

等离子体改性聚三甲基甲硅烷基丙炔膜的 气体透过性

林 晓 陈 捷 徐纪平

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春130022)

摘要 研究了八氟环丁烷(OFCB)等离子体改性聚三甲基甲硅烷基丙炔(PTMSP)膜的气体透过性及等离子体处理条件对膜透气性的影响。改性膜的氧氮选择性有了显著提高。处理条件为功率250 W, 单体压力5.2 Pa, 处理时间5 min, 膜的氧气透过系数和氧氮选择系数分别为1020 barrer和4.18。改性膜的表面组成用XPS谱进行了表征。XPS谱分析表明, 改性膜表面形成了含氟致密薄层, 氧氮选择性与F/C元素比没有直接关系。

关键词 聚三甲基甲硅烷基丙炔, 等离子体处理, 八氟环丁烷, 氧气, 氮气, 气体透过性

迄今为止, 已知在膜材料中以聚三甲基甲硅烷基丙炔(PTMSP)的透气速率最大^[1], 对氧的透过速率它比聚二甲基二硅氧烷高一个数量级。但它的氧氮选择系数较低($P_{O_2}/P_{N_2} = 1.6-1.8$), 透气速率不稳定。因此, 通过改性提高其透气选择性和透气速率稳定性, 开展了接枝共聚、共混、添加小分子化合物、表面氟化和等离子体改性等研究^[2-6], Langsam^[5]将PTMSP以含约0.1%氟气的 F_2/N_2 混合气体在室温下进行表面氟化改性, 效果最好, 氧氮分离系数由1.5提高到4—5, $P_{O_2} > 100$ barrer。本文报道用八氟环丁烷(OFCB)等离子体改性PTMSP膜, 来提高膜的透气选择性。

1 实验部分

1.1 材料

氟环丁烷为上海有机所开发公司产品(99.9%)。PTMSP样品为日本信越化学株式会社提供(分子量57万), 含有约5%五甲基二硅丙炔共聚组分。用甲苯溶解PTMSP, 配成3 wt%溶液, 在平整光学玻璃板上浇铸成膜, 在室温下自然挥发去溶剂, 一周之后取下, 浸入甲醇中保存, 膜厚约为25 μm 。

1.2 装置

等离子体处理装置^[7]为外极管式电容耦合式。反应管由硬质玻璃制成, 配有RF电源(频率为13.56 MHz), 功率0—300 W连续可调。实验操作为, 先开动真空泵, 将体系抽达0.26 Pa, 调节真空微调阀, 导入OFCB气体, 按设定条件进行等离子体处理。

1.3 测试

XPS测试采用ESCA LAB-MK II型多功能电子能谱仪, 激发源为AlK α 的X射线。膜的透气性在日本理化精机工业株式会社生产的K-315-N-03型气体透过仪上测定, 温度25℃, 压差

收稿日期: 1991-10-03

$1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$, 氧气和氮气纯度为 99.9%, 未经处理直接使用。

2 结果与讨论

2.1 OFCB 单体压力对膜透气性的影响

从表 1 看出, 随单体压力增加, 改性膜的氧气透过系数降低, 氧氮选择性增加。当 OFCB 单体压力为 5.2 Pa, 氧气透过系数降到最低值, 氧氮选择系数达到最大值, 分别为 461 barrer 和 5.40; 然后随压力增加, 氧气透过系数略有增加, 氧氮选择性减小。在等离子体聚合中, 在恒定功率时, 体系压力与单体分子的浓度有关, 也与体系的能量有关。压力低时, 气体分子运动的平均自由程大, 在相互碰撞中能获得更大的动能, 但是单体浓度低时, 活性粒子反应浓度低, 处理时不利于提高膜的选择透气性。在 OFCB 单体压力为 5.2 Pa 时, 具有足够能量的电子与分子碰撞, 活性粒子反应浓度有最大值, 从而改性膜的选择系数有最大值。当单体压力大于 5.2 Pa 时, 电子的能量不足, 与气体分子碰撞, 使较少分子激发和电离, 活性粒子反应浓度反而降低, 所以改性膜氧氮选择系数减小。

Tab 1. Effect of OFCB pressure on gas permeabilities of PTMSP membranes
(discharge power: 250 W, duration: 180 s)

Sample No.	0	1	2	3	4
OFCB Pressure/Pa	0	2.6	5.2	9.8	10.4
P_{O_2} /barrer	8110	775	461	1190	682
P_{N_2} /barrer	5790	177	85.1	347	178
P_{O_2}/P_{N_2}	1.40	4.38	5.40	3.43	3.83

2.2 OFCB 等离子体处理时间对膜透气性的影响

如表 2 所示, 当放电功率为 250 W, OFCB 气体压力 5.2 Pa 时, 随着处理时间增加, P_{O_2} 减小, 氧氮选择性明显增大。当处理时间为 180 s 时, 氧氮选择性有最大值。时间再延长, 氧氮透过系数增加, 氧氮选择性减小。这是由于在 OFCB 等离子体体系中, 存在着等离子体刻蚀和聚合作用。随处理时间增加, 刻蚀作用大于含氟基因的接枝和交联作用, 短时间处理, 含氟基团的接枝交联作用占主要地位, 长时间处理, 刻蚀作用不利于生成含氟致密薄层, 因此, 在改性膜的氧氮选择系数上出现最大值。

Tab 2. Effect of treatment duration of plasma on gas permeabilities of PTMSP membranes
(discharge power: 250 W, OFCB pressure: 5.2 Pa)

Sample No.	5	6	7	8	9	10
Duration /s	60	120	180	300	420	600
P_{O_2} /barrer	1660	987	461	1020	811	682
P_{N_2} /barrer	537	216	85.4	244	208	178
P_{O_2}/P_{N_2}	3.09	4.57	5.40	4.18	3.90	3.83

2.3 复合层的透气性

采用串联阻力模型^[8,9], 由下列公式计算复合层的透气性:

$$1/[P/L]_f = 1/[P/L_2]_c + 1/[P/L_3]_b$$

透气性: $(P/L) = \text{透气系数/厚度}$

式中: b 为本体, f 为等离子体处理层, c 为复合膜, L_1 为等离子体处理层厚度, L_2 为复合膜的

厚度, L_3 为原始膜的厚度。

表面处理层的厚度很薄, $L_3 \gg L_1$, 因此 $L_2 = L_3$, 这样便可以计算出复合层的透气性。计算结果列于表 3。与原始膜相比, 复合层具有很高的氧氮选择性, 复合膜的选择性主要取决于表面复合层的选择性。

Tab 3. Surface permeance of the composite layer of PTMSP membranes ($10^{-8} \text{ml(STP)}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)

Sample number	1	2	3	4	5
O_2	6.35	4.94	9.53	7.71	12.6
N_2	1.35	0.87	2.48	1.92	3.47

2.4 改性膜透气性与温度的关系

图 1 为 2 号膜对气体的透过 Arrhenius 图。由图可见, 在 25—55℃ 范围内呈直线关系, 随温度增加, 氧氮透过系数增加, 选择系数减小, 这与一般高聚物的透气性与温度的关系相同。 O_2 、 N_2 的透气活化能分别为 7.8 kJ/mol 和 20.8 kJ/mol。

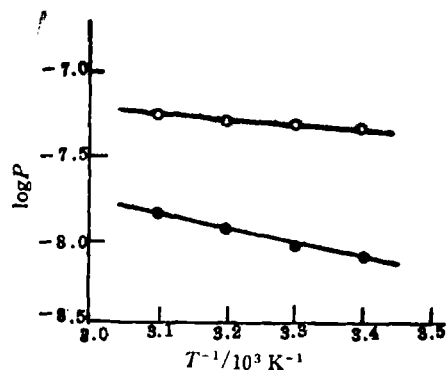


Fig 1. Arrhenius plots of the permeabilities of O_2 and N_2
($\circ$) O_2 ($\bullet$) N_2

2.5 XPS 谱分析

XPS 谱分析测定的元素百分含量列于表 4。由表看出, 处理后膜表面的碳硅含量显著减小, 碳百分含量从 83% 降到 45%, 而在膜表面上没有测到硅。膜表面氟含量为 50% 以上, 但从表中看出, 氧氮选择性与 F/C 比没有直接关系。OFCB 等离子体处理 PTMSP 膜, 使膜表面产生含氟致密薄层, 这是氧氮选择性提高的主要原因。

Tab 4. XPS analysis of treated PTMSP

Sample number	Element atomic/%				F/C	$P_{\text{O}_2}/P_{\text{N}_2}$
	C	Si	F	O		
0	83.0	16.0	—	1	—	1.40
3	46.5	0	53.5	0	1.15	3.43
4	46.0	0	51.1	2.9	1.11	3.83
5	49.0	0	49.0	2	1.00	3.09
6	45.0	0	53.1	1.9	1.18	4.37
7	51.8	0	46.1	2.1	0.89	5.40

参 考 文 献

- 1 Masuda T, Isobe E, Higashimura. J. Am. Chem. Soc., 1983, 105: 7473
- 2 Yu Nagase, Tomoko Ueda Kiyohide Matsui, Masaki Uchikura. J. Polym. Sci, Part B, Polym. Phys., 1991, 29: 171
- 3 Nakagawa T, Saito T, Nakano H, Hignchi A. Polym. Preprints, Japan, 1987, 36: 3360
- 4 Nakagawa T, Saito T, Asakawa S, Saito Y. Gas Separation and Purification, 1988, 2: 3
- 5 Langsam M, U. S. Pat. 87-4657564
- 6 JP Pat. 85-110304
- 7 陈 捷, 叶 牧, 刘学恕, 欧阳白亮. 中国科学院长春应用化学研究所集刊, 1982, 19: 75
- 8 Barrer R M, in "J. Crank and G. S. Park (Eds), Diffusion in Polymers," Academic Press, New York, 1975
- 9 Crank J, The Mathematics of Diffusion, Clarendon Press, Oxford, 1975

PLASMA MODIFICATION OF GAS PERMEABILITY OF POLYTRIMETHYLSILYL PROPYNE MEMBRANES

Lin Xiao Chen Jie Xu Jiping

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

ABSTRACT In this paper, the gas permeabilities of the membranes of copolymer of trimethylsilyl propyne with pentamethyldisilyl propyne (PTMSP-PMDSP) treated by octafluorocyclobutane (OFCB) plasma were studied. The effect of plasma deposition conditions such as deposition time and monmer pressure was studied. At a power of 250 W, OFCB pressure of 5.2 Pa, and deposition time of three minutes, oxygen permeability and oxygen-nitrogen separation factor of the composite membrane were 1020 barrer and 4.18, respectively. The surface composition of the composite membrane was characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). XPS data of plasma modified and unmodified the membranes showed a drastic alteration in the surface structure and a significant decrease in Si/C atomic ratio in the surface layer. It Was not found any relationship between the magnitude of the F/C atomic ratio for these films and their P_{O_2}/P_{N_2} ratio.

KEYWORDS Polytrimethylsilyl propyne, Plasma modification, Octafluorocyclobutane, Oxygen, Nitrogen, Gas permeability