МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ, 2023, том 13, № 2, с. 117–127

УДК 66.071.6

ВОЗДЕЙСТВИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ И ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН ИЗ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА

© 2023 г. Д. А. Сырцова[a], *, А. В. Зиновьев[b], М. С. Пискарев[b], Е. А. Скрылева[c], А. К. Гатин[d], А. Б. Гильман[b], А. И. Гайдар[e], А. А. Кузнецов[b], В. В. Тепляков[a]

[a]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия*

[b]*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, Россия*

[c]*Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва, Россия*

[d]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия*

[e]*Научно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий, Москва, Россия*

**e-mail: syrtsova@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 22.09.2022 г.
После доработки 20.11.2022 г.
Принята к публикации 07.12.2022 г.

Представлены новые результаты исследований по односторонней поверхностной модификации полимерных пленок и плоских композиционных мембран из поливинилтриметилсилана (ПВТМС) с использованием низкотемпературной плазмы. Обработку проводили в разряде постоянного тока на катоде и аноде, в качестве рабочей среды использовали воздух, время воздействия составляло от 10 до 60 с, рабочее давление в камере – 15–20 Па. Анализ структуры поверхностных слоев осуществляли методами РФЭС, АСМ и СЭМ, исследовали также контактные свойства поверхности. Экспериментально получены эффективные коэффициенты проницаемости для O_2, N_2, CH_4, CO_2, He и H_2, а также диффузии газов, рассчитаны эффективные коэффициенты растворимости газов для пленок ПВТМС, обработанных на катоде. Определены коэффициенты проницаемости исследуемых газов для композиционных мембран с селективным слоем из ПВТМС, модифицированных на катоде и аноде. Установлено, что выбор электрода существенным образом влияет не только на химическую структуру поверхностного и приповерхностного слоев ПВТМС, но и на газотранспортные параметры модифицированных образцов Найдено, что в случае гомогенных пленок, модифицированных на катоде, значения коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости газов оказываются выше, а селективности – ниже, чем при обработке на аноде. При этом, при обработке пленок ПВТМС на катоде в течение 30 с удалось достичь повышения селективности по паре O_2/N_2 более, чем в два раза относительно исходных значений. Установлено, что при модификации композиционных мембран результаты отличаются от показателей, полученных для гомогенных пленок, причем, для композиционной мембраны, обработанной на катоде, удалось достичь селективности по паре O_2/N_2, в 2.5 раза выше исходного значения. Показан потенциал применения поверхностной модификации полимерных пленок и мембран в низкотемпературной плазме для улучшения их газоразделительных свойств.

Ключевые слова: мембранное газоразделение, полимерные мембраны, низкотемпературная плазма, поверхностная модификация мембран

DOI: 10.31857/S2218117223020062, **EDN:** HZUCKI

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие мембранной науки и технологии, расширение областей применения мембран, наряду с синтезом новых полимерных структур, стимулирует развитие различных методов физико-химической модификации уже существующих газоразделительных мембран [1–11]. Одним из наиболее значимых направлений улучшения параметров мембран, например, повышение их селективности, является использование различных методов модификации поверхности, например, с использованием низкотемпературной плазмы [12–18], позволяющим изменить структуру поверхностного слоя, и, как результат,

его физико-химические свойства, в том числе, путем влияния на граничные условия трансмембранного газопереноса, при сохранении объемных свойств исходной полимерной матрицы. Еще одним преимуществом такого способа обработки является экологичность подхода, основанного на безрастворных технологиях. Проведенные ранее исследования [11–17] показали, что достигнутые результаты как по газопроницаемости, так и по селективности для полимерных пленок, обработанных в плазме, принципиально зависят от условий модификации. Основное внимание уделяется влиянию таких параметров, как время обработки в плазме, среда, в которой проводится обработка образца, сила тока и давление в камере. Однако, помимо этих условий важное значение имеет выбор электрода при использовании разряда постоянного тока и было установлено, что использование катода или анода оказывает существенное влияние как на химическую структуру поверхностного слоя, так и на макроструктуру поверхности модифицируемых пленок [18]. Отметим, что исследование влияния этих изменений на газопроницаемость полимерных пленок и мембран ранее не проводилось. В данной работе проведено изучение влияния типа электрода на структурные, газотранспортные и разделительные свойства полимерных пленок и композиционных мембран на основе поливинилтриметилсилана (ПВТМС) в случае их обработки в разряде постоянного тока пониженного давления в воздушной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В работе исследованы (1) гомогенные полимерные пленки из ПВТМС (толщина 60–80 мкм), полученные из 5 мас. % раствора полимера в толуоле методом полива раствора на целлофан, (2) пленки ПВТМС, подвергшиеся односторонней поверхностной модификации в разряде постоянного тока, а также (3) композиционные мембраны с непористым селективным слоем из ПВТМС, на ультрафильтрационной подложке из полиакрилонитрила (ПАН) (GKSS, Германия) полученные методом контактного погружения в 5% раствор ПВТМС в толуоле. Модификацию проводили в разряде постоянного тока пониженного давления на установке и по методике [19] на катоде и аноде при температуре 25°C, давлении рабочего газа (воздуха) в реакционной камере ~15 Па, токе разряда 50 мА и времени обработки от 10 до 60 с. Композиционные мембраны с селективным слоем из ПВТМС.

Методы исследования влияния модификации на структуру поверхностных слоев ПВТМС

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 ($\theta_в$) и глицерину ($\theta_{гл}$) (погрешность ±1°). 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 [20] на основании экспериментально полученных 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 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 методом факторов относительной элементной чувствительности, а энергии связи спектров C1*s*, Si2*p* и O1*s* – 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 Au4*f* – 83.96 эВ и Cu2*p*3 – 932.63 эВ. Шкалу энергий связи корректировали по Е пика спектра C1*s*. Погрешность определения энергий связи составляла ±0.2 эВ.

Исследование морфологии поверхности исходного и модифицированного в плазме образцов изучали с использованием атомно-силового микроскопа “Solver HV” (НТ-МДТ, Россия) в атмосфере воздуха при нормальных условиях с применением стандартных кантилеверов 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 (Ra) и среднеквадратичной шероховатости (Rms) определяли с использованием программного обеспечения NOVA версии 1.1.0.1851 (НТ-МДТ, Россия).

Для изучения морфологии поверхности пленок и мембран ПВТМС использовали также метод сканирующей электронной микроскопии

(СЭМ) с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40, оснащенного дрейфовым детектором XFlash 1106. Для обеспечения схода заряда на поверхность образца напыляли тонкую проводящую пленку золота. Камеру микроскопа вакуумировали до рабочего давления 6×10^{-4} Па и измерения производили в режиме высокого разрешения при ускоряющем напряжении 20 кВ, минимальном токе зонда 15–50 пА и минимальном рабочем расстоянии 5–15 мм. Поперечные срезы мембран ПВТМС были получены с помощью ручного ротационного микротома НМТ-2260.

Методика измерения параметров газопроницаемости

Определение проницаемости CO_2, CH_4, N_2 и He (с чистотой 99.9 об. %), а также смесей O_2/N_2 (20/80 об. %) и CO_2/CH_4 (90/10 об. %) проводили дифференциальным методом определения проницаемости с газохроматографическим окончанием при перепаде парциального давления исследуемого газа на мембране около 1 атм., температуре 22–23°C. В качестве газа-носителя использовали Ar и He. Подробное описание установка и методики измерений представлено в работе [21].

Коэффициент проницаемости газа P через мембрану рассчитывали по уравнению:

$$P_i = \frac{V c_i'}{Ap\left(c_i - c_i'\right)}, \quad (1)$$

где V – поток газа-носителя с пермеатом, выходящий из ячейки, см^3(н.у.)/с; A – площадь мембраны, см^2; p – атмосферное давление, см рт. ст.; c_i – концентрация компонента в потоке питания, об. %; c_i' – концентрация компонента в потоке газа-носителя, об. %.

Идеальная селективность проницаемости газов определяется как:

$$\alpha_{ij}^{\text{ид}} = \frac{P_i}{P_j}, \quad (2)$$

где P_i и P_j – коэффициенты проницаемости компонентов i и j, соответственно.

Фактор разделения f определяли как:

$$f = \frac{Y_i/Y_j}{X_i/X_j}, \quad (3)$$

где Y_i/Y_j – отношение концентраций газов c_x в пермеате, X_i/X_j – отношение их концентраций в ретентате.

Определение коэффициентов диффузии D через исходные и поверхностно-модифицированные модифицированные (неоднородные) пленки проводили с использованием дифференциального метода проницаемости и последующей обработки полной формы экспериментальных кинетических кривых методом функционального масштаба [22]. Ранее было показано [23, 24], что для неоднородных полимерных пленок в случае экспериментальных кинетических кривых, описываемых классическим уравнением зависимости потока газа от времени эксперимента, газоселективные характеристики трансмембранного переноса могут быть представлены в рамках эффективных величин $P_{\text{эф}}$, $D_{\text{эф}}$, $S_{\text{эф}}$, сохраняя известное соотношение:

$$P = DS, \quad (4)$$

где D – коэффициент диффузии газа, см^2/с, S – коэффициент растворимости газа в полимере, $\text{см}^3_{\text{газа}}\Big/\left(\text{см}^3_{\text{полимера}}\ \text{см рт. ст.}\right)$.

Коэффициент растворимости S рассчитывался из уравнения (6) как отношение P к D.

Селективность диффузии α_D определяли как

$$\alpha_{D_{ij}} = \frac{D_i}{D_j}, \quad (5)$$

а селективность растворимости α_S как

$$\alpha_{S_{ij}} = \frac{S_i}{S_j}. \quad (6)$$

Экспериментальная относительная погрешность составляла 5–7%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние модификации на структуру и свойства приповерхностных слоев пленок и мембран ПВТМС

Эксперименты по определению контактного угла смачивания показали, что исходная пленка ПВТМС имеет гидрофобную поверхность и характеризуется значениями краевых углов смачивания по воде $\theta_{\text{в}} = 100°$ и по глицерину $\theta_{\text{гл}} = 84°$ (табл. 1). Установлено, что обработка в плазме приводит к существенной гидрофилизации поверхности, в частности, к увеличению полной поверхностной энергии пленок (γ) в 4–5 раз и многократному возрастанию ее полярного компонента (γ^{p}). Изучение стабильности достигнутых параметров в течение 40 дней показало, что при хранении модифицированных образцов на воздухе значения контактного угла увеличивается со временем, однако остается существенно ниже показателей для исходных пленок ПВТМС, поверхностная энергия при этом несколько уменьшается за счет уменьшения полярного компонента, но сохраняется на уровне, в несколько раз превышающем исходный для образцов, модифицированных как на катоде, так и на аноде (табл. 1). Отметим, что увеличение гидрофильности модифици-

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

Образец	Хранение на возд, сут.	θ, град		Поверхностная энергия γ, мДж/м^2		
		$\theta_в$	$\theta_{гл}$	γ	γ^p	γ^d
Исходный	–	100	84	25.2	1.0	24.2
Обработка на аноде	–	8	7	72.6	56.2	16.4
	7	22	20	67.9	51.6	16.3
	40	32	28	62.2	45.0	17.2
Обработка на катоде	–	8	8	72.6	56.4	16.2
	7	28	25	64.6	48.0	16.6
	40	43	37	54.3	36.3	18.3

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			
Исходный	83.0	1.7	15.3	5.4	0.1	0.02
Обработка на аноде	30.4	49.3	19.9	1.5	2.5	1.6
Обработка на катоде	42.8	40.5	16.4	2.6	2.5	1.0

рованной поверхности пленок ПВТМС может оказывать существенное влияние на граничные условия переноса потока газа через мембрану.

Детальное исследование химической структуры поверхности пленок ПВТМС, модифицированных в низкотемпературной плазме на аноде в атмосфере воздуха, представлено в работе [23]. Проведенный анализ данных позволяет заключить, что в результате воздействия плазмы поверхностный слой ПВТМС представляет собой композиционный материал, содержащий дисперсные частицы SiO_2, распределенные в модифицированной полимерной фазе, в составе которой представлено значительное количество кислородсодержащих групп CH_2–OH, C=O и C(O)OH. Отметим, что образование частиц SiO_x на поверхности является характерным для обработки и других кремнийорганических полимеров [24]. При этом наблюдаются существенные различия между образцами, обработанными на аноде и катоде, заключающиеся, в частности, в величине отношения O/C, которое составляет 1.6 на аноде и 1.0 на катоде (табл. 2), а также в количестве полностью окисленного кремния. Полученные данные свидетельствуют, что эффективность окисления при модифицировании полимера в разряде постоянного тока при обработке на аноде существенно выше, чем при обработке на катоде.

Воздействие плазмы в случае использования воздуха в качестве рабочей среды вызывает помимо увеличения концентрации кислородсодержащих групп на поверхности полимерной пленки также заметные изменения морфологии поверхностного слоя, в частности, увеличение шероховатости поверхности (табл. 3).

Следует отметить, что увеличение параметров R_a и R_{ms} в большей степени наблюдалось при обработке пленок на катоде. Такие отличия в химической структуре поверхностных слоев и морфологии могут быть связаны с различной природой и эффективностью действия активных частиц – электронов и ионов, воздействующих на поверхность полимерной пленки на аноде и катоде [18]. Сравнительное исследование поверхности пленок и мембран ПВТМС методом АСМ выявило отличие параметров шероховатости как для исходных, так и для модифицированных образцов. Разница показателей шероховатости для исходных образцов связана, по-видимому, с разной скоростью испарителя при формировании гомогенной пленки толщиной 60–80 мкм и тонкого селективного слоя композиционной мембраны толщиной около 3 мкм. При этом, последующее относительное изменение шероховатости в результате обработки в плазме на поверхности селективного слоя происходит в меньшей степени, что может быть объяснено отводом тепла в пористую подложку мембраны.

Результаты исследования поверхности пленок ПВТМС методом СЭМ до и после обработки в разряде постоянного тока низкотемпературной плазмообработки на аноде представлены на рис. 1. Дан-

Таблица 3. Величины средней (R_a) и среднеквадратичной шероховатости (R_{ms}) пленок и мембран ПВТМС, модифицированных в разряде постоянного тока на аноде и катоде

Образец	R_a, нм	R_{ms}, нм	Ссылка
Исходная пленка ПВТМС	0.18	0.23	[18]
Пленка ПВТМС, обработка на аноде	0.8	1.44	[18]
Пленка ПВТМС, обработка на катоде	2.1	2.7	[18]
Исходная мембрана ПВТМС	0.34	0.44	Данная работа
Мембрана ПВТМС, обработка на аноде	0.66	0.85	Данная работа
Мембрана ПВТМС, обработка на катоде	0.37	0.56	Данная работа

ные СЭМ подтверждают результаты АСМ анализа, показывающие изменение морфологии пленки.

На рис. 2, представляющем результаты СЭМ для композиционной мембраны до и после обработки, видно, что поверхность исходной мембраны является однородной (рис. 2*а*). При этом отмечены частицы, вероятно, глобулы, мелкие и близкие по размерам. Обработка в в плазме приводит к укрупнению частиц, однако поверхность выглядит гладкой и однородной (рис. 2*б*). Фотографии среза мембраны показывают, что после обработки селективный слой сохраняет свою структуру (рис. 2*в*, 2*г*). По фотографиям среза мембраны до обработки проведена оценка толщина селективного слоя ПВТМС, которая составила 3–5 мкм.

Влияние модификации на газотранспортные свойства пленок и композиционнных мембран ПВТМС

Влияние одностосторонней поверхностной модификации методом низкотемпературной лазмы в атмосфере воздуха на аноде на газотранспортные свойства пленок ПВТМС представлены в работе [23]. Данные для образцов, модифицированных на катоде, после 7 дней хранения образцов на воздухе при различных временах обработки представлены в табл. 4 и 5.

Полученные экспериментальные данные демонстрируют, что поверхностное модифицирование в плазме в атмосфере воздуха на катоде оказывает наибольшее влияние на проницаемость азота и метана при модификации в течение 40–50 с, а наименьшее – на проницаемость водорода во всем диапазоне значений времени обработки. Сравнение полученных данных со значениями для величин $P_{эф}$ для пленок ПВТМС, модифицированных ранее на аноде на примере проницаемости кислорода и азота (рис. 3 и 4) показывает, что в случае обработки на катоде показатели оказываются ближе к уровню газопроницаемости исходной пленки. Идеальная селективность так же в меньшей степени зависит от времени обработки, при этом возрастая почти в 2 раза после обработки в течение 40 с.

Для оценки факторов, оказывающих влияние на изменение транспортных и разделительных параметров газов модифицированных пленок ПВТМС в работе определены эффективные коэффициенты диффузии газов (табл. 6).

Как видно из табл. 6, при обработке поверхности пленки на катоде эффективные коэффициен-

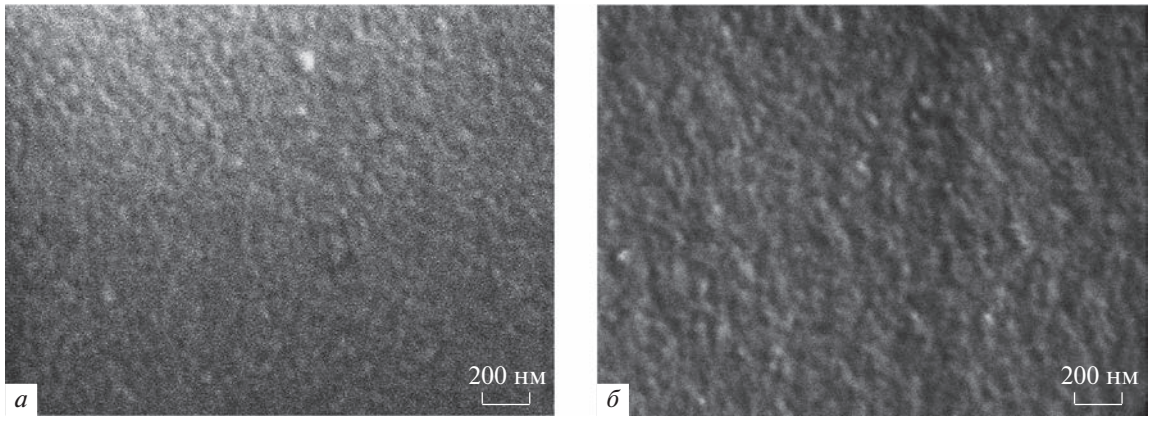

Рис. 1. Микрофотографии СЭМ исходной пленки ПВТМС (*а*) и пленки ПВТМС, обработанной методом низкотемпературной плазмы в атмосфере воздуха в течение 30 с на аноде (*б*).

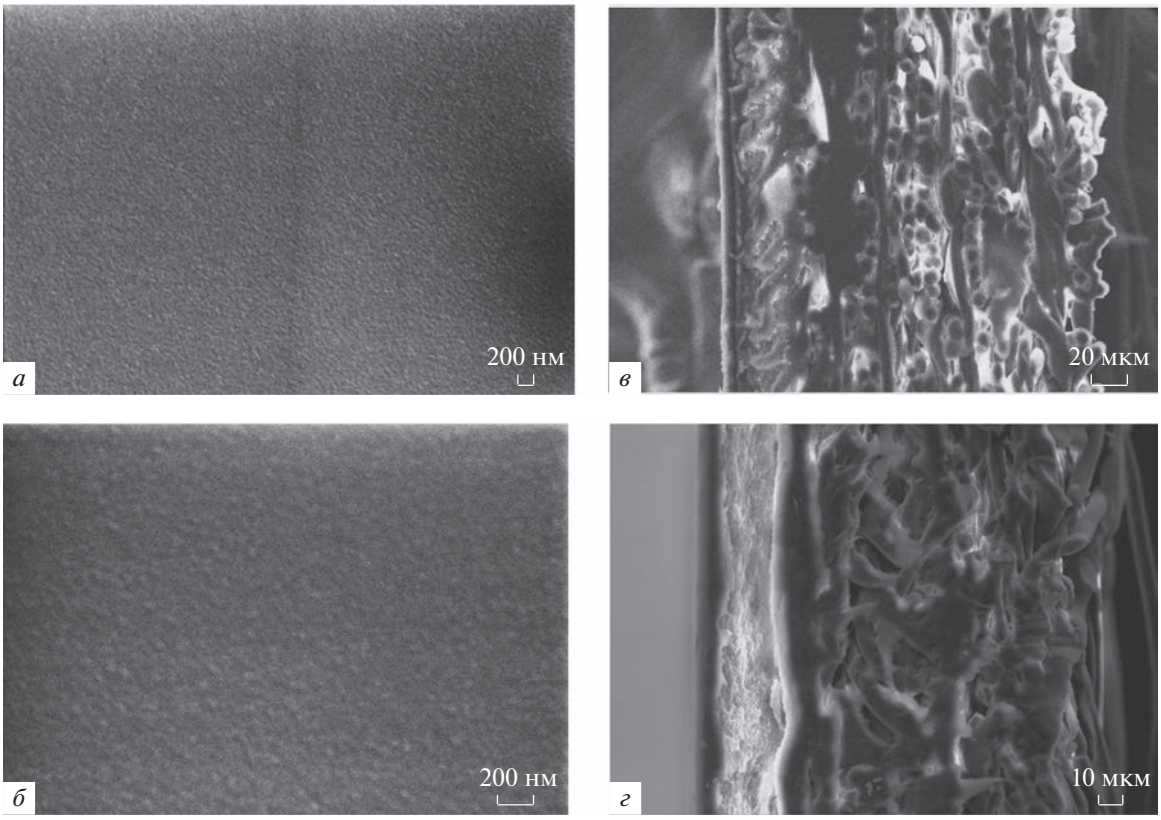

Рис. 2. Микрофотографии СЭМ исходной композиционной мембраны с селективным слоем из ПВТМС и мембраны, обработанной методом низкотемпературной плазмы в атмосфере воздуха в течение 30 с на аноде (*а*, *б* – поверхность селективного слоя; *в*, *г* – срез).

ты диффузии всех исследуемых газов снижаются, однако, селективность диффузии оказывается ниже не только показателей, полученных для образцов, обработанных на аноде, но и исходных пленок. Это может свидетельствовать об иной организации межмакромолекулярного пространства в модифицированном слое полимера, в частности, об образовании фрагментов с большим свободным объемом вследствие отрыва триметилсилильных групп, приводящего к снижению общей селективности диффузии газов через модифицированный слой. В работе были рассчитаны значения $S_{эф}$ исследуемых газов. Полученные значения представлены в табл. 7.

Найдено, что модификация на катоде приводит к возрастанию показателей $S_{эф}$ для всех исследуемых газов относительно как исходных пленок ПВТМС, так и образцов, модифицированных на аноде. При этом селективность растворимости для мПВТМС_к оказывается выше исходных, но уступает значениям, полученным для пленок мПВТМС_а. Как и в случае изменения селективности диффузии в результате модификации на катоде, это может свидетельствовать об образова-

Таблица 4. Эффективные коэффициенты газов проницаемости пленок ПВТМС, модифицированных на катоде

Время обработки, с	$P_{эф}$, Баррер					
	CO_2	CH_4	O_2	N_2	He	H_2
0	200	23	42	11	230	320
30	170	15	46	10	200	320
40	170	13	43	6.1	190	320
50	160	13	37	6.6	160	240

* 1 Баррер = 10^{-10} $см^3$(н.у.) см/(с $см^2$ см рт. ст.).

Таблица 5. Идеальная селективность проницаемости газов для пленок ПВТМС, модифицированных на катоде

Время обработки, с	Идеальная селективность α			
	O_2/N_2	CO_2/CH_4	CO_2/N_2	H_2/CH_4
0	3.8	8.7	18.2	13.9
30	4.6	11.3	17.0	21.3
40	7.0	13.1	27.9	24.6
50	5.6	12.3	24.2	18.5

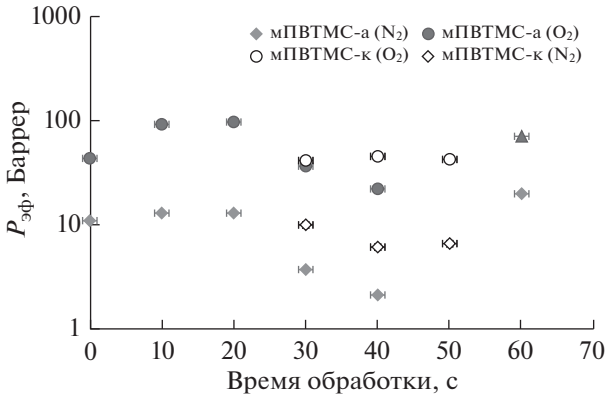

Рис. 3. Зависимость эффективных коэффициентов проницаемости кислорода и азота для пленок ПВТМС, обработанных методом низкотемпературной плазмы в атмосфере воздуха на аноде (мПВТМС-а) и катоде (м-ПВТМС-к).

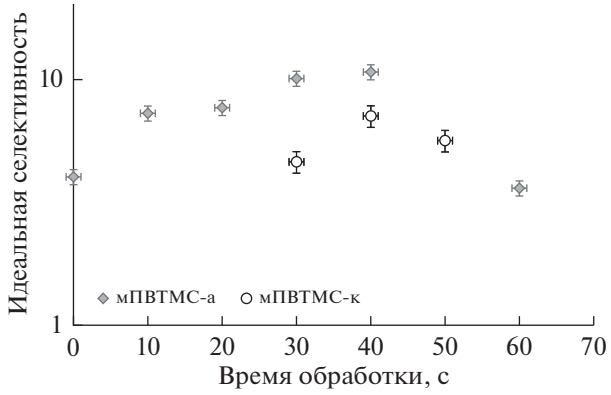

Рис. 4. Зависимость идеальной селективности кислорода и азота для пленок ПВТМС, обработанных методом низкотемпературной плазмы в атмосфере воздуха на аноде (мПВТМС-а) и катоде (м-ПВТМС-к).

нии областей с локальным увеличенным свободным объемом.

Таким образом, сравнительный анализ данных, представленных в табл. 6–7, показывает, что селективность разделения пар O_2/N_2 и CO_2/CH_4 для модифицированных образцов определяется как кинетическим, так термодинамическим параметрами. При этом, показатели, достигнутые при обработке на катоде, существенно отличаются от ранее полученных значений для пленок ПВТМС, модифицированных на аноде. Как показывает общий анализ всех полученных данных, отличия связаны не только с разницей рельефа входной поверхности и разным количеством кислородсодержащих групп на поверхности, влияющих на ее гидрофильность и на показатели растворимости газов, но и с формированием разной межмакромолекулярной структуры модифицированного слоя. В частности, сравнительные данные по селективности диффузии и растворимости газов пленок, обработанных на разных электродах, показывают, что в случае катода, судя по

Таблица 6. Эффективные коэффициенты диффузии газов для пленок ПВТМС, модифицированных на аноде и катоде ($t_{обр}$ = 30 с)

Образец	$D_{эф} \times 10^7$, см^2/с				Селективность диффузии α_D	
	CO_2	CH_4	O_2	N_2	O_2/N_2	CO_2/CH_4
ПВТМС	3.2	1.2	6.0	1.8	3.3	2.7
мПВТМС_а	1.7	0.5	3.5	0.7	5.0	3.4
мПВТМС_к	2.1	0.9	3.2	1.2	2.7	2.2

Таблица 7. Эффективные коэффициенты растворимости газов для пленок ПВТМС, модифицированных на аноде и катоде ($t_{обр}$ = 30 с)

Образец	$S_{эф} \times 10^3$, $см^3_г/(см^3_п$ см рт. ст.)				Селективность растворимости α_S	
	CO_2	CH_4	O_2	N_2	CO_2/CH_4	O_2/N_2
ПВТМС	53	15	8.8	6	3.5	1.5
мПВТМС_а	65	8.3	11	5.3	6.3	2.0
мПВТМС_к	81	18	14	8.3	4.5	1.7

Таблица 8. Эффективная проницаемость газов через композиционные мембраны ПВТМС, модифицированные на аноде и катоде

Образец	Условия модификации	$Q_{эф} \times 10^6$, $см^3$(н.у.) /с см см рт.ст.				
		CO_2	CH_4	O_2	N_2	He
M0	0	32	3.3	11	2.7	33
M10_a	Анод, 10 с	21	2.7	9.5	1.9	30
M20_a	Анод, 20 с	29	9.0	17	7.4	34
M10_к	Катод, 10 с	28	3.1	9.0	2.1	30
M20_к	Катод, 20 с	16	0.9	5.5	0.9	20
M30_к	Катод, 30 с	10	0.3	3.9	0.4	17
M40_к	Катод, 40 с	9.1	0.7	4.0	0.6	17

данным РФЭС, происходит более “мягкое” воздействие на полимер, приводящее к отрыву триметилсилилных групп при сохранении общей исходной упаковки и, как результат, к образованию областей с элементами большего свободного объема. В случае анода возможно формируется слой с элементами существенно меньшего свободного объема вследствии нарушения струтуры основной цепи полимера вплоть до ее разрыва с последующей сшивкой образовавшихся фрагментов. Важно отметить, что, наряду со значениями для контактного угла и поверхностной энергии, эффект влияния модификации на газотраспортные и газоразделительные свойства ПВТМС сохраняется в течение длительного времени, при этом, экспериментальные исследования, проведенные в течение 9 месяцев, позволили установить, что условия модификации существенным образом влияют не только на изменение начальных показателей относительно немодифицированных образцов, но и на зависимость проницаемости газов от времени [23], сохраняя при этом повышенные газоселективные характеристики [23]. В [23] показано, что оптимальным является кратковременное воздействие низкотемпературной плазмой (20–30 с).

Влияние модификации на газопроницаемость композиционных мембран на основе ПВТМС

Результаты сравнительного исследования влияния условий поверхностной обработки в низкотемпературной плазме в среде воздуха на газопроницаемость и селективность композиционных мембран с селективным слоем из ПВТМС, модифицированных на аноде и катоде, представлены в табл. 8–9.

Обнаружено, что в случае обработки поверхности селективного слоя мембран на аноде в отличие от гомогенных пленок уже при малых временах (10 с) наблюдается снижение проницаемости при незначительном росте селективности по

Таблица 9. Идеальная селективность газов через композиционные мембраны ПВТМС, модифицированные на аноде и катоде

Образец	Условия модификации	$\alpha_{ид}$			
		CO_2/CH_4	O_2/N_2	He/CH_4	CO_2/N_2
M0	0	9.7	4.1	10	12
M10_a	Анод, 10 с	7.8	5.0	11	11
M20_a	Анод, 20 с	3.2	2.3	3.8	3.9
M10_к	Катод, 10 с	9.0	4.3	9.7	13
M20_к	Катод, 20 с	17	6.1	22	19
M30_к	Катод, 30 с	30	8.9	52	23
M40_к	Катод, 40 с	13	6.6	24	22

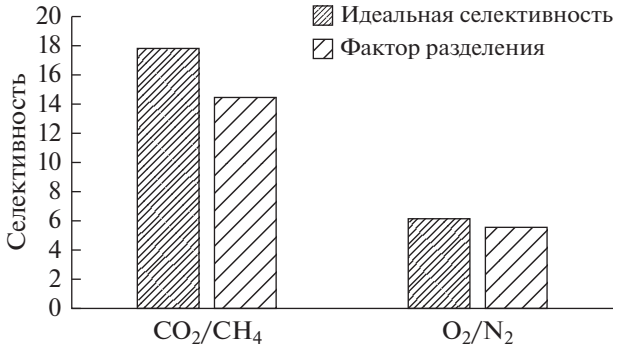

Рис. 5. Сравнение идеальной селективности и фактора разделения смеси газов для композиционной мембраны ПВТМС, модифицированной на катоде в течение 20 с.

O_2/N_2. Дальнейшее увеличение времени обработки до 20 с приводит к возрастанию проницаемости газов, в том числе, относительно исходных значений при снижении селективности. Это может свидетельствовать об образовании локальных микродефектов вследствие возникающего поверхностного напряжения. При этом, по результатам СЭМ (рис. 2) на макроуровне и поверхность, и сам селективный слой по всей толщине сохраняют свою структуру. Еще одной возможной причиной возникновения локальных дефектов может является образование разрывов основной цепи полимера в тонком слое полимера в результате взаимодействия с потоком электронов, которое компенсируется в случае гомогенных пленок толщиной более 50 мкм. Отметим, что по результатам РФЭС толщина модифицированного слоя ПВТМС при обработке на аноде составляет не менее 30 нм, однако не стоит исключать возможность прохождения электронов на большую глубину, причем модифицированный слой имеет иной элементный состав и физически может представлять собой дисперсию SIO_2 в среде окисленных углеводородных фрагментов полимерных цепей [23]. Оценка проницаемости газов через такой модифицированный слой, проведенная на основе подхода, рассмотренного в работах [23, 24], показала, что уровень потока большинства исследуемых газов может снижаться на величину до двух порядков относительно исходных значений, при этом проницаемость Не изменяется незначительно [23]. В случае обработки мембран на катоде отмечено уменьшение газопроницаемости со временем обработки во всем диапазоне, причем, после 40 с показатели выходят на плато. Установлено, что максимальные значения селективности достигаются при 30 с, причем, селективность O_2/N_2 возрастает более, чем в 2 раза, а CO_2/CH_4 – более, чем в 3 относительно исходной мембраны, превышая показатели гомогенных пленок, обработанных в тех же условиях. Это связано, вероятно, с увеличением вклада модифицированного слоя в общий поток газа при уменьшении общей толщины селективного слоя на порядок.

Известно, что в случае разделения смеси газов на мембране возможны отличия фактора разделения от идеальной селективности [25–29]. В связи с этим, в работе исследована проницаемость смесей O_2/N_2 и CO_2/CH_4. Найдено, что в случае разделения смеси O_2/N_2 как эффективная проницаемость, так и селективность индивидуальных компонентов (рис. 5) совпадает с данными для компонентов смеси в пределах экспериментальных погрешностей. Для смеси CO_2/CH_4 установлено, что проницаемость метана остается той же, а проницаемость CO_2 оказывается несколько ниже значений, полученных для чистого CO_2, что приводит к снижению фактора разделения на 20% относительно идеальной селективности модифицированной мембраны, при этом показатели в полтора раза превышают значения для исходного ПВТМС. Этот эффект может быть связан с конкурентной сорбцией метана и CO_2 на модифицированной поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в работе исследования показали, что при односторонней поверхностной модификации пленок и мембран из ПВТМС в разряде постоянного тока пониженного давления в атмосфере воздуха выбор электрода и времени обработки оказывает существенное влияние как на структуру поверхностного и приповерхностного слоев, так и их на газотранспортные и газоразделительные свойства. Сравнение полученных ранее результатов для пленок ПВТМС, обработанных в низкотемпературной плазме, с данными настоящей работы показало, что в случае гомогенных пленок, модифицированных на катоде, значения эффективных коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости оказываются выше, а селективности – ниже, чем в случае обработки на аноде. При этом, при обработке гомогенной пленки ПВТМС в течение 30 с на катоде удалось достичь повышения селективности по паре O_2/N_2 более, чем в два раза относительно исходных значений. Сравнительное исследование влияния модификации на газотранспортные свойства композиционных мембран с селективным слоем из ПВТМС и гомогенных пленок позволило установить, в случае модификации композиционных мембран результаты отличаются от

показателей, полученных для гомогенных пленок при тех же условиях. Это может быть связано как с различной структурой поверхности пленок и мембран как до, так и после обработки, а также с разным вкладом изменений поверхностного и приповерхностного слоев в общий перенос газа при уменьшении толщины селективного слоя полимерной матрицы. Отметим, что для композиционной мембраны, обработанной на катоде, удалось достичь селективности по паре O_2/N_2 в 2.5 раза выше исходного значения при сохранении высокого уровня проницаемости по кислороду. Полученные результаты демонстрируют потенциал безрастворных методов обработки в плазме существующих промышленных газоразделительных мембран для улучшения их газоселективных свойств.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-58-45003. Авторы выражают благодарность А.А. Козловой и Д.В. Мирошниченко за помощь в получении исходных образцов. Исследования методом РФЭС выполнены на оборудовании ЦКП “Материаловедение и металлургия” при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки (№ 075-15-2021-696). Исследования свойств поверхности образцов проведены при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ тема № FFSM-2021-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Borisov S., Khotimsky V.S., Rebrov A.I., Ryko, S.V., Slovetsky D.I., Pashunin Yu.M.* // J. Membr. Sci. 1997.V. 125(2). P. 319.
2. *Volkov A.V., Tsarkov S.E., Gilman A.B., Khotimsky V.S., Roldughin V.I., Volkov V.V.* // Advances in Colloid and Interface Science. 2015. V. 222. P.716.
3. *Kharitonov A.P., Taege, R., Ferrier, G., Teplyakov V.V., Syrtsova D.A., Koops G.-H.* // J. of Fluorine Chem. 2005. V. 126(2). P. 251.
4. *Demina T.S., Drozdov M.G., Yablokov M.Y., Gaida A.I., Gilman A.B.* // Plasma Proc. Polym. 2015. V. 12(8). P. 710.
5. *Cha C.M., Ko T.M., Hiraoka H.* // Surf. Sci. Rep. 1996. V. 24(1–2). P. 1.
6. *Zarshenas K., Raisi A., Aroujalian A.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 19760.
7. *Lin X., Chen J., Xu J.* // J. Memb. Sci. 1994. V. 90(1–2). P. 81.
8. *Gancarz I., Poźniak G., Bryjak M.* // European Polymer J. 1999. V. 35. P. 1419.
9. *Kumazawa H., Yoshida M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 78(10). P. 1845.
10. *Yuan H., Yu B., Cong H., Peng Q., Yang R., Yang Sh., Yang Zh., Luo Y., Xu T., Zhang H.* // Rev. Adv. Mater. Sci. 2016. V. 3. № 44. P. 207.
11. *Wang J., Chen X., Reis R., Chen Zh., Milne N., Winther-Jensen B., Kong L., Dumée L.F.* // Membranes. 2018. V. 8(3). P. 56–94.
12. *Shao L., Samseth J., Hagg M.-B.* // Membranes Plasma Process. Polym. 2007. V. 4. P. 823.
13. *Nakata M., Kumazawa H.* // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 101. P. 383.
14. *Teramae T., Kumazawa H.* // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 104(5). P. 3236.
15. *Kramer P.W., Yeh Y.-S., Yasuda H.* // J. Memb. Sci. 1989. V. 46. P. 1.
16. *Matsuyama H., Teramoto M., Hirai K.* // J. Memb. Sci. 1995. V. 99(2). P. 139.
17. *Fatyeyeva K., Dahi A., Chappey C., Langevin D., Valleton J.-M., Poncin-Epaillard F., Marais S.* // RSC Adv. 2014. V. 4(59). P. 31036.
18. *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.* // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 5. С. 410.
19. *Demina T.S., Drozdova M.G., Yablokov M.Y., Gaidar A.I., Gilman A.B.* // Plasma Proc. Polym. 2015. V. 12. № 8. P. 710.
20. *Wu S.* Polymer Interfaces and Adhesion // N.Y.: Marcel Dekker, 1982. P. 152.
21. *Efmova E.A., Syrtsova D.A., Teplyakov V.V.* // Separation and Purification Technology. 2017. V. 179. № 31. P.467.
22. *Beckman I.N., Syrtsova D.A., Shalygin M.G., Kandasamy P., Teplyakov V.V.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 601. P. 117737.
23. *Syrtsova D.A., Piskarev M.S., Zinoviev A.V., Kuznetsov A.A., Skryleva E.A., Gilman A.B., Teplyakov V.V.* // J. Applied Polymer Sci. 2022. V. 139(41). P. 1.
24. *Beckman I.N., Teplyakov V.V.* // Adv. in Colloid and Interface Sci. 2015. V. 222. P. 70.
25. *Wang Z., Luo Y., Zheng F., Zhang N., Yin C., Li J., He C., Peng X., Huang Z., Fang P.* // Surf. Interf. Anal. 2018. V. 50. № 8. P. 819.
26. *Sridhar S., Veerapur R.S., Patil M.B., Gudasi K.B., Aminabhavi T.M.* // J. Appl. Polymer Sci. 2007. V. 106. № 3. P. 1585.
27. *Donohue M.D., Minhas B.S., Lee S.Y.* // J. Membrane Sci. 1989. V. 42. № 3. P. 197.
28. *Yeom C.K., Lee S.H., Lee J.M.* // J. Appl. Polymer Science. 2000. V. 78. № 1. P. 179.
29. *Falbo F., Tasselli F., Brunetti A., Drioli E., Barbieri G.* // J. Chemical Engineering. 2014. V. 31. P. 4.

The Influence of Low-Temperature Plasma on the Structure of Surface Layers and Gas-Separating Properties of Polyvinyltrimethylsilane Membranes

D. A. Syrtsova[1, *], A. V. Zinoviev[2], M. S. Piskarev[2], E. A. Skryleva[3], A. K. Gatin[4], A. B. Gilman[2], A. I. Gaidar[5], A. A. Kuznetsov[2], and V. V. Teplyakov[1]

[1]Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of RAS, Leninsky prosp., 29, Moscow, 119991 Russia
[2]Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of RAS, Moscow, Russia
[3]National Research Technological University MISiS, Moscow, Russia
[4]Semenov Institution of Science Federal Research Center for Chemical Physics of RAS, Moscow, Russia
[5]Research Institute of Advanced Materials and Technologies, Moscow, 115054 Russia
**e-mail: syrtsova@ips.ac.ru*

New results of one-sided surface modification of polymeric films and composite membranes of polyvinyltrimethylsilane (PVTMS) using low-temperature plasma are presented. The treatment was carried out by direct current discharge at the cathode and anode, air was used as the working gas, the exposure time was from 10 to 60 s, and the working pressure in the chamber was 15–20 Pa. The structure of the surface layers was analyzed by XPS, AFM and SEM, and the contact properties of the surface were also studied. The effective permeability coefficients for O_2, N_2, CH_4, CO_2, He, and H_2, as well as for gas diffusion, for cathode-treated PVTMS films are experimentally obtained, and the effective gas solubility coefficients are calculated. The permeability coefficients of the studied gases for composite membranes with a selective PVTMS layer modified at the cathode and anode were determined. It has been noted that the choice of electrode significantly affects not only the chemical structure of the surface and near-surface layers of PVTMS, but also the gas transport parameters of the modified samples. At the same time, during the treatment of PVTMS films at the cathode for 30 s, it was possible to achieve an increase in the O_2/N_2 selectivity by more than two times relative to the initial value. It has been established that the results of modification of composite membranes differ from those obtained for homogeneous films and it was possible to achieve O_2/N_2 selectivity in 2.5 times higher than the initial value. The potential of using surface modification of polymer films and membranes by low-temperature plasma to improve their gas separation properties is shown.

Keywords: membrane gas separation, polymeric membranes, low-temperature plasma, surface modification of membranes