

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА В РАЗРЯДЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА

MODIFICATION OF POLYVINYLTRIMETHYLSILANE FILMS BY DIRECT CURRENT DISCHARGE

А.В.Зиновьев¹, (ORCID: 0000-0002-5836-7150), М.С.Пискарев¹, /
mikhailpiskarev@gmail.com, Е.А.Скрылева², / easkryleva@gmail.com, Б.Р.
Сенатулин², / borisrs@yandex.ru, А.К.Гатин³ / akgatin@yandex.ru, А.Б.Гильман¹ /
plasma@ispm.ru,
Д.А.Сырцова⁴, / syrsova@ips.ac.ru, В.В.Тепляков⁴, / tepl@ips.ac.ru, А.А.Кузнецов¹, /
kuznets24@yandex.ru

A.V.Zinovev, M.C.Piskarev, E.A. Skryleva, B.R. Senatylin, A.K. Gatin, A.B. Gilman,
D.A. Syrtsova, V.V. Teplyakov, A. A. Kuznetsov,

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

⁴Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

Исследован процесс модифицирования пленок поливинилтриметилсилана под воздействием разряда постоянного тока при пониженном давлении с рабочим газом фильтрованным воздухом. Установлено, что под действием разряда поверхность образцов приобретала свойство гидрофильности. Химический состав исходной и модифицированных пленок исследован методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии и показано, что обработка в плазме приводит к образованию на поверхности слоя, по химическому составу близкому к оксиду кремния, а также к возникновению градиентного поверхностного слоя, толщина которого составляет ~50 нм. При изучении морфологии пленок методом атомно-силовой микроскопии установлено существенное увеличение шероховатости поверхности в результате модифицирования. Показано, что воздействие плазмы приводит к существенному улучшению газоразделительных свойств пленок.

Ключевые слова: модифицирование пленок, поливинил триметилсилан, гидрофильность, изучение морфологии пленок.

The process of polyvinyltrimethylsilane films modification by direct current discharge at reduced pressure with a working gas of filtered air has been studied. It was found that under the discharge action the surface of the samples acquired the property of hydrophilicity. The chemical composition of the initial and modified films was studied by X-ray photoelectron spectroscopy, and it was shown that plasma treatment leads to the formation of a layer chemically close to silicon dioxide, as well as to the appearance of a gradient surface layer with a thickness approximately 50 nm. Studying of the film morphology by atomic force microscopy, a significant increase in surface roughness was found as a result of modification. It was shown that the plasma treatment leads to the significant improvement in the gas separation properties of the films.

Keywords: film modification, polyvinyltrimethylsilane, hydrophilicity, study of the film morphology

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилтриметилсилан (ПВТМС) широко применяется для получения асимметричных полимерных мембран, которые могут быть использованы в процессах первапорации, мембранной дистилляции, газоразделения и т.п. Недостатком газоразделительных свойств ПВТМС мембран при высокой производительности является уровень селективности по паре O_2/N_2 , недостаточный для эффективного применения в современных процессах газоразделения. В этой связи 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 является воздействие низкотемпературной плазмы [1]. Известна работа по модифицированию мембран из ПВТМС в ВЧ-разряде (40.56 МГц) путем плазохимической полимеризации смеси $C_2F_6+CH_4$, или путем фторирования с использованием плазмы SF_6 [2], однако повышения селективности найдено не было.

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 ПВТМС.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали гомогенные пленки ПВТМС толщиной 60–80 мкм, которые получали поливом 5% раствора полимера в толуоле на целлофановую подложку. Модифицирование пленок проводили в разряде постоянного тока при пониженном давлении на установке и с использованием методики, которые описаны нами в работе [3]. Образцы помещали на аноде или катоде, рабочим газом служил фильтрованный атмосферный воздух, давление в системе составляло ~20 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 (θ_{gl}) (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 [4] на основании полученных экспериментально величин θ .

Исследование химического состава поверхности исходного и модифицированного образцов ПВТМС проводили методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Спектры РФЭС регистрировали с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра PHI5500VersaProbeII с монохроматическим излучением $AlK\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ 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, шкалу энергий связи корректировали по E пика спектра $C1s$ ПВТМС – 284.4 эВ и $Si2p$ – 100.5 эВ [5]. Аппроксимацию спектров выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса–Лоренца. Было проведено также определение толщины обработанного в плазме слоя ПВТМС.

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 HA-NC (НТ-МДТ, Россия) с радиусом закругления острия иглы 10 нм. 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 $\theta_{\text{в}} = 100^\circ$ и по глицерину $\theta_{\text{гл}} = 84^\circ$. В таблице 1 представлены поверхностные характеристики пленок, модифицированных в разряде постоянного тока на катоде и аноде при времени обработки 30 с, а также после хранения на воздухе при комнатных условиях в течение 7 и 40 сут.

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

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 пленка остается гидрофильной даже через 40 сут.

Известно, что изменения поверхностных свойств полимеров, модифицированных в разряде постоянного тока, связаны с изменением химического состава и морфологии поверхности. Результаты проведенных исследований химического состава поверхности методом РФЭС представлены в таблице 2.

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

Видно, что химический состав исходной поверхности соответствует формуле ПВТМС с малой атомной концентрацией кислорода, однако после модифицирования происходят кардинальные изменения. 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 этих изменений дает анализ спектров высокого разрешения

кремния Si2p. В исходном ПВТМС спектр Si2p представлен дублетом 2p3/2-2p1/2, энергия связи которого ($E = 100.5$ эВ) соответствует координации атомов кремния тремя группами CH₃ и одной группой CH₂ в структурной формуле полимера. Доля мало интенсивного дублета с $E = 101.8$ эВ от связи Si–O не превышает 10%, что соответствует найденной концентрации кислорода (1.8 ат. %). В образцах после модифицирования максимум спектра Si2p смещается в область более высоких энергий. Энергия связи основного дублета составляет 103.5 эВ, что соответствует тетрагональной координации атомов кремния атомами кислорода. В образце, обработанном на катоде, различимы мало интенсивные дублеты от ПВТМС (~6%) и от связи Si–O ($E = 101.8$ эВ) (~12%), характерные для частично окисленного кремния. В образце, модифицированном на аноде, доля этих дублетов значительно меньше: дублет от ПВТМС практически не различим (≤ 1 %), а доля дублета от связи Si–O менее 5 %.

В спектре C1s исходного образца ПВТМС представлен один пик, энергия связи которого $E = 284.4$ эВ соответствует химической связи групп CH₃ и CH₂ с атомом кремния в структурной формуле полимера. В модифицированных образцах спектр C1s уширен и хорошо различимы пики от функциональных групп C–OH ($E = 286.3$ эВ) и COOH– ($E = 288.9$ эВ). Доля этих пиков 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 в составе летучих продуктов за счет деструкции в плазме, тогда как атомы углерода основной цепи, в основном, остались в модифицированном слое; часть из них прореагировала с образованием кислородсодержащих функциональных групп.

Таким образом, вероятно, что в результате воздействия плазмы поверхностный слой ПВТМС – это композиционный материал, содержащий дисперсные частицы SiO₂, распределенные в модифицированной полимерной фазе, в составе которой представлено значительное количество кислородсодержащих групп CH₂–OH, C=O и C(O)OH.

Методом послойного травления кластерной пушкой Ar⁺₂₅₀₀ пленок ПВТМС и с помощью анализа изменения химического состава по глубине установлено, что модифицированный слой имеет градиентную структуру [6]. Глубина подповерхностного слоя оценивается примерно в 50 нм.

Исследования изменения морфологии поверхности пленок ПВТМС, модифицированных в разряде постоянного тока на аноде и катоде, были проведены методом АСМ. Найдено существенное увеличение шероховатости поверхности. Исходная пленка характеризуется величинами средней (R_a) шероховатости 0.18 нм и среднеквадратичной шероховатости (R_{ms}) 0.22 нм. После обработки в разряде на аноде и катоде при $p = 20$ Па, $I = 50$ мА, $t = 30$ с эти параметры возрастают до 0.8 и 1.44 нм (анод) и 2.1 и 2.7 нм (катод).

Было показано, что модифицирование в разряде постоянного тока на аноде образцов ПВТМС приводило к повышению селективности разделения по паре O₂/N₂ от 3.8 до 10 [7].

ВЫВОДЫ

Полученные результаты свидетельствуют, что модифицирование пленок ПВТМС под воздействием разряда постоянного тока на аноде и катоде приводит к значительной гидрофилизации поверхности, сохраняющейся в течение длительного времени. Этот эффект связан с существенными изменениями химического состава и морфологии поверхности пленок, исследованными с помощью методов РФЭС и АСМ. Модифицированный слой имеет градиентную структуру, а глубина подповерхностного слоя оценивается в ~50 нм. Обработка в разряде постоянного тока на аноде образцов ПВТМС приводит к повышению селективности разделения по паре O₂/N₂ от 3.8 до 10.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ, номер темы FFSM-2021-0006 и РФФИ (грант №20-08-00655). Исследования методом РФЭС проведены на оборудовании центра коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» НИТУ МИСиС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Modification of Polymer Properties / C.F. Jasso-Gastinel, J.M. Kenny Eds., 2017. William Andrew. 232p.
2. Yampolskii Y.P., Belov N.A., Alentiev A.Yu. Fluorine in the structure of polymers: influence on the gas separation properties// *Russ. Chem. Rev.* 2019. V. 88. P. 387-402.
3. 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. P. 508-516.
4. Wu S. *Polymer Interfaces and Adhesion*. N.Y.: Marcel Dekker. 1982. P. 152.
5. Toth A., Bertoti I., Marletta G., Ferenczy G.G., Mohai M. // *Nucl. Instrum. Meth. Phys.Res.* 1996. V. 116 B. P. 299.
6. M.Piskarev, .E. Skryleva, A. Gilman, B. Senatulin, A. Zinoviev, D. Syrtsova, V. Teplyakov, A. Kuznetsov. Depth Profile Analysis of the Modified Layer of Poly(vinyltrimethylsilane) Films Treated by Direct-Current Discharge // *Coatings* 2021, 11, 1317
7. D. A. Syrtsova, M. S. Piskarev, A. V. Zinoviev, A. A. Kuznetsov, V. V. Teplyakov. Reagent-free modification of poly(vinyltrimethylsilane) membranes with low-temperature plasma to improve gas separation properties // *Rus. Chem. Bul.* 2020, V. 69, pp. 819—821.