при обработке мембран ПВТМС в разряде посто-

Таблица 2

Атомные концентрации элементов на поверхности образцов ПВТМС, модифицированных в разряде (130 Вт, 110 Па)

Table 2

Atomic concentrations of elements on the surface of PVTMS samples modified by the discharge (130 W, 110 Pa)

Образец	Содержание, ат. %			Отношение элементов	
	C	O	Si	C/Si	O/Si
Исходный	83,0	1,7	15,3	5,4	0,1
Плазма 15 с	77,6	12,0	10,4	7,3	1,3
Плазма 30 с	57,5	25,2	17,3	3,3	1,5
Плазма 45 с	49,2	32,6	18,2	2,7	1,8
Плазма 60 с	35,1	45,5	19,4	1,8	2,4

Таблица 3

Параметры аппроксимации спектров высокого разрешения образцов ПВТМС, модифицированных в разряде (130 Вт, 110 Па)

Образец	Параметры	C1s				Si2p3			O1s
		1	2	3	4	1 Si[4C]	2 Si[3CO]	3 Si[4O]	
Исходный	$E_{cb}$ , эВ	284,5	—	—	—	100,5	101,8	—	532,1
	ПШПВ*, эВ	1,22	—	—	—	0,88	1,1	—	1,49
	%	100	—	—	—	92	8	—	100
Плазма 15 с	$E_{cb}$ , 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
Плазма 30 с	$E_{cb}$ , 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
Плазма 45 с	$E_{cb}$ , 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
Плазма 60 с	$E_{cb}$ , 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

ПШПВ\* — полуширина (ширина на полувысоте).

янного тока на аноде и катоде, однако в случае разряда частотой 40 кГц они происходят значительно медленнее. Было показано, что в разряде постоянного тока на аноде в течение 30 с практически все атомы кремния находились в состоянии  $SiO_x$  [1, 2].

Судя по спектрам C1s (рис. 4), помимо связей C–C ( $I$  — 284,5 эВ), присутствующих в исходном полимере (рис. 4a), после обработки в плазме появляется еще 3 типа связей углерода: 2 — 285,1 – 285,3 эВ (в этой области методом РФЭС обычно фиксируются так называемые “адсорбированные формы” углерода), 3 — 286,3 – 287,1 эВ — атомы углерода, связанные с кислородом одинарной связью; 4 — 288,6 – 289,4 эВ — карбонильные и карбоксильные группы. По мере увеличения времени модифицирования наблюдается увеличение содержания кислорода и уменьшение содержания углерода (рис. 4b, 4c, 4d).

Спектры высокого разрешения O1s с максимумом в области 532,1 – 533,2 эВ мало информативны и их сложно аппроксимировать,

Проведенные методом АСМ исследования изменения морфологии поверхности модифицированных в разряде пленок ПВТМС показали существенное увеличение шероховатости поверх-

ности полимера, с увеличением времени обработки значительно возрастают значения как средней ( $R_a$ ) так и среднеквадратичной шероховатости ( $R_{ms}$ ) (табл. 4).

Полученные методом РФЭС данные свидетельствуют, что поверхностное модифицирование пленок ПВТМС в плазме тлеющего разряда ча-

Таблица 4

Средняя ( $R_a$ ) и среднеквадратичная ( $R_{ms}$ ) шероховатость поверхности пленок ПВТМС после обработки в разряде частотой 40 кГц (130 Вт, 110 Па)

Образец	Шероховатость поверхности	
	Средняя, $R_a$ , нм	Среднеквадратичная, $R_{ms}$ , нм
Исходный	0,4	0,6
Обработка в плазме	15 с	4,0
	30 с	5,2
	45 с	7,4
	60 с	13,3
		16,9

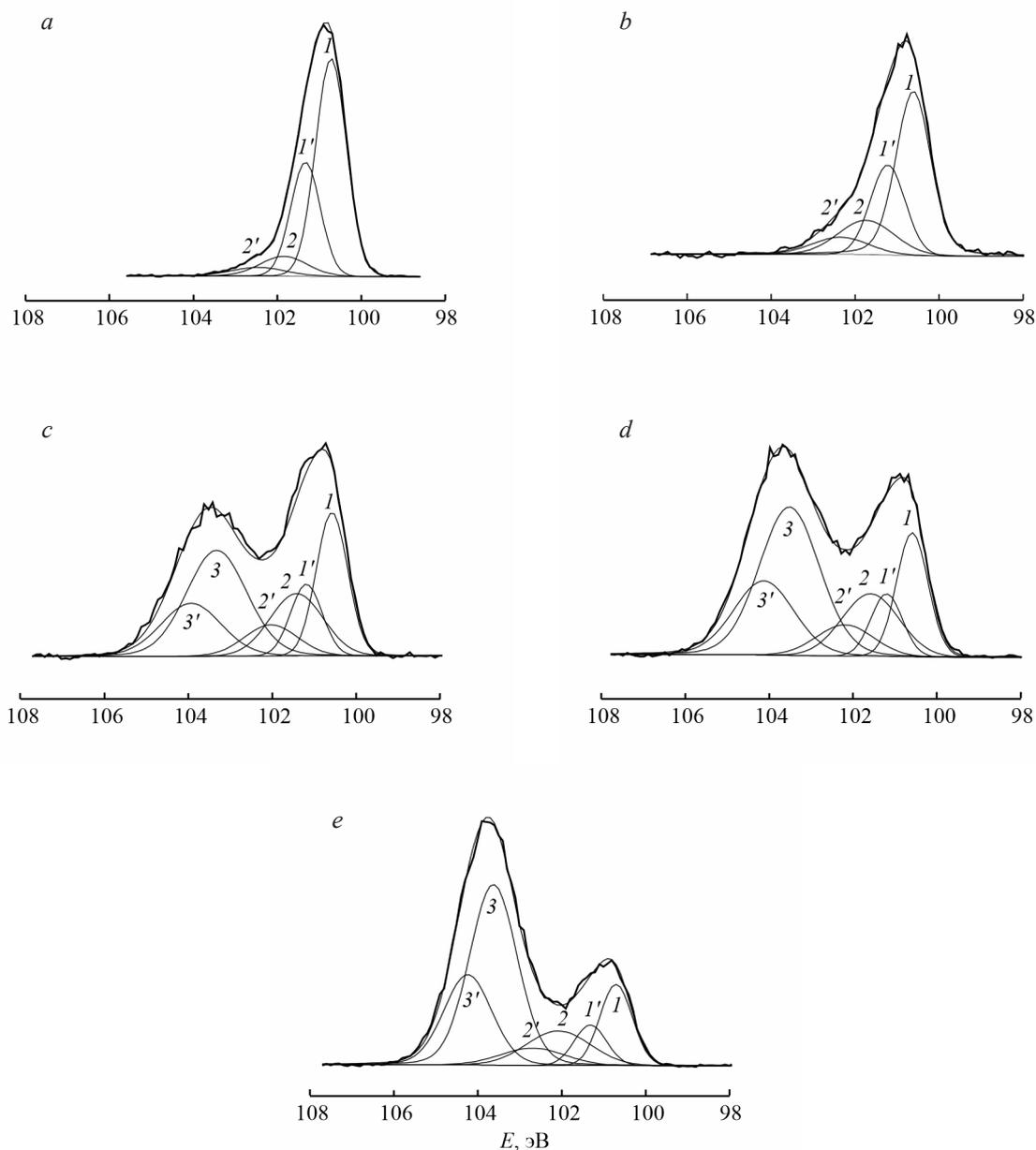


Рис. 3. Спектры высокого разрешения Si2p исходной (a) и модифицированных в плазме пленок ПВТМС при времени обработки 15 с (b), 30 с (c), 45 с (d) и 60 с (e).

Fig. 3. Si2p high-resolution spectra of the original (a) and plasma-modified PVTMS films at treatment times of (b) 15 s, (c) 30 s, (d) 45 s, and (e) 60 s.

стотой 40 кГц приводит к образованию на поверхности полимера структуры близкой к  $\text{SiO}_x$ , также как и при обработке пленок в разряде постоянного тока. Однако, количество таких структур при аналогичных временах обработки меньше, а для достижения одинаковых концентраций требуется большее время. Методом АСМ показано, что, как

и в случае разряда постоянного тока, наблюдается увеличение шероховатости поверхности полимера, при этом особенностью является большее распыление, связанное, вероятно, с рекомбинационными процессами в плазме переменного тока [16, 17].

Ранее нами было показано, что модифицированные в разряде постоянного тока пленки ПВТМС

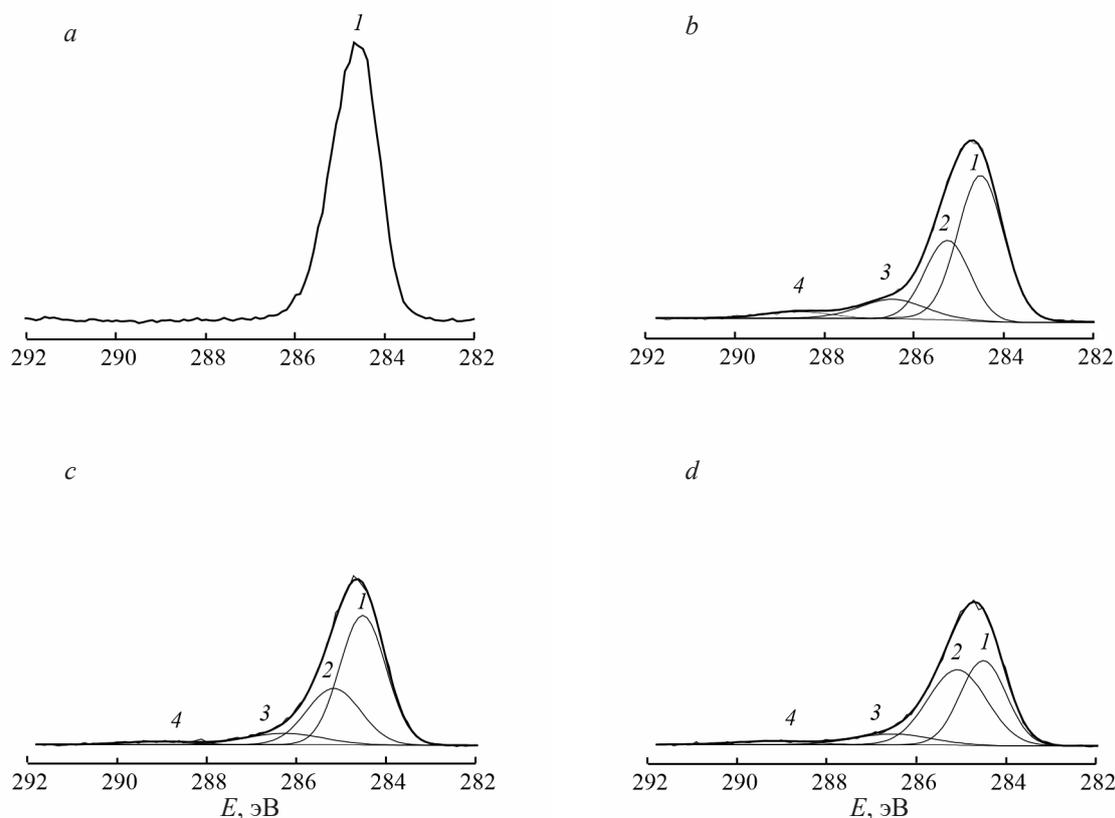


Рис. 4. Спектры высокого разрешения C1s исходной (a) и модифицированных в плазме пленок ПВТМС при времени обработки 15 с (b), 30 с (c) и 60 с (d).

Fig. 4. High-resolution C1s spectra of the (a) original and plasma-modified PVTMS films at treatment times of (b) 15 s, (c) 30 s, and (d) 60 s.

обладают хорошими газотранспортными и разделительными свойствами, однако при хранении на воздухе при комнатных условиях наблюдалось снижение этих свойств [3]. Это может быть связано, вероятно, с образованием микротрещин на по-

верхности образцов, которая представляет собой практически структуру  $\text{SiO}_x$ . Выше было показано, что при обработке пленок ПВТМС в разряде частотой 40 кГц на поверхности также происходит образование связей Si–O, однако их концентрация

Таблица 5

Влияние давления в реакционной камере на эффективные коэффициенты проницаемости газов ( $P_{\text{эфф}}$ ) при хранении модифицированных пленок ПВТМС на воздухе при комнатных условиях в течение 14 сут (130 Вт, 45 с)

Table 5

Effect of pressure in the reaction chamber on the effective coefficients of gas permeability ( $P_{\text{eff}}$ ) after storage of modified PVTMS films in air at room conditions for 14 days (130 W, 45 s)

Образец	Давление в плазме, Па	Эффективные коэффициенты проницаемости, $P_{\text{эфф}}$ , Баррер*				
		CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	He
Исходный	0	200	23	42	11	230
Обработан в плазме	80	331	24	65	18	357
Обработан в плазме	110	210	20	57	12	250

\* 1 Баррер =  $1 \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup> (нормальные условия) см/см<sup>2</sup> с см рт. ст.

Таблица 6

Влияние давления в реакционной камере на селективность ( $\alpha$ ) газоразделения при хранении пленок ПВТМС на воздухе при комнатных условиях в течение 14 суток (130 Вт, 45 с)

Table 6

Effect of pressure in the reaction chamber on the selectivity ( $\alpha$ ) of gas separation after storage of PVTMS films in air at room conditions for 14 days (130 W, 45 s)

Образец	Селективность газоразделения, $\alpha$			
	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	He/N <sub>2</sub>	He/CH <sub>4</sub>
Исходный	3,8	8,7	21	10
Плазма, 80 Па	3,7	14	20	15
Плазма, 110 Па	5,2	11	23	13

ниже. Было проведено исследование газотранспортных свойств пленок ПВТМС, модифицированных в разряде частотой 40 кГц в зависимости от рабочего давления воздуха в реакционной камере. Полученные результаты для газов CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и He представлены в табл. 5.

Сравнение данных по проницаемости с результатами РФЭС показало, что обработка пленок ПВТМС в низкотемпературной плазме с частотой 40 кГц более мягко влияет на конечную химическую структуру поверхностного и приповерхностного слоев и приводит к уменьшению влияния модифицирования на газоселективность обработанной мембраны. В то же время такая обработка поверхности обеспечивает более высокую стабильность газоразделительных свойств модифицированных образцов, так как в ходе эксперимента не наблюдалось снижения газопроницаемости со временем, что характерно для пленок, модифицированных в плазме постоянного тока. Следует отметить, что в результате модификации в условиях переменного тока отмечено уменьшение общей толщины полимерной мембраны, связанное, вероятно, с травлением поверхностного слоя активными компонентами разряда, в том числе ионами кислорода, за счет существенно более высокой вкладываемой мощности. Кроме того, при снижении давления в реакционной камере эффект травления является более выраженным [16, 17].

Таким образом, обработка в плазме переменного тока частотой 40 кГц позволяет улучшить стабильность газоселективных свойств ПВТМС. При этом, при близких временах обработки селективность по паре O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> оказывается лишь несколько ниже при более высокой стабильности показателей, что представляет большой интерес с точки зрения практической обработки мембранных материалов.

## Выводы

Проведены исследования процесса модифицирования ПВТМС с использованием промышленной установки АТТО (Diener Electronic, Германия) в разряде частотой 40 кГц с использованием воздуха в качестве рабочего газа.

Показано, что такая обработка приводит к существенной гидрофилизации поверхности, сохраняющейся в течение длительного времени.

Установлено, что после воздействия плазмы поверхностный слой ПВТМС в значительной степени содержит соединения кремния с кислородом (SiO<sub>x</sub>), причем количество кислородсодержащих групп зависит от давления рабочего газа в реакционной камере.

Показало, что селективность по паре O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> оказывается лишь несколько ниже, чем у пленок, обработанных в плазме постоянного тока, при этом наблюдается большая стабильность параметров газоразделения во времени.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации, номер темы FFSM-2021-0006 и РФФИ (грант № 20-08-00655).*

*Измерения контактных свойств пленок проводили в Центре коллективного пользования "Центр исследований полимеров" ИСПМ РАН. Исследования методом РФЭС проведены на оборудовании Центра коллективного пользования "Материаловедение и металлургия" НИТУ МИСиС при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки (№ 075-15-2021-696).*

## Литература/References

1. 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 поливинилтриметилсилана в разряде постоянного тока. Химия высоких энергий, 2021, т. 55, № 5, с. 410 – 416.
- 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 Chem., 2021, v. 55, no. 5, pp. 407 – 413.
2. Piskarev M., Skryleva E., Gilman A., Senatulin B., Zinoviev 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, v. 11(11), art. 1317.
3. Teplyakov V.V., Syrtsova D., Piskarev M.S., Kuznetsov A.A., Zinoviev A.V., Gilman A.B.,

- Skryleva E.A. Improving the gas separation properties of poly(vinyltrimethylsilane) by low-temperature plasma treatment. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2022, v. 139 (41), e52821.
4. Сырцова Д.А., Пискарев М.С., Зиновьев А.В., Кузнецов А.А., Тепляков В.В. Безреагентное модифицирование мембран из поли(винилтриметилсилана) в низкотемпературной плазме для улучшения газоразделительных свойств. *Известия академии наук. Серия химическая*. 2020, т. 69, № 4, с. 819 – 821.
  - Syrtsova D.A., Piskarev M.S., Zinoviev A.V., Kuznetsov A.A., Teplyakov V.V. Bezreagentnoe modifitsirovanie membran iz poli(viniltrimetil-silana) v nizkotemperaturnoj plazme dlya uluchsheniya gazorazdelitel'nyh svoystv [Reagent-free modification of poly(vinyltrimethylsilane) membranes with low-temperature plasma to improve gas separation properties]. *Russian Chem. Bull., Intern. Ed*, 2020, v. 69, no. 4, pp. 819 – 821.
  5. Rezaei F., Dickey M.D., Bourham M., Hauser P.J. Surface modification of PET film via a large area atmospheric pressure plasma: An optical analysis of the plasma and surface characterization of the polymer film. *Surf. Coat. Techn.*, 2017, v. 309, pp. 371 – 381.
  6. Kerkeni A., Behary N., Dhulster P., Chihib N.E., Perwuelz A. Study on the effect of plasma treatment of woven polyester fabrics with respect to nisin adsorption and antibacterial activity. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, v. 129, no. 2, pp. 866 – 873.
  7. Wiącek A.E., Terpilowski K., Jurak M., Worzakowska M. Low-temperature air plasma modification of chitosan-coated PEEK biomaterials. *Polym. Test.*, 2016, v. 50, pp. 325 – 334.
  8. Aziz G., De Geyter N., Declercq H., Cornelissen R., Morent R. Incorporation of amine moieties onto ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) surface via plasma and UV polymerization of allylamine. *Surf. Coat. Techn.*, 2015, v. 271, pp. 39 – 47.
  9. Fei F., Qiang C., Zhongwei L., Fuping L., Solodovnyk A. The Application of Nano-SiO<sub>x</sub> coatings as migration resistance layer by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Plasma Chem. Plasma Proc.*, 2012, v. 32, pp. 755 – 766.
  10. Demina T., Zaytseva-Zotova D., Yablokov M., Gilman A., Akopova T., Markvicheva E., Zelenetskii A. DC discharge plasma modification of chitosan/gelatin/ PLLA films: Surface properties, chemical structure and cell affinity. *Surf. Coat. Techn.*, 2012, v. 207, pp. 508 – 516.
  11. Wu S. *Polymer interfaces and adhesion*. N.Y.: Marcel Dekker, 1982, 630 p.
  12. Toth A., Bertoti I., Marletta G., Ferenczy G.G., Mohai M. Ion beam induced chemical effects in organosilicon polymers. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.*, 1996, v. 116 B, pp. 299 – 304.
  13. Efimova E.A., Syrtsova D.A., Teplyakov V.V. Gas permeability through graphite foil: The influence of physical density, membrane orientation and temperature. *Separation Purif. Techn.*, 2017, v. 179, pp. 467 – 474.
  14. Пискарев М.С., Гильман А.Б., Гатин А.К., Гайдар А.И., Куркин Т.С., Кузнецов А.А. Влияние модифицирования в разряде постоянного тока на свойства поверхности, химическую структуру и морфологию пленок полиэтилентерефталата. *Химия высоких энергий*, 2019, т. 53, № 1, с. 64 – 70.
  - Piskarev M.S., Gilman A.B., Gatin A.K., Gaidar A.I., Kurkin T.S., Kuznetsov A.A. The Effect of modification by direct-current discharge on the surface properties, chemical structure, and morphology of poly(ethylene terephthalate) films. *High Energy Chemistry*, 2019, v. 53, no. 1, pp. 76 – 81.
  15. 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. Контактные свойства и структура поверхности пленок полипиромеллитимида, модифицированных в разряде постоянного тока. *Химия высоких энергий*, 2021, т. 55, № 4, с. 310 – 317.
  - Piskarev M.S., Zinovev A.V., Skryleva E.A., Senatulin B.R., Gatin A.K., Kechek'yan A.S., Karakhanyan M.A., Gilman A.B., Kuznetsov A.A. Contact properties and surface structure of polypyromellitimide films modified in direct-current discharge. *High Energy Chemistry*, 2021, v. 55, no. 4, pp. 313 – 320.
  16. Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980, 313 с.
  - Slovetskii D.I. *Mechanismy chimicheskikh reakzii v neravnovesnoi plazma* [Mechanisms of chemical reactions in nonequilibrium plasma]. М.: Nauka, 1980, 313 p. (In Russ.).
  17. Ricard A. *Reactive plasmas*, SFV: Paris, 1996. 180 p.

*Статья поступила в редакцию — 02.03.2023 г.  
после доработки — 17.04.2023 г.  
принята к публикации — 18.04.2023 г.*

**Зиновьев Александр Владимирович** — Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (Москва, 117393, ул. Профсоюзная, 70), аспирант.

**Пискарев Михаил Сергеевич** — Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (Москва, 117393, ул. Профсоюзная, 70), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области полимерных материалов и плазмохимии.

**Гильман Алла Борисовна** — Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (Москва, 117393, ул. Профсоюзная, 70), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, доцент, специалист в области полимерной химии и плазмохимии. E-mail: [plasma@ispm.ru](mailto:plasma@ispm.ru), [gilmanab@gmail.com](mailto:gilmanab@gmail.com).

**Скрылева Елена Александровна** — Национальный исследовательский технологический университет МИСиС (Москва, 119049, Ленинский проспект, 4), ведущий инженер, специалист в области РФЭС.

**Сенатулин Борис Романович** — Национальный исследовательский технологический университет МИСиС (Москва, 119049, Ленинский проспект, 4), инженер, специалист в области РФЭС.

**Гатин Андрей Константинович** — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (119991, Москва, ул. Косыгина, 4), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, специалист в области морфологии полимеров и АСМ.

**Сырцова Дарья Александровна** — Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (Москва, 119991, Ленинский проспект, 29), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области химии полимеров и мембранных процессов.

**Тепляков Владимир Васильевич** — Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (Москва, 119991, Ленинский проспект, 29), профессор, доктор химических наук, специалист в области химии полимеров и мембранных процессов.

**Кузнецов Александр Алексеевич** — Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (Москва, 117393, ул. Профсоюзная, 70), доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией, специалист в области полимерной химии.

## **Modification of polyvinyltrimethylsilane films by the 40 kHz glow discharge plasma**

**A. V. Zinoviev, M. S. Piskarev, A. B. Gilman, E. A. Skryleva, B. R. Senatulin,  
A. K. Gatin, D. A. Syrtsova, V. V. Teplyakov, A. A. Kuznetsov**

The process of polyvinyltrimethylsilane films surface modification by the low temperature low-pressure 40 kHz discharge with a filtered atmospheric air as a working gas has been studied. It was found that the plasma treatment the surface of the samples acquired a stable hydrophilicity property. The chemical structure of the original and modified films was studied by X-ray photoelectron spectroscopy, and the morphology was studied by atomic force microscopy. It was shown that the discharge treatment leads to increase in surface roughness and the formation of SiO<sub>x</sub> layer on the surface, however, to a lesser extent than after processing by direct current discharge. The study of the gas transport properties of the modified samples showed that the selectivity for the O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> pair is somewhat lower than that of the films treated by direct current discharge, but at the same time, the gas separation parameters are more stable over time.

**Keywords:** polyvinyltrimethylsilane, surface modification, low temperature plasma, 40 kHz discharge, hydrophilicity, X-ray photoelectron spectroscopy, atomic force microscopy, SiO<sub>x</sub>, gas permeability, selectivity.

---

**Zinoviev Alexander** — Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials Russian Academy of Sciences (Moscow, 117393, Profsoyuznaya str, 70), graduate student.

**Piskarev Mikhail** — Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials Russian Academy of Sciences (Moscow, 117393, Profsoyuznaya str, 70), PhD polymer chemistry, senior researcher.

**Gilman Alla** — Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials Russian Academy of Sciences (Moscow, 117393, Profsoyuznaya str, 70), PhD (Chem), senior researcher, associated professor; polymer chemistry, plasma chemistry. E-mail: plasma@ispm.ru, gilmanab@gmail.com.

**Skryleva Elena** — National University of Science and Technology MISIS (Moscow, 119049, Leninsky Av., 4), leading engineer, XPS of polymers.

**Senatulin Boris** — National University of Science and Technology MISIS (Moscow, 119049, Leninsky Av., 4), engineer, XPS of polymers.

**Gatin Andrei** — Semenov Federal Research Center for Chemical Physics Russian Academy of Sciences (Moscow, 119991 Kosygin Str., 4), senior researcher, PhD polymer physics.

**Syrtsova Daria** — Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS (Moscow, 119991, Leninsky Av., 29), PhD, polymer chemistry senior researcher.

**Teplyakov Vladimir** — Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS (Moscow, 119991, Leninsky Av., 29), PhD, Doctor of Chemical sciences, professor, polymer chemistry.

**Kuznetsov Alexander** — Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials Russian Academy of Sciences (Moscow, 117393, Profsoyuznaya str, 70), Doctor of Chemical sciences, professor, polymer chemistry, laboratory manager.