

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 SiO_x , однако в меньшей степени, чем при обработке в разряде постоянного тока. Изучение газотранспортных свойств модифицированных образцов показало, что селективность по паре O_2/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, 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 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 O_2/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 обнадёживающие 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 (θ), 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 ($\theta_{\text{в}}$) и глицерину ($\theta_{\text{гл}}$) (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 ($W_{\text{а}}$), полной поверхностной энергии (γ), ее полярного ($\gamma^{\text{п}}$) и дисперсионного ($\gamma^{\text{д}}$) компонентов рассчитывали по методике [11] на основании полученных экспериментально величин θ .

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 $\text{Al } K_{\alpha}$ ($h\nu = 1486,6$ 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 ($R_{\text{а}}$) и среднеквадратичной шероховатости (R_{ms}) определяли с использованием программного обеспечения NOVA версии 1.1.0.1851 (НТ-МДТ, Россия).

Определение проницаемости CO_2 , CH_4 , O_2 , N_2 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 $\theta_{\text{в}} = 100^\circ$ и по глицерину $\theta_{\text{гл}} = 84^\circ$. На рис. 1 представлена зависимость величины $\theta_{\text{в}}$ от времени обработки пленки (t) при мощности разряда 130 Вт и давлении 110 Па

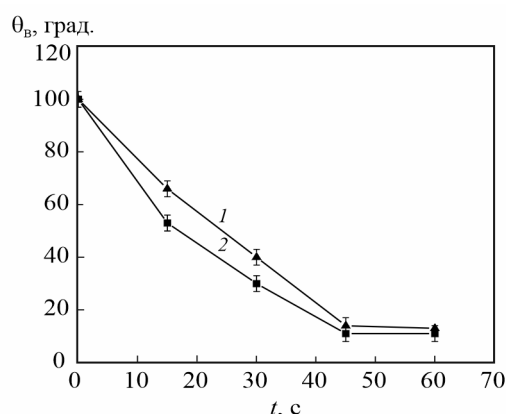


Рис. 1. Зависимость краевого угла смачивания по воде ($\theta_{\text{в}}$) для пленки ПВТМС от времени обработки (t) в разряде частотой 40 кГц при давлении: 1 — 110 Па, 2 — 80 Па.

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° (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 (γ), ее полярному (γ^{p}) и дисперсионному (γ^{d}) компонентам.

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

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

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, ~ 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, θ , град.		Работа адгезии, $W_{\text{а}}$, мДж/м ²		Полная поверхностная энергия, γ , мДж/м ²		
		В воде $\theta_{\text{в}}$	В глицерине $\theta_{\text{гл}}$	В воде $W_{\text{в}}$	В глицерине $W_{\text{гл}}$	Полная γ	Полярная компонента γ^{p}	Дисперсионная компонента γ^{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

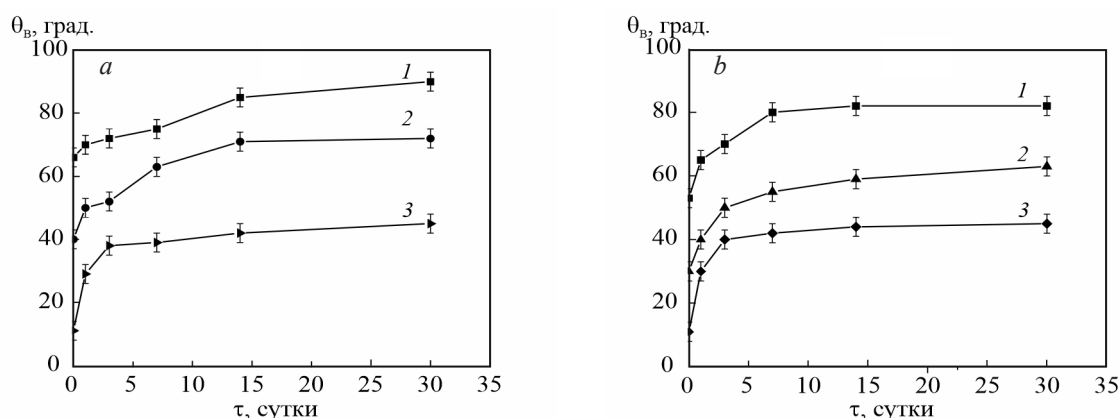


Рис. 2. Изменение краевого угла смачивания по воде (θ_w) для пленки ПВТМС от времени хранения (τ) при давлении 110 Па (а) и 80 Па (б) и времени обработки: 1 — 15 с, 2 — 30 с, 3 — 45 с.

Fig. 2. Change in the water contact angle (θ_w) for the PVTMS film depending on the storage time (τ) 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 2p_{3/2}-2p_{1/2} (рис. 3а, 1-1'), энергия связи которого ($E_{св} = 100,5$ эВ) соответствует фрагменту, содержащему атом кремния, химически связанный с тремя группами CH₃ и одной группой CH₂ 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-CH₃ 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-(CH₃)₃ структурами типа SiO_x. 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	5,3
	30 с	6,9
	45 с	12,4
	60 с	16,9

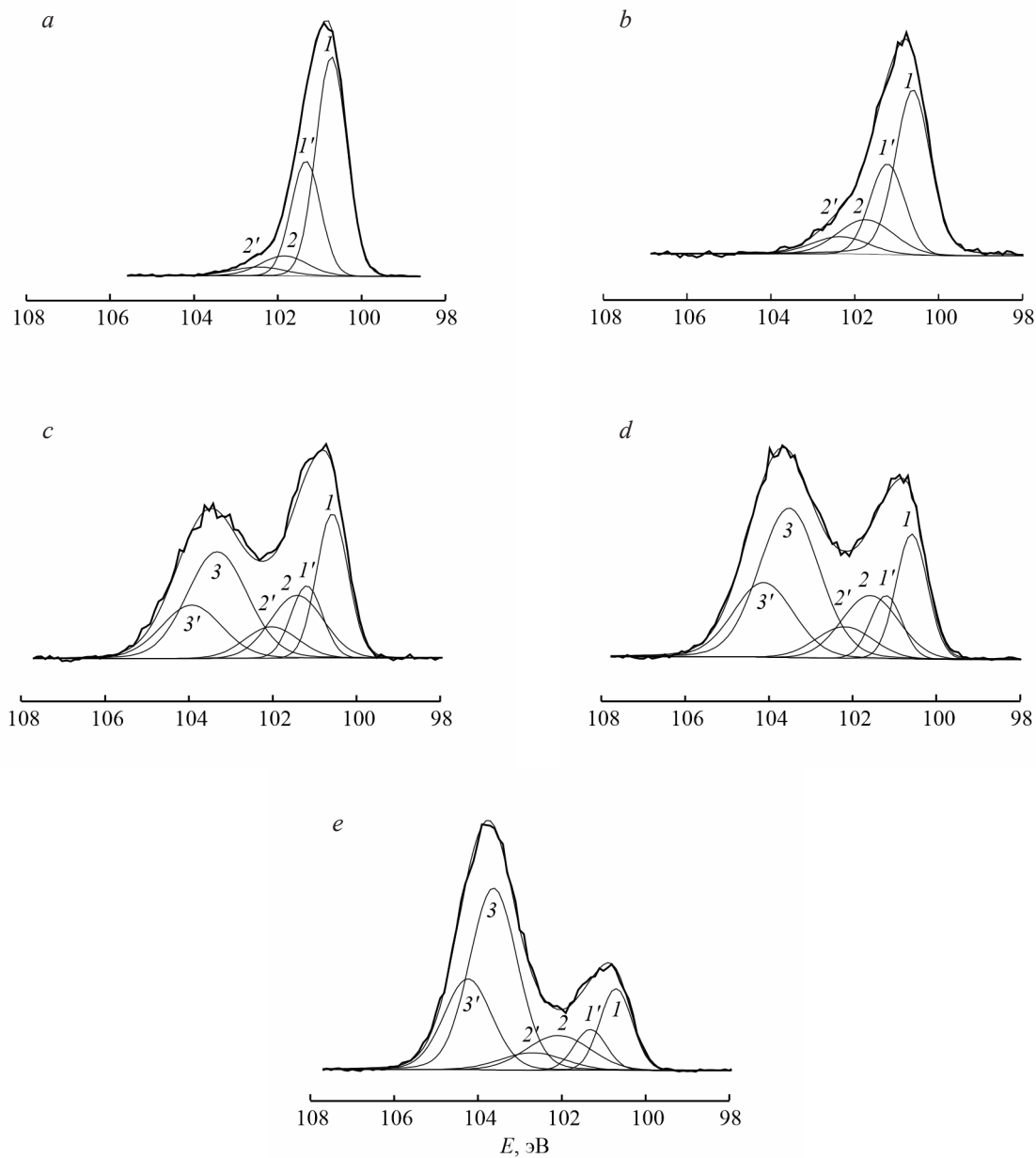


Рис. 3. Спектры высокого разрешения Si2p исходной (a) и модифицированных в плазме пленок ПВТМС при времени обработки 15 с (b), 30 с (c), 45 с (d) и 60 с (e).

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 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

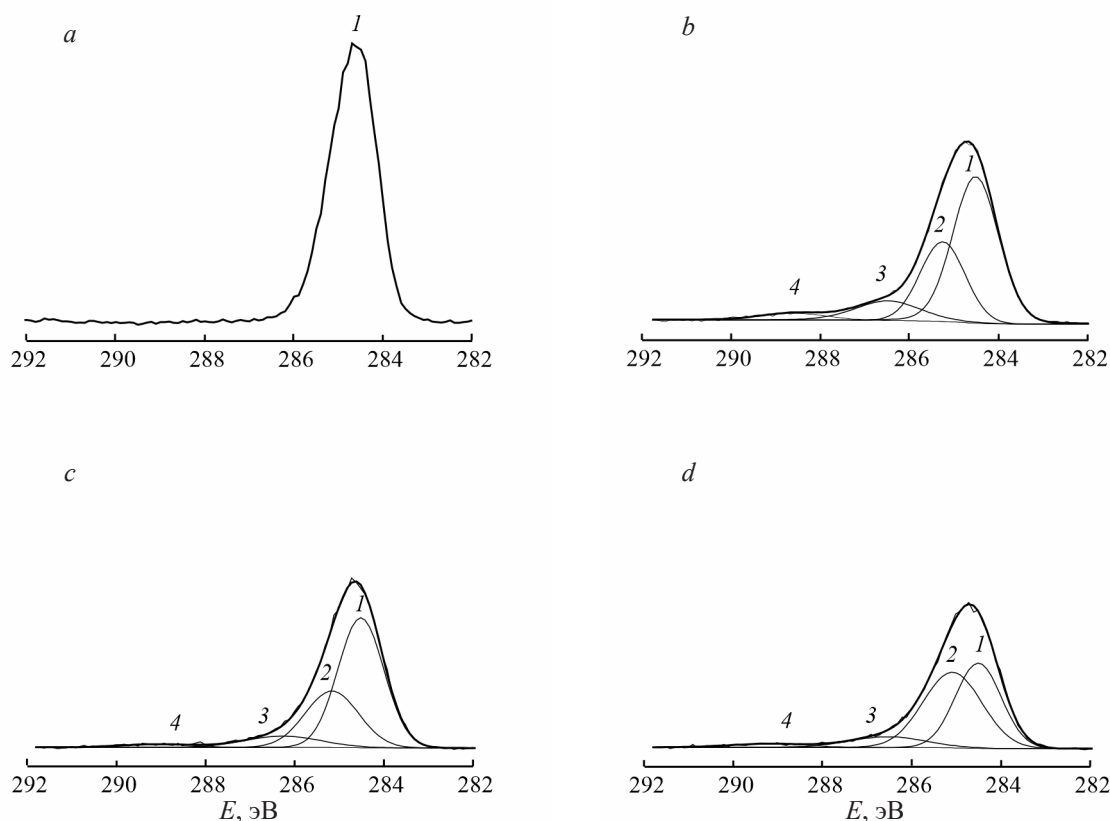


Рис. 4. Спектры высокого разрешения C1s исходной (a) и модифицированных в плазме пленок ПВТМС при времени обработки 15 с (b), 30 с (c) и 60 с (d).

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 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_{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 ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	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 = $1 \cdot 10^{-10}$ см³ (нормальные условия) см/см² с см рт. ст.

Таблица 6

Влияние давления в реакционной камере на селективность (α) 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 (α) of gas separation after storage of PVTMS films in air at room conditions for 14 days (130 W, 45 s)

Образец	Селективность газоразделения, α			
	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	He/N ₂	He/CH ₄
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 CO₂, CH₄, O₂, N₂ 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 O₂/N₂ 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_x), причем количество кислородсодержащих групп зависит от давления рабочего газа в реакционной камере.

Показало, что селективность по паре O₂/N₂ 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_x 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, 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_x 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 O₂/N₂ 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_x, 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.*