

ИНДЕКС УДК 533.9, 66.088

МОДИФИКАЦИЯ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

А. Голубев¹, М.Деминский^{1,2}, М. Кротов¹, Д. Медведев¹, В. Петяев¹, Б. Потапкин^{1,2},
И. Чернышёва³

¹ *Национальный Исследовательский Центр «Курчатовский Институт», Москва*

² *ООО Кинтех Лаб, Москва*

³ *Национальный исследовательский ядерный университет «Московский инженерно-физический институт», Москва*

avgol7@yandex.ru, m.deminsky@hepti.kiae.ru, mkrotov@rambler.ru,
dmit.medvedev@gmail.com, vapetyaev@gmail.com, potapkin@hepti.kiae.ru,
ivchernysheva@kintehlab.com

Аннотация

В статье описываются эксперименты по плазменной модификации полимерных мембран имеющих селективный диффузионный слой типа «Лестосил». Обработка мембран проводилась в двух типах разрядов: наносекундном и стримерном барьерном разряде в двух типах плазмообразующего газа Ar-O₂ и CO₂. Измерения проницаемости мембран по He и CH₄ показали, что плазменная обработка позволяет значительно снизить проницаемость метана и почти не влияет на проницаемость гелия. Таким образом, воздействие плазмы приводит к сильному, более чем на два порядка, увеличению селективности в смеси He и CH₄.

MODIFICATION OF GAS SEPARATION POLIMER MEMBRANE BY PLASMA OF BARRIER DISCHARGE

This paper is devoted to experimental investigation of non-equilibrium plasma effect upon permeability and selectivity of the polymer membrane "Letosil". Two types of the discharges were used for membrane modification: nanosecond and streamer two barriers discharges in two gas mixtures Ar-O₂ and CO₂. Measurement of membrane permeability in respect of He и CH₄ indicated that plasma treatment provides significant drop of CH₄ permeability and do not effect upon He permeability. Thus, plasma effect leads to strong increasing (about by 2 order of magnitude) of selectivity in He-CH₄ mixture.

1. Введение

Плазменная обработка является эффективным физическим методом модификации поверхности газоразделительных мембран [1-6]. В общем смысле в зависимости от состава плазмообразующего газа плазменную обработку можно разделить на два типа – обработка в плазме, не образующей полимеры, и в полимерообразующей плазме. При использовании полимеробразующих газов, например, метана или органических паров (“мономеры”), среди которых могут быть пары бутиламина, аллиламина, акриловой кислоты, CF₄, C₆H₆ и др. происходит осаждение на поверхности тонкой полимерной пленки, то есть по существу образование композитных мембран, состоящих из подложки – исходной мембраны и осажденного в плазме слоя полимера. Инертные газы, H₂, N₂,

NH_3 , O_2 , воздух не образуют полимеров в плазме, но их воздействие изменяет поверхность модифицируемого материала, в том числе с включением в состав полимера с образованием полярных групп (для N_2 , NH_3 , O_2 , воздуха). Таким образом, плазма, не образующая полимеры, может, тем не менее, быть и химически активной. Активными в процессе модификации компонентами плазмы могут быть электроны, ионы, возбужденные атомы и молекулы, а также вакуумное ультрафиолетовое (ВУФ) излучение. Такое воздействие приводит к разнообразным процессам на поверхности полимеров: травлению, окислению, деструкции и сшиванию, образованию полярных групп при деструкции и при взаимодействии с газовой фазой плазмы, прививке в плазме к модифицируемой поверхности тонких пленок различной химической природы и т.п. Эти процессы могут происходить одновременно, приводя в итоге к изменению структуры и поверхностных свойств полимерного материала. Вклад различных активных частиц плазмы в значительной степени зависит от частоты разряда (постоянный ток, НЧ, ВЧ, СВЧ) и расположения образца в его определенной зоне (на электродах, в катодном падении, в зоне послесвечения и т.д.).

В работе [5] проводились исследования поверхностной модификации силоксановых мембран (лестосил, поликарбосил) и мембран из ацетата целлюлозы под воздействием плазмы послесвечения СВЧ разряда на кислородсодержащих газах. Было показано, что в результате такого воздействия уменьшаются проницаемости мембраны, причём для газов с малыми размерами молекул (гелий, водород) это уменьшение может быть незначительно, в то время как для крупных молекул (азот, кислород, метан, двуокись углерода) значения проницаемостей падают в порядки раз, что приводит к существенному увеличению селективностей обработанной мембраны для водород и гелийсодержащих смесей. Модификация происходила только при действии кислородсодержащей плазмы – при обработке мембран инертными газами заметного изменения проницаемости не происходило. Предложена теоретическая модель, объясняющая полученные эффекты, в том числе роль кислорода [6]. Было показано, что под воздействием атомарного кислорода при определённых условиях на поверхности кремнийорганического полимера образуются сшивки, поверхностная энергия которых растёт с увеличением энергии, вложенной в разряд за время обработки. При этом в процессе обработки в результате слияния «кислородных» сшивок в ультратонком слое полимера возникают наноразмерные микровкрапления SiO_2 . Экспериментально по РФЭ-спектрам была измерена плотность сшивок ($1-2 \times 10^{21} \text{см}^{-3}$) и глубина обработки полимера (до 300 \AA).

Поверхностная модификация силоксансодержащих мембран кислородсодержащей плазмой послесвечения СВЧ-разряда, как впрочем, и большинство других процессов плазменной обработки поверхности упомянутых выше, проводится при низких (до 1000 Па) давлениях в камере обработки. Низкое давление в камере позволяет транспортировать активные частицы (в том числе атомарный кислород), которые имеют ограниченный срок жизни, на большое расстояние. С другой стороны низкое давление существенно усложняет практическую реализацию такого рода процессов. В настоящей работе были проведены исследования процесса модификации поверхности силоксансодержащих мембран кислородсодержащей плазмой барьерного разряда атмосферного давления.

Известно, что в разряде такого типа при атмосферном давлении достаточно эффективно генерируется атомарный кислород с последующим образованием озона. Для того, чтобы подавить возможные каналы образования озона и обеспечить, таким образом, доставку атомарного кислорода на поверхность мембраны, в качестве плазмообразующего газа использовалась аргон-кислородная смесь с малым содержанием кислорода или углекислый газ. Доля кислорода в аргон-кислородной смеси подбиралась исходя из того, что время жизни атомарного кислорода должно быть ограничено гибелью на стенке (диффузией на межэлектродное расстояние), а не прилипанием к молекулярному кислороду на третьем теле (аргоне).

2 Плазменное модифицирование мембран с силоксансодержащим селективным диффузионным слоем.

С целью установления оптимальным параметров плазмы было проведено математическое моделирование образования и транспорта активных частиц плазмы.

Однородная модель временной эволюции разряда, реализованная в программном комплексе Chemical Workbench [7], включает в себя решение стационарного уравнения Больцмана для симметричной части Функции Распределения Электронов по Энергии (ФРЭЭ) совместно с решением балансных уравнений для концентраций частиц с учётом реакций нейтральных частиц и ион-молекулярных реакций.

Кинетическое уравнение Больцмана решалось методом разложения функции распределения электронов по сферическим гармоникам, что в результате приводит к следующему уравнению на ФРЭЭ $f(\varepsilon)$:

$$\sqrt{\varepsilon} \frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial J_e}{\partial \varepsilon} + N \left[Q_{el}(f) + Q_{rot}(f) + Q_{in}(f) + Q_{sup}(f) + Q_{att}(f) + Q_{ee}(f) \right] \quad (1)$$

где поток электронов по энергии

$$J_e = -\frac{1}{3} \left(\frac{2}{m_e} \right)^{1/2} \left(e \frac{E}{N} \right)^2 \sum_k x_k \sigma_{mk}(\varepsilon) N \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \quad (2)$$

а $Q_{el}(f)$, $Q_{rot}(f)$, $Q_{in}(f)$, $Q_{sup}(f)$ и $Q_{att}(f)$ есть интегралы столкновения соответствующие каналам упругих потерь, вращательному возбуждению, неупругим и сверхупругим столкновениям, прилипанию и электрон - электронным столкновениям.

$$Q_{el}(f) = \sqrt{8m_e} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left[\left(\sum_k \frac{x_k \sigma_{mk}(\varepsilon)}{M_k} \right) \varepsilon^2 \left(f(\varepsilon) + k_B T_g \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) \right],$$

$$Q_{rot}(f) = 4 \left(\frac{2}{m_e} \right)^{1/2} \left(\sum_k B_{0k} x_k \sigma_{rot,k}(\varepsilon) \right) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} [\mathcal{E} f(\varepsilon)],$$

$$Q_{in}(f) = \left(\frac{2}{m_e} \right)^{1/2} \sum_k x_k \sum_j [(\varepsilon + I_{kj}) \sigma_{kj}(\varepsilon + I_{kj}) f(\varepsilon + I_{kj}) - \varepsilon \sigma_{kj}(\varepsilon) f(\varepsilon)],$$

$$Q_{sup}(f) = \left(\frac{2}{m_e} \right)^{1/2} \sum_k x_k \sum_j [(\varepsilon - I_{kj}) \tilde{\sigma}_{kj}(\varepsilon - I_{kj}) f(\varepsilon - I_{kj}) - \varepsilon \tilde{\sigma}_{kj}(\varepsilon) f(\varepsilon)],$$

$$Q_{att}(f) = - \left(\frac{2}{m_e} \right)^{1/2} \left(\sum_k x_k \sigma_{att,k}(\varepsilon) \right) \mathcal{E} f(\varepsilon),$$

$$Q_{ee}(f) = n_e \ln \Lambda \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left\{ f(\varepsilon) \int_0^\varepsilon \sqrt{\varepsilon} f(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{2}{3} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \left[\int_0^\varepsilon \varepsilon^{3/2} f(\varepsilon) d\varepsilon + \varepsilon^{3/2} \int_\varepsilon^\infty f(\varepsilon) d\varepsilon \right] \right\}.$$

где:

ε - энергия электронов, E - напряжённость электрического поля, N - концентрация газа, E/N - приведённое электрическое поле, m_e - масса электрона, M_k, x_k - масса и мольная доля k -ой компоненты газовой смеси, $\sigma_{mk}, \sigma_{rot,k}, B_{0k}$ - транспортное, вращательное сечения и вращательная постоянная для k -ой компоненты газовой смеси, $\sigma_{kj}, \tilde{\sigma}_{kj}$ - сечение j -го неупругого и сверх упругого процесса для k -ой компоненты газовой смеси, I_{kj} - порог j -го неупругого процесса для k -ой компоненты газовой смеси, $\sigma_{att,k}$ -

сечение прилипания электрона к k -ой компоненте газовой смеси, Λ - Кулоновский логарифм.

Интегралы столкновений для упругого столкновения и вращательного возбуждения записаны в диффузионном приближении в виду малости параметра m_e/M . Интеграл столкновения соответствующий неупругим процессам содержит колебательный, электронный, сверхупругий, электрон - электронный и ионизационные интегралы столкновений. При решении уравнения Больцмана использовалась итерационная процедура.

Нахождение ФРЭЭ позволяет определить следующие параметры, важные для решения кинетической задачи на концентрации компонент смеси:

- коэффициент диффузии электронов

$$D_e = \frac{1}{3N} \left(\frac{2e}{m_e} \right)^{1/2} \int_0^\infty \left[\sum_k x_k \sigma_{mk} \right]^{-1} \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon$$

- константу скорости неупругих процессов:

$$k_{k,j} = \left(\frac{2e}{m_e} \right)^{1/2} \int_0^\infty \sigma_{kj}(\varepsilon) \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon$$

- константу скорости упругих процессов:

$$k_{mk} = \left(\frac{2e}{m_e} \right)^{1/2} \int_0^\infty \left(\frac{\varepsilon^2}{\varepsilon} \right) \sigma_{mk}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon$$

Частота обращения к блоку решения уравнения Больцмана, при решении балансных уравнений на концентрацию компонент, определялась скоростью изменения величины E/N и концентраций компонент плазмы. При наличии сходимости итераций при заданных параметрах плазмы и среды рассчитывались константы скорости процессов с участием электронов, которые затем передавались в блок расчёта концентраций компонент смеси. Набор необходимых для моделирования сечений и констант скоростей брался из базы данных элементарных процессов и базы данных механизмов программного комплекса Chemical Workbench [7].

Были проведены расчеты распределения вложенной в разряд энергии по каналам различных электронных процессов в следующих газовых смесях чистый CO_2 , смесь $\text{Ar}:\text{O}_2$ состава 90:10. Давление газа – 1 атм, температура - 300 К. При анализе распределения энергии плазмы по различным первичным процессам полный энерговыход был фиксирован и составлял 0.05 эВ/молекул, диапазон приведенных напряженностей электрического поля E/N (30 – 350) Тд. В ходе расчетов было проведено исследование каналов, идущих на образование атомарного кислорода O и их зависимости от напряженности электрического поля. Учитывались все каналы, прямым или вторичным путем приводящие к образованию атомарного кислорода во всех состояниях – основном, возбужденном или ионном, поскольку в итоге возбужденные или ионизированные атомы быстро (за микросекунды) тушатся и рекомбинируют в основное нейтральное состояние. Рисунок 1 представляет результаты расчета распределения вложенной в разряд энергии по каналам электронных процессов в CO_2 . Результаты показали, что основными каналами распределения вложенной энергии при полях меньше 100-120 Тд является колебательное возбуждение молекулы CO_2 . При полях, больших 200 Тд существенно возрастает роль ионизации CO_2 . Оба канала являются каналами потерь энергии для образования атомарного кислорода. Полезным каналом является диссоциация CO_2 на $\text{CO}+\text{O}$, роль которого оптимальна в диапазоне полей 120-200 Тд.

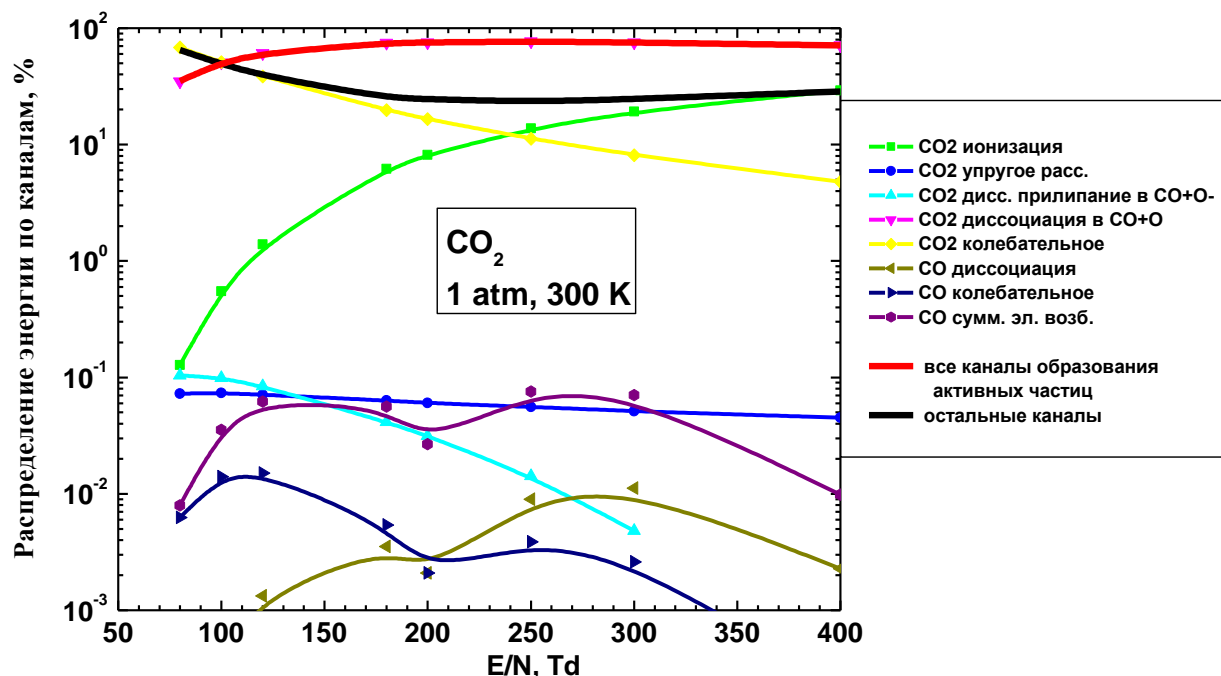


Рис. 1. Распределение вложенной в разряд энергии по каналам электронных процессов в CO_2 .

Рисунок 2 представляет результаты расчета распределения вложенной в разряд энергии по каналам электронных процессов в смеси $\text{Ar}:\text{O}_2$ состава 90:10. Результаты показали, что основными каналами распределения вложенной энергии в данных смесях являются каналы с участием Ar – ионизация и возбуждение в нижние и верхние электронно-возбужденные уровни. Отметим, что с ростом содержания кислорода существенными становятся каналы ионизации, диссоциации молекул O_2 на $\text{O}+\text{O}$ и на $\text{O}+\text{O}/1\text{D}/$ и электронного возбуждения O_2 . Из них прямым каналом образования атомарного кислорода является только канал диссоциации молекул O_2 . Непрямыми каналами образования атомарного кислорода являются каналы возбуждения нижних метастабильных и излучающих уровней атома Ar , которые затем при тушении на молекулах O_2 дают атомарный кислород. При содержании O_2 10% оптимальным для образования атомарного кислорода диапазоном полей является диапазон 50-150 Тд. При больших полях существенно возрастает роль ионизации.

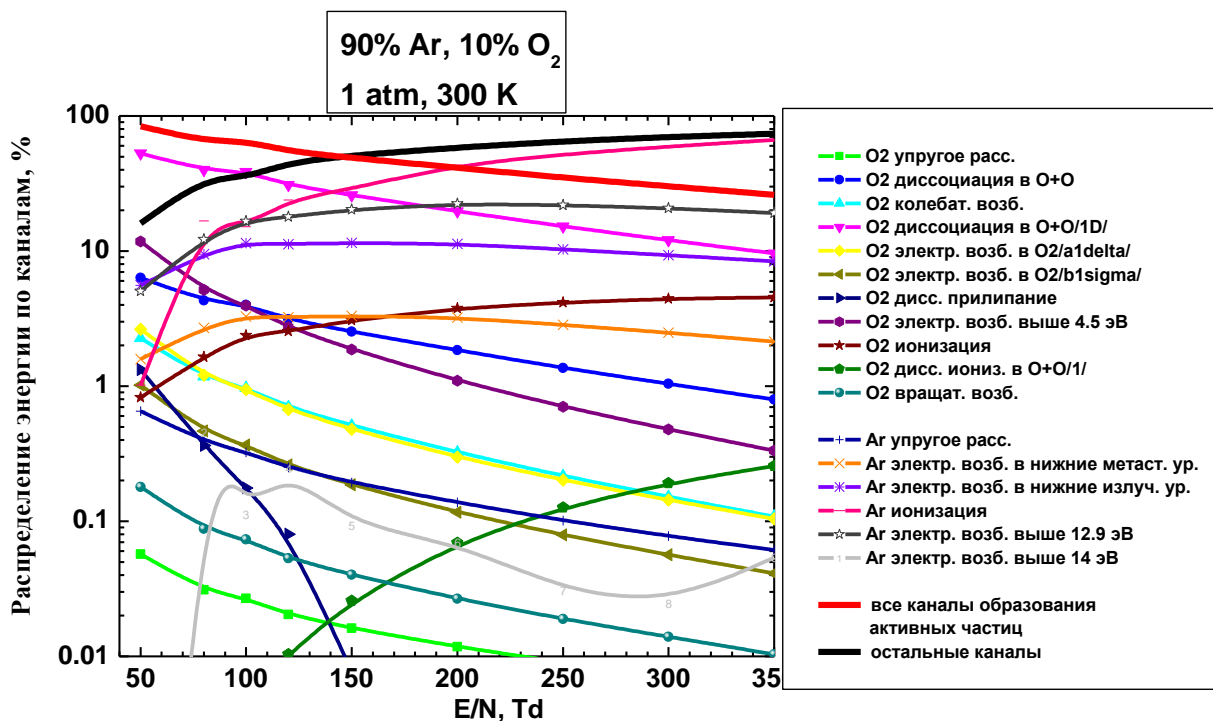


Рис. 2. Распределение вложенной в разряд энергии по каналам электронных процессов в смеси Ar:O₂=90:10

Были проведены также исследования генерации и способов доставки атомарного кислорода к образцу, а также каналов потерь атомов O в разряде с импульсом напряжения амплитудой 100 Тд и полным энерговыделением 0.036 эВ/молек (что соответствует 100 Дж/л), давление газа – 1 атм. Модель разрядной зоны была соединена с моделью послеразрядной области, где происходила релаксация газовой смеси. При указанных значениях энерговыдела, газ в разрядной зоне почти нагревается незначительно, основное тепловыделение происходит в послеразрядной зоне. При такой низкой температуре и атмосферном давлении атомарный кислород (начальное мольное содержание 10%) быстро рекомбинирует с образованием озона на временах порядка 10 мсек (смотри рисунок 3). Анализ скоростей реакций в послеразрядной зоне показал, что основным каналом гибели атомарного кислорода является реакция $O+O_2+Ar \Rightarrow O_3+Ar$ (рисунок 4).

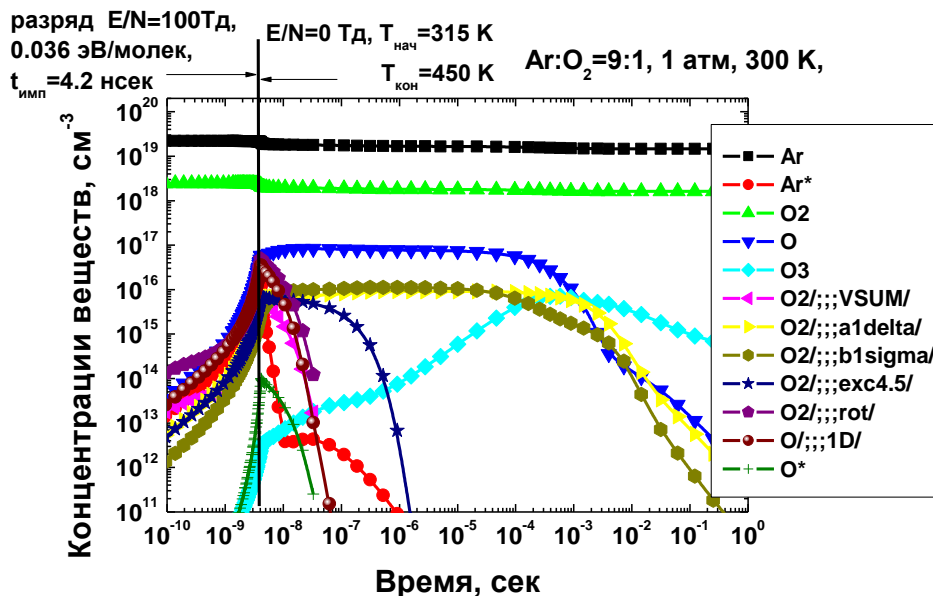


Рис. 3. Временная эволюция концентрации активных частиц, образованных в разряде в сухом воздухе при комнатной температуре и давлении 1 атм. Разряд – импульс напряжения амплитудой 100 Тд и полным энерговкладом 0.036 эВ/молек. $[Ar]/[O_2]=10\%$.

Ar^* - сумма электронно возбуждённых состояний Ar, $O_2/VSUM/$ - сумма колебательно возбуждённых состояний кислорода, $O_2/a1delta/O_2/b1sigma/$ - электронно возбуждённый кислород в состояниях $a^1\Delta$ и $b^1\Sigma$, $O_2/exc4.5/$ - сумма электронно возбуждённых состояний $A^3\Sigma_u^+$, $C^3\Delta_u$, $c^1\Sigma_u^-$, $O_2/rot/$ - вращательно возбуждённый кислород, $O/1D/$ - электронно возбуждённый кислород в состоянии 1D , O^* - сумма остальных электронно возбуждённых состояний O.

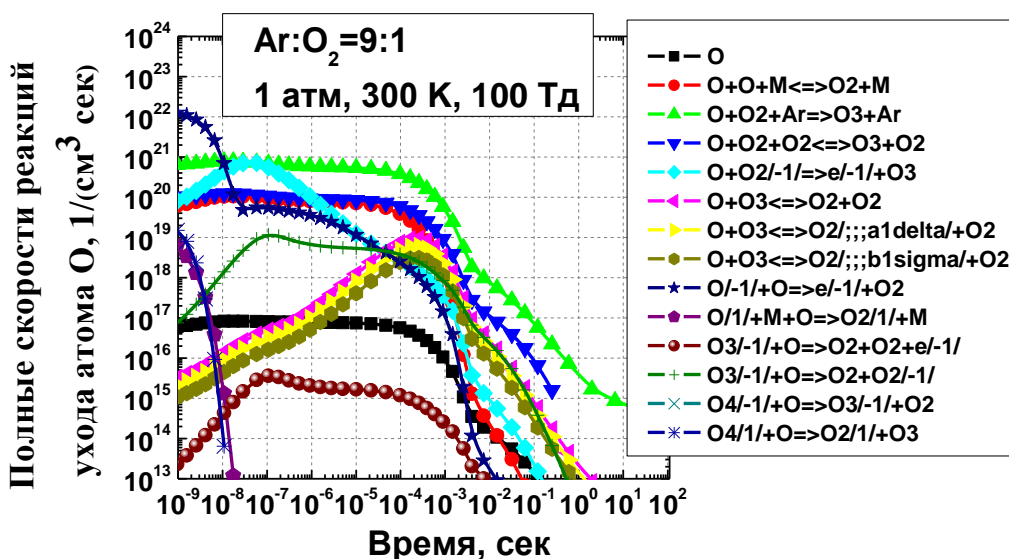


Рис. 4. Полные скорости реакций потерь атомарного кислорода в послеразрядной зоне. $[Ar]/[O_2]=10\%$. Обозначения приведены на Рис. 3

Очевидно, что с уменьшением концентрации кислорода в исходной смеси, скорость его рекомбинации также уменьшается. Этот эффект концентрации показан на рисунках 5 и 6 где начальная концентрация кислорода была понижена до 1%. Остальные параметры соответствуют условиям предыдущего расчёта. Видно, что уменьшение начальной концентрации кислорода в 10 раз с 10% до 1% приводит к увеличению его времени жизни тоже в 10 раз с 10^{-3} с. до 10^{-2} с.

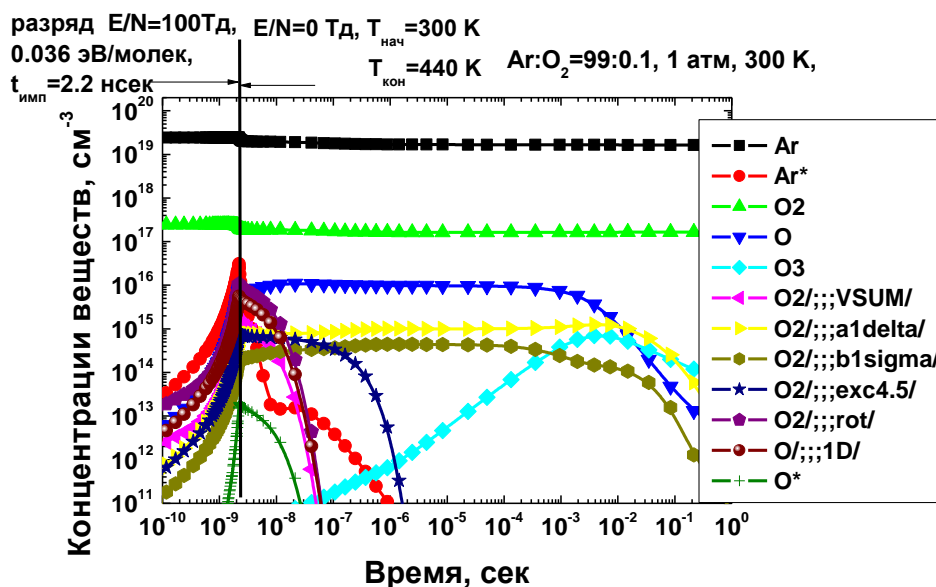


Рис. 5. Временная эволюция концентрации активных частиц, образованных в разряде в сухом воздухе при комнатной температуре и давлении 1 атм. Разряд – импульс напряжения амплитудой 100 Тд и полным энерговкладом 0.036 эВ/молек. $[Ar]/[O_2]=1\%$. Обозначения приведены на Рис. 3

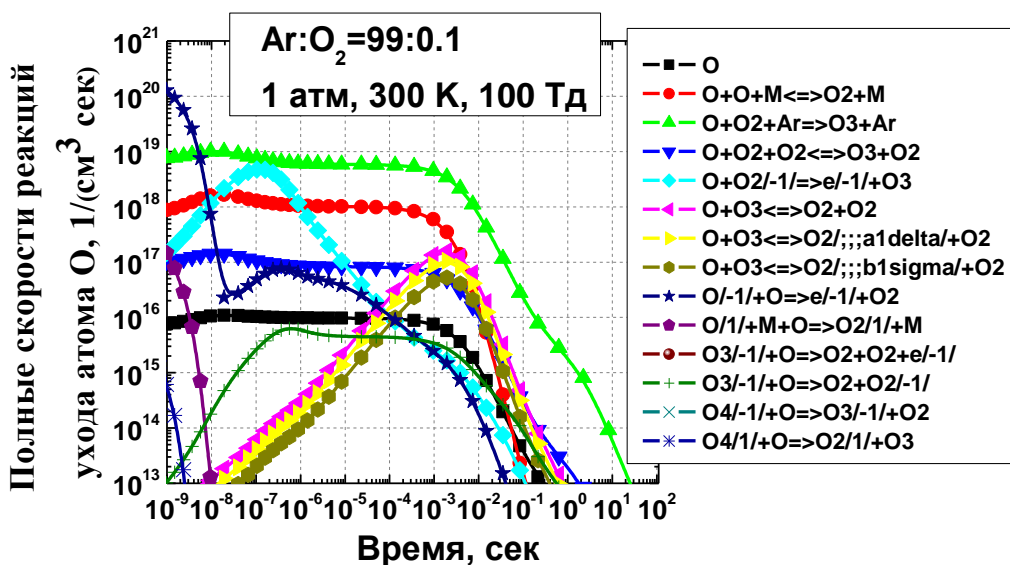
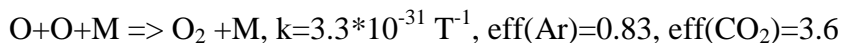


Рис. 6. Полные скорости реакций потерь атомарного кислорода в послеразрядной зоне. $[Ar]/[O_2]=1\%$. Обозначения приведены на Рис. 3

В случае использования в качестве плазмообразующего газа CO_2 число паразитных каналов, приводящих к гибели атомарного кислорода, уменьшается. На рисунках 7 и 8 приведены временные профили концентраций основных компонент и скоростей реакций, вносящих основной вклад в кинетику атомарного кислорода. Видно, что основным процессом в данном случае является квадратичная рекомбинация атомарного на CO_2 [8]:



Скорость этой реакции при использовании CO_2 возрастает в $\text{eff}(\text{CO}_2)/\text{eff}(\text{Ar}) = 4.3$ раза по сравнению со случаем, когда третьим телом является Ar. Это приводит к тому, что время рекомбинации атомарного кислорода на CO_2 сравнивается или даже меньше характерного времени его потери в реакции образования озона в системе Ar- O_2 : $\text{O} + \text{O}_2 + \text{Ar} \Rightarrow \text{O}_3 + \text{Ar}$.

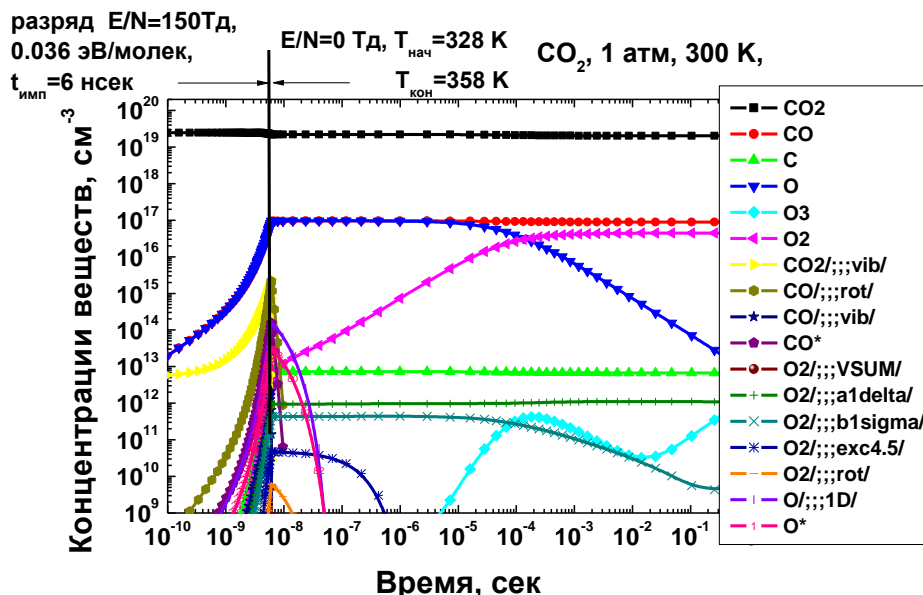


Рис. 7. Временная эволюция концентрации активных частиц, образованных в разряде в CO_2 при комнатной температуре и давлении 1 атм. Разряд – импульс напряжения амплитудой 150 Тд и полным энергоскладом 0.036 эВ/молек. $\text{CO}/\text{vib}/$, $\text{CO}/\text{rot}/$ – сумма колебательно и вращательно возбуждённых состояний CO , CO^* – сумма электронно возбуждённых состояний CO , $\text{CO}_2/\text{vib}/$ – сумма колебательно возбуждённых состояний CO_2 . Остальные обозначения приведены на Рис. 3

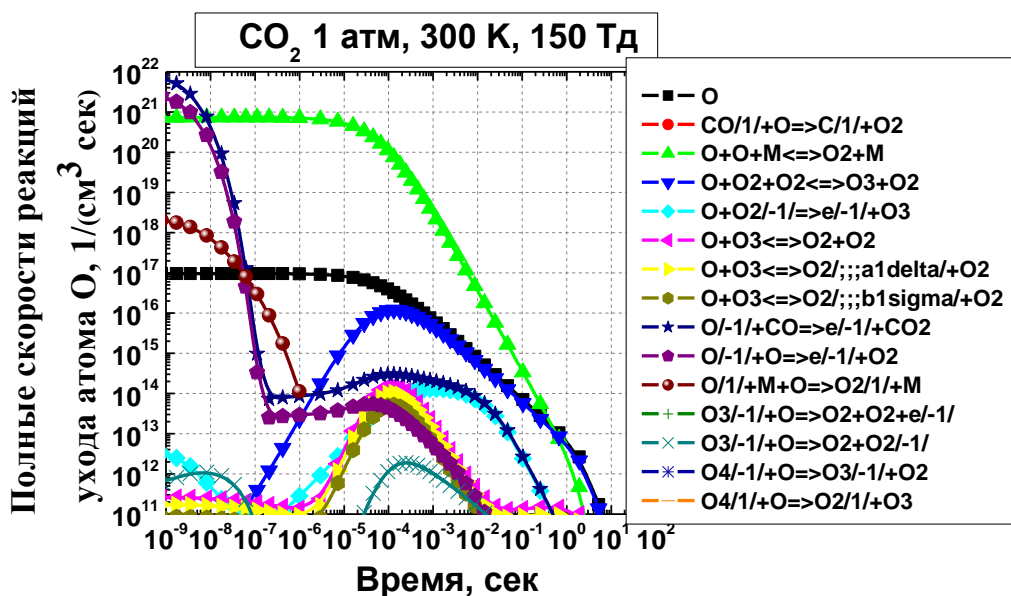
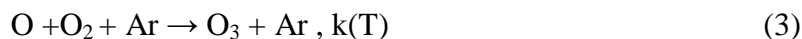


Рис. 8. Полные скорости реакций потерь атомарного кислорода в послеразрядной зоне. Чистый CO₂. Обозначения приведены на Рис. 7

Полученные результаты можно интерпретировать в рамках следующей упрощённой модели. Скорость реакции рекомбинации атомарного кислорода в случае Ar-O₂ смеси прямо пропорциональна содержанию кислорода и резко падает с увеличением температуры [7]:

$$k(T) = A \cdot T^n, \text{ где } A = 3.21 \cdot 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}, n = -1.2$$

Учитывая зависимость константы гибели от температуры можно получить условие эффективной доставки атомарного кислорода к образцу, которое должно определяться концентрацией молекулярного кислорода и шириной зоны транспорта. Чтобы оценить необходимую долю кислорода рассмотрим уравнение реакции прилипания атомарного кислорода к молекулярному на аргоне:



Тогда скорость реакции рекомбинации:

$$d[\text{O}]/dt = -k[\text{O}][\text{O}_2][\text{Ar}] \quad (4)$$

Рассмотрим диффузионный поток атомарного кислорода J между электродами барьерного разряда (рисунок 9).

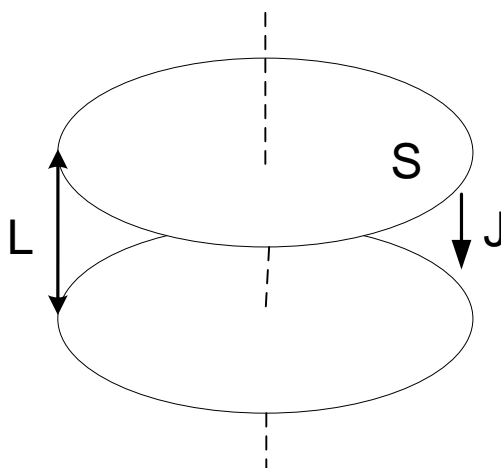


Рис. 9 Диффузионный поток атомарного кислорода между электродами барьерного разряда (S – площадь электрода, L – межэлектродное расстояние).

$$J \approx D \frac{[O]}{\Lambda} \quad (5)$$

где, $D=0,23 \text{ см}^2/\text{с}$ – коэффициент диффузии атомарного кислорода, а $\Lambda=L/\pi$ - характерная диффузионная длина. Отсюда для оценки получим приближенное выражение:

$$\frac{d[O]}{dt} \sim D \frac{[O]}{\Lambda^2} \quad (6)$$

Из выражений (4) и (6) имеем:

$$[O_2] \sim \frac{D}{\Lambda^2 k(T) [Ar]} \quad (7)$$

Оценка (7) даёт относительное массовое содержание кислорода на уровне 0.1-1% в диапазоне температур 300-500 К при атмосферном давлении и ширине разрядной зоны 1 мм. Таким образом, было установлено, что оптимальным с точки зрения генерации и доставки активных частиц к поверхности образца является разряд на смеси Ar-O_2 с напряжённостью электрического поля 100-150 Тн при энерговыкладе 0.01-0.05 эВ/молек. (что соответствует, например, наносекундному разряду с импульсами $U \sim 10-20 \text{ кВ}$, времени импульса 20-50 нс.), относительным содержанием кислорода около 1% и расстоянием между разрядной зоной и поверхностью мембраны 1-3 мм.

Выбор конкретной геометрии барьерного разряда был обусловлен необходимостью достигнуть максимальной однородности обработки исследуемого образца. Наилучшие результаты были получены в испытаниях на разряде с двумя диэлектрическими барьерами (Рисунок 10.) при наличии второго диэлектрического барьера в виде чашки-держателя в разрядной системе в котором газовая смесь подавалась в зазор между электродами. Основная часть экспериментальных исследований проводилась именно на этом варианте разряда.

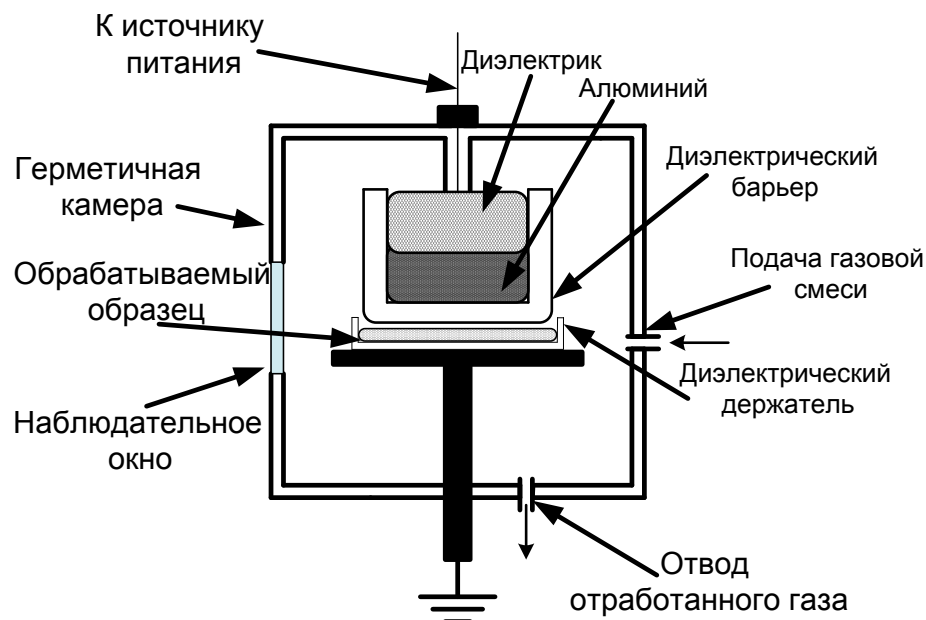
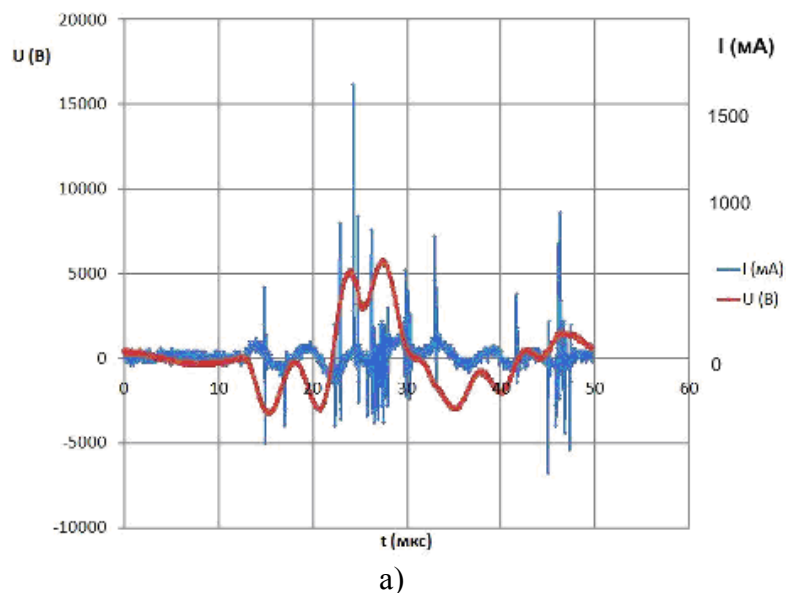


Рис. 10 Принципиальная схема экспериментального стенда.

Кроме того, разряд был реализован в двух вариантах: стримерный барьерный разряд и однородный наносекундный барьерный разряд. На рисунке 11 изображены осциллограммы тока и напряжения стримерного барьерного разряда в углекислом газе и аргон-кислородной смеси.



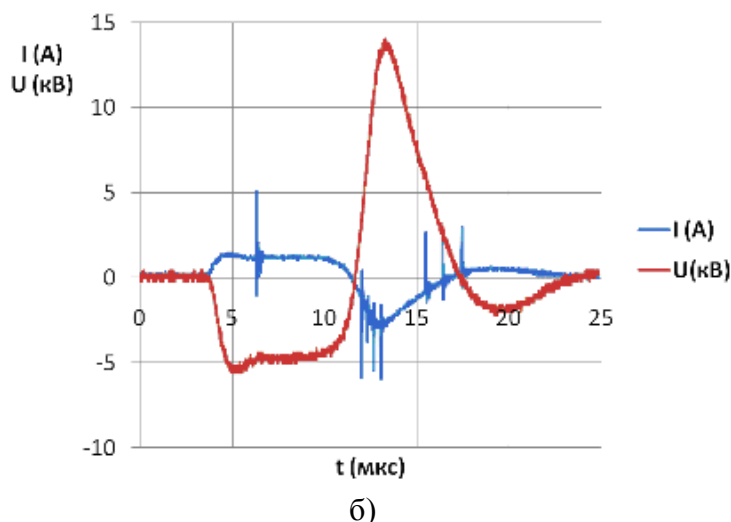


Рис. 11 Характерные осциллограммы тока и напряжения стримерного барьерного разряда. а - в углекислом газе; б - в аргон-кислородной смеси (массовая доля кислорода 0,5%)

В случае однородного разряда длительность импульса выбиралась достаточно малой, чтобы не успевали образовываться стримеры, и разряд был однородным (величина импульса порядка 10-30 нс по полувысоте). Для получения импульсов короткой длительности использовалась схема с двойным искровым разрядником (Рисунок 12).

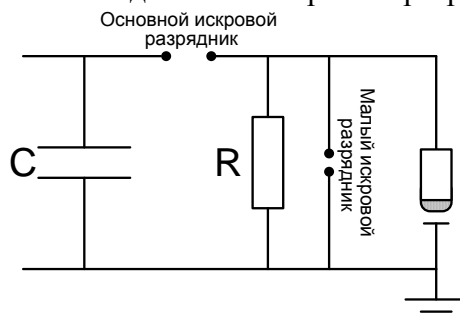


Рис. 12. Схема с двойным искровым разрядником.

На рисунке 13 показана характерная осциллограмма тока, и напряжения однородного барьерного разряда в аргон-кислородной смеси с массовой долей кислорода 0.5%.

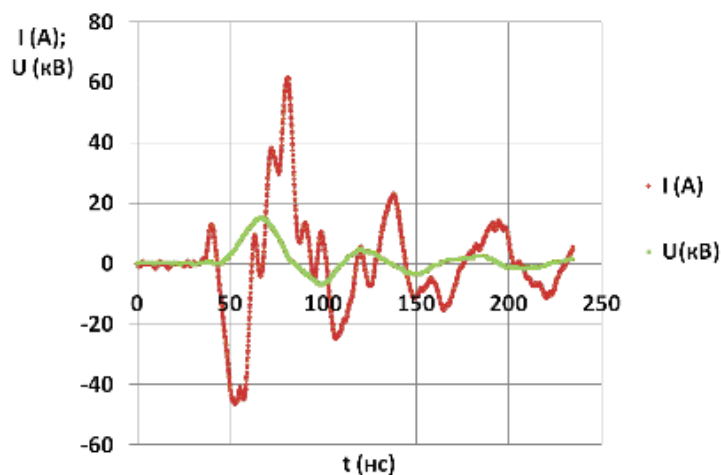


Рис. 13 Характерные осциллограммы тока и напряжения однородного наносекундного барьерного разряда.

В таблице 1. приведены значения параметров для стримерного и однородного барьерного разрядов.

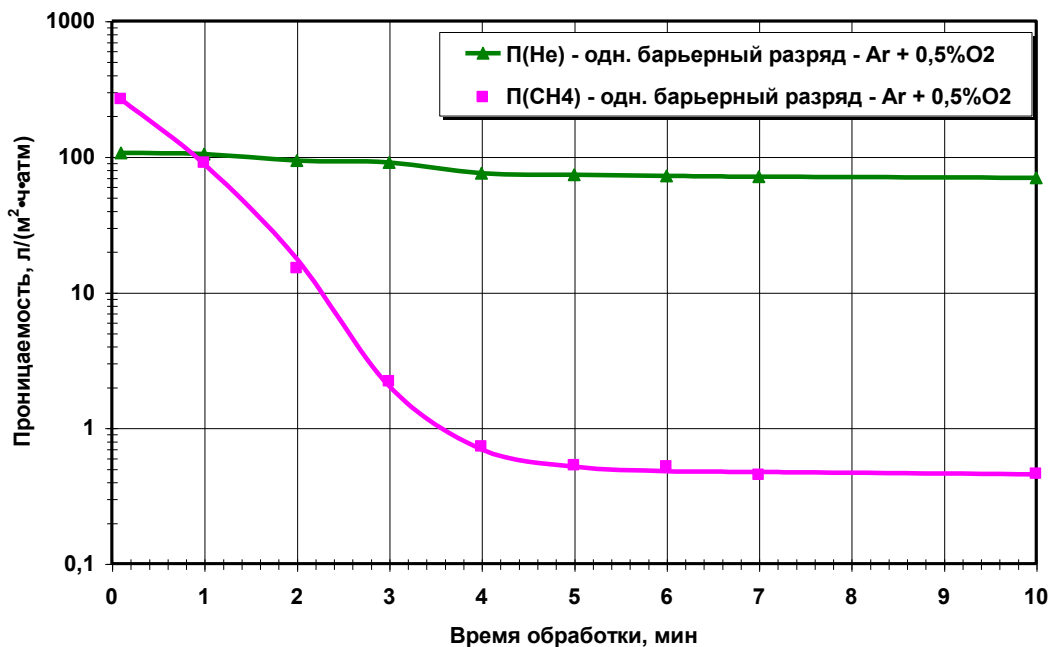
Таблица 1

Параметры стримерного и однородного двухбарьерного разрядов.

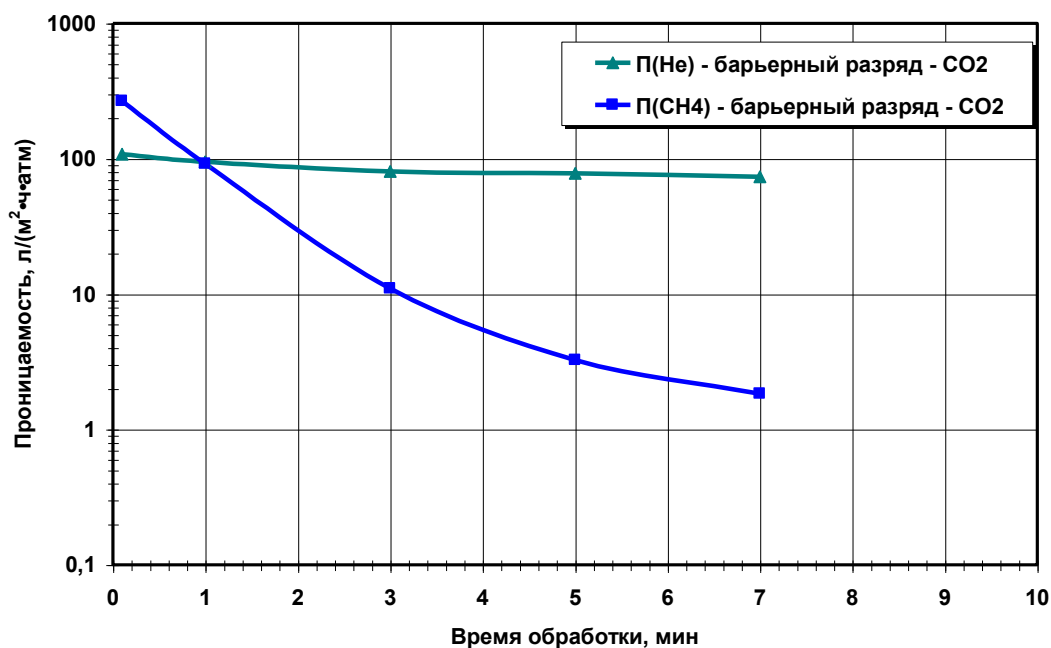
Наименование параметра	Стримерный барьерный разряд	Однородный наносекундный барьерный разряд
Давление в камере обработки, Па	10^5	10^5
Частота следования импульсов, Гц	1000	1000
Длительность импульса, нс	5000-20000	20 – 50
Средняя мощность в разряде, Вт	1-2	0,1 – 0,5
Зазор между электродами, мм	2-10	2 – 5

Исследования по модификации проводились с полимерной газоразделительной мембраной, выпускаемой ЗАО «Владипор» (г. Владимир) под торговой маркой МДК по ТУ 6-55-221-1500-2004. Селективный диффузионный слой этой мембраны «Лестосил» представляет собой блок-сополимер полидиметилсилоксана (ПДМС-200 вес. ед.) и полиметилсилсеквиоксана (ПМСС – 6 вес. ед.). Для проведения исследований подготавливались образцы мембраны диаметром 56 мм (площадь 25 см²). Измерения проницаемости исходной и обработанной мембраны проводились на стенде для измерения проницаемостей, использующем манометрический метод измерения расхода газа с предварительным вакуумированием измерительного объема. Стенд позволял измерять проницаемости мембран в диапазоне 0,014 – 1,6·10⁴ л/м²·ч·атм. Для предварительного контроля на предмет определения бездефектности измерялись проницаемости каждого образца мембраны по газам азот и кислород, и отбирались образцы с селективностью не менее 2,2.

При проведении экспериментов измерялись проницаемости образца по отдельным газам до и после плазменной обработки. Предварительно были повторены эксперименты по модификации силоксановых мембран в кислородсодержащей плазме послесвечения СВЧ-разряда [5], а затем проведены аналогичные исследования с барьерным разрядом. На рисунке 14 представлены характерные зависимости проницаемости мембраны по метану и гелию от времени обработки в барьерном разряде атмосферного давления (зазор между электродами 3мм).



а)



б)

Рис. 14 Зависимость проницаемости мембраны от времени обработки по гелию и метану в плазме в аргон-кислородной смеси (а) и углекислого газа (б).

Прежде всего, следует отметить, что характер полученных зависимостей практически совпадает с результатами, полученными ранее в работах по модификации силиконовых мембран в кислородсодержащей плазме послесвечения СВЧ-разряда [5] и повторенных в данной работе. А именно: значение величины проницаемости для метана существенно падает с увеличением времени обработки, в то время как для гелия падает незначительно. В результате селективность обработанной таким образом мембраны по этой паре газов также, как и при обработке СВЧ-разрядом, увеличивается до значений выше 100 (рисунок 15).

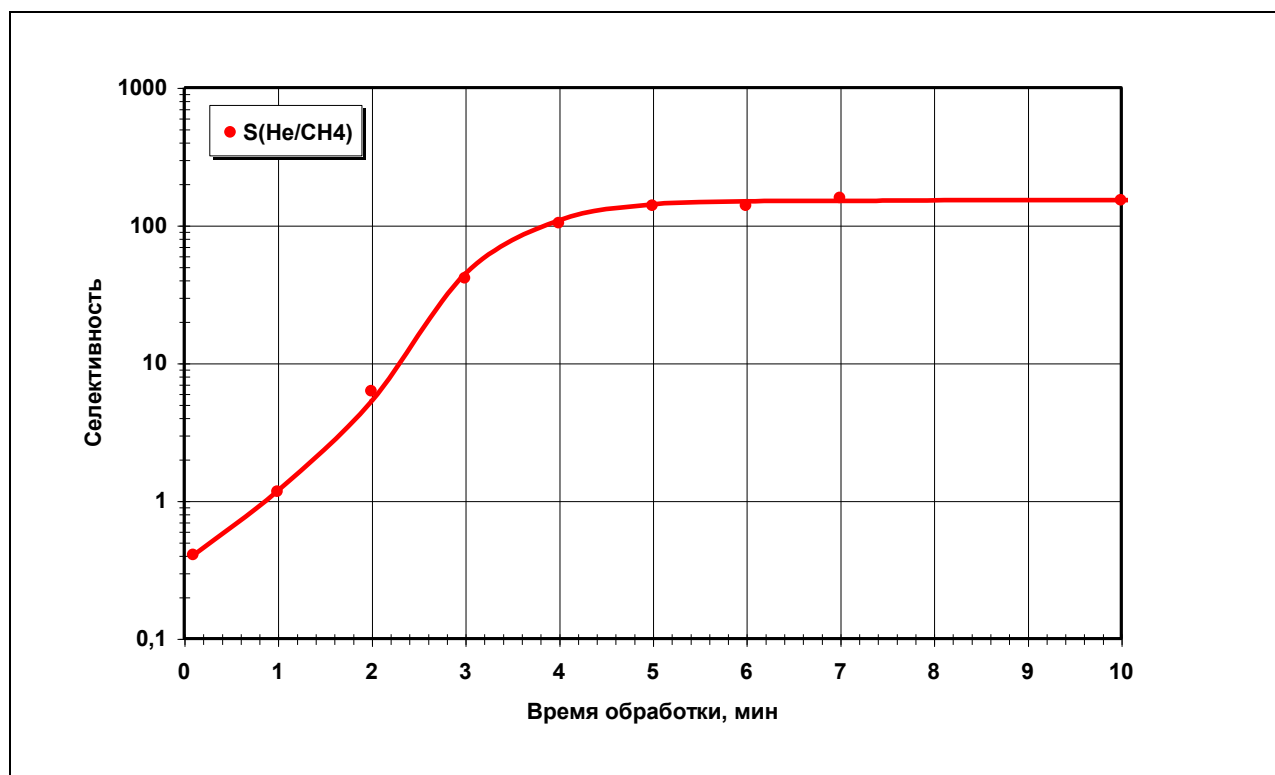


Рис. 15 Зависимости селективности He/CH_4 от времени обработки в однородном барьерном разряде в аргон-кислородной смеси (0,5% O_2).

Аналогичные результаты (существенное падение проницаемости) получены для других газов с «большими» молекулами (кислород, азот, оксид углерода и двуокись углерода). Полученный результат позволяет сделать предварительный вывод об аналогичном механизме процесса модификации силиконовой мембраны в барьерном разряде атмосферного давления связанном с образованием в поверхностном слое наноразмерных микровкраплений SiO_2 .

Сравнение двух типов барьерного разрядов – стримерного и однородного показывает некоторое отличие в эффективности процесса модификации. На рисунках 16 и 17 изображены зависимости от времени обработки проницаемости модифицированной мембраны МДК по метану и селективности He/CH_4 соответственно для однородного и стримерного барьерного разряда. Стримерный барьерный разряд реализовывался со следующими параметрами: средняя мощность в разряде 2 Вт, межэлектродное расстояние 5 мм, а однородный наносекундный барьерный разряд - при средней мощности в разряде 0,5 Вт, межэлектродном расстоянии 3 мм.

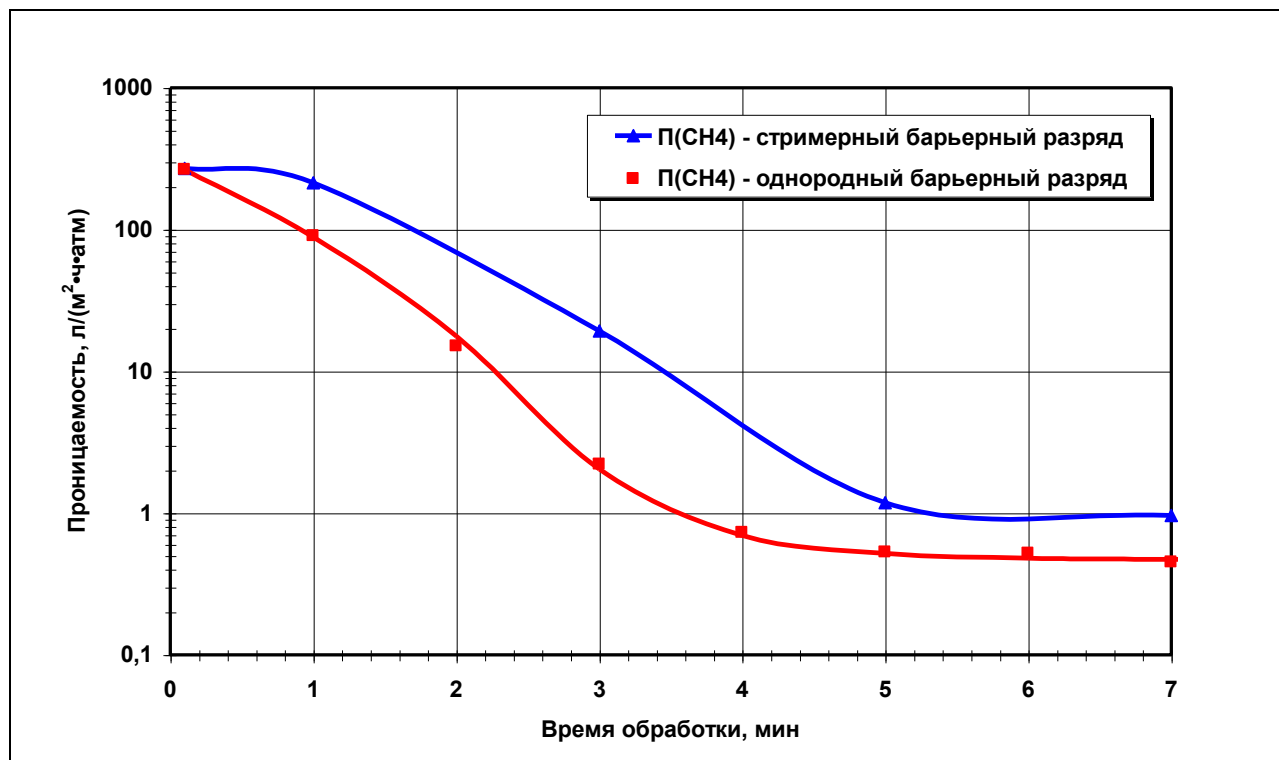


Рис. 16 Зависимость проницаемости мембраны МДК по метану от времени обработки при обработке однородным и стримерным барьерным разрядом, плазмообразующий газ – аргон-кислородная смесь с массовой долей кислорода 0,5%.

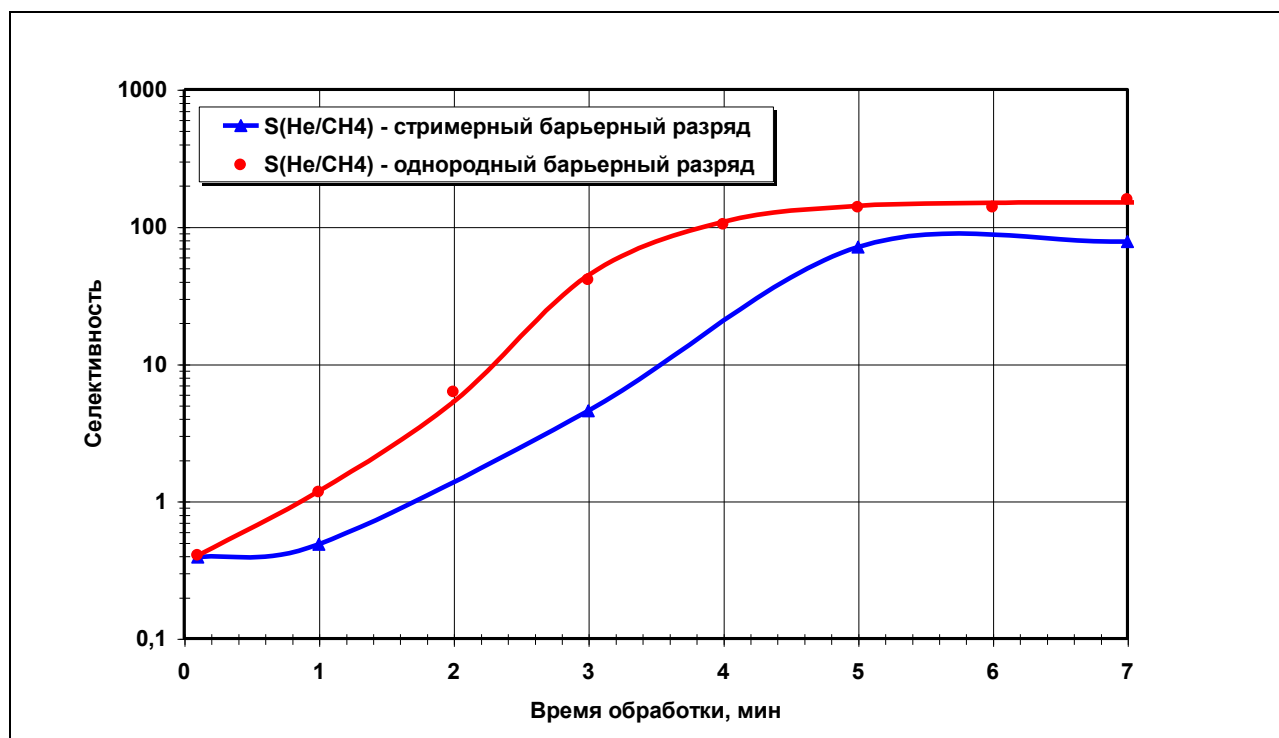


Рис. 17 Зависимости селективности He/CH_4 мембраны МДК от времени обработки для однородного и стримерного барьерного разряда. Плазмообразующий газ – аргон-кислородная смесь с массовой долей кислорода 0,5%.

Видно, что при обработке однородным барьерным разрядом предельные значения селективности и проницаемости достигаются за более короткие времена при меньших

энергозатратах, чем в стримерном, что возможно объясняется различием в степени однородности обработки.

3 Заключение

Проведённые эксперименты по плазменной модификации полимерной мембраны имеющей селективный диффузионный слой типа «Лестосил» показали, что применение неравновесной плазмы позволяет существенно изменить характеристики мембраны. При обработке мембран в двух типах разрядов (наносекундном и стримерном двухбарьерном) наблюдалось существенное изменение проницаемости метана. При этом действие плазмы на проницаемость инертного газа (He) является незначительным. Следствием этого является сильное увеличение селективности (более чем на два порядка) мембран в смеси He-CH₄ даже при небольших плазменных энерговкладах 0.02 -0.05 эВ/молек. Полученные результаты находятся в согласии с модельными расчётами, в которых показано, что основным активным агентом, ответственным за модификацию поверхности мембран, является атомарный кислород, генерируемый в зоне разряда.

Работа выполнена при частичной поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2013 годы» № 16.513.11.3132.

Литература

1. M. Bryjak, I. Gancarz, G. Pozniak. Plasma-modified porous membranes // Chem.Papers, 2000, v. 54(6b), p. 496-501.
2. T.D. Tran, S. Mori, M. Suzuki. Plasma modification of polyacrylonitrile ultrafiltration membrane. // Thin Solid Films 2007, v.515, p. 4148–4152.
3. E.F. Castro Vidaurre, C.A. Achete, F. Gallo, D. Garcia, R. Simão, A.C. Habert. Surface modification of polymeric materials by plasma treatment. // Materials Research, 2002, v.5, p. 37-41.
4. J. Hopkins, J.P.S. Badyal. CF₄ glow discharge modification of CH₄ plasma polymer layers deposited onto asymmetric polysulfone gas separation membranes. // Langmuir, 1996, v.12, p. 4205-4210.
5. A.E. Arbatsky, A.K.Vakar, A.V Golubev et. al. The Mechanism of Plasma modification of the Gas-Separation Polymer Membranes, // Sov. Phys. Doklady, 1989, v.308, p. 366-370
6. A.E Arbatsky, A.K. Vakar, A.V. Golubev, E.G. Krashennnikov, V.V. Liventsov, S.O. Macheret, V.D. Rusanov, A. Fridman, // High Energy Chemistry, 1990, v. 24, p.256.
7. Deminsky M.A., Chorkov V., Belov G. et al. // Computational Materials Science, 2003. v. 28. p. 169.
8. Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M. et al. // http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/. (GRI-Mech 3.0).

Статья поступила в редакцию 25 июля 2012 г.