

三种有机硅氧烷的等离子体聚合与聚合物复合膜的气体透过性

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 在外极管式电容耦合反应器中, 进行了六甲基二硅氧烷(M_2), 六甲基环三硅氧烷(D_3)和八甲基环四硅氧烷(D_4)的等离子体聚合, 聚合物沉积在多孔聚丙烯底膜上。这些复合膜表现出不同的透气性能, 其中六甲基二硅氧烷等离子体聚合复合膜表现出最大的氧氮选择性。应用 IR、XPS、SEM 等手段对聚合膜进行了表征。

关键词 有机硅等离子体, 聚合, 复合膜, 气体透过性

对气体分离膜的要求, 一是透过量要大, 二是选择性要高, 前者尤为重要^[1]。膜的厚度是影响透过速率的重要因素之一, 制备更薄而又无针孔且坚韧的超薄膜是气体分离技术中的重要课题。等离子体聚合能够比较简单地在各种底膜上, 形成无针孔、粘附性好的均质超薄膜。近年来等离子体聚合反应制备各种高分子膜受到重视。Sakata 等报道了从有机硅单体制备等离子体聚合复合膜, 并研究其气体透过性^[2,3]。 D_4 等离子体聚合物复合膜的氧气透过速率为 $3.7-15 \times 10^{-9} \text{cm}^3 (\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$, 氧氮分离系数为 $3.3-3.8$ ^[4]。本工作在外极管式电容耦合反应器中, 进行了三种有机硅单体等离子体聚合, 研究了复合膜的气体透过性, 制备了高透过性和良好选择性的气体分离复合膜。

1 实 验

1.1 材料

六甲基二硅氧烷(M_2)和八甲基环四硅氧烷(D_4)为中国科学院化学研究所提供, 六甲基环三硅氧烷(D_3)晶体为日本东芝有机硅有限公司产品。所有单体未经提纯直接使用。多孔聚丙烯底膜(Celgard 2400)孔为 $2 \times 10^{-7} \text{m} \times 4 \times 10^{-7} \text{m}$ 。

1.2 反应

反应器是由硬质玻璃制成, 配有压力计、真空系统、等离子体发生器。IR 测试采用 PE-580 B 型红外光谱仪, 聚合物直接沉积在 NaCl 晶片上供测试。XPS 测试采用 LAB-Mark II 型 X 射线光电子能谱仪, 配有 Apple II 计算机和曲线解析器, 激发源为 $\text{Alk } \alpha$, 沉积在多孔聚丙烯底膜上供测试。气体透过率的测定在美国产 CSI-135 型气体透过仪上进行。

2 结果与讨论

M_2 、 D_3 和 D_4 单体等离子体聚合膜的 IR 谱示于图 1。各吸收峰的归属如下: $2956 \text{cm}^{-1}(\text{CH}_3)$, $2890 \text{cm}^{-1}(\text{CH}_2)$, 2140 、 $2120 \text{cm}^{-1}(\text{SiH})$, $1410 \text{cm}^{-1}(\text{CH}_3)$, $1355 \text{cm}^{-1}(\text{CH}_2)$, $1260 \text{cm}^{-1}(\text{CH}_3)$,

收稿日期: 1991-12-23

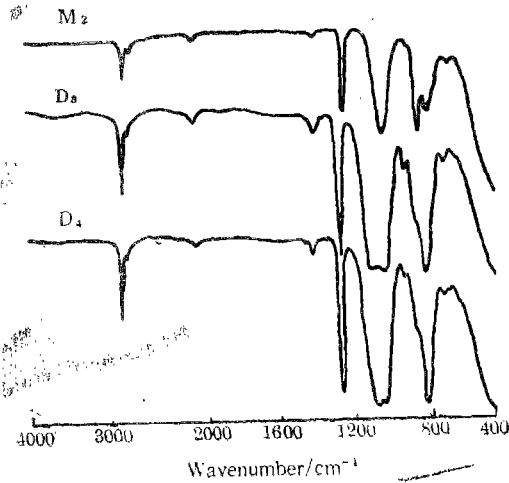


Fig 1. IR spectra of plasma polymers prepared from M_2 , D_3 and D_4

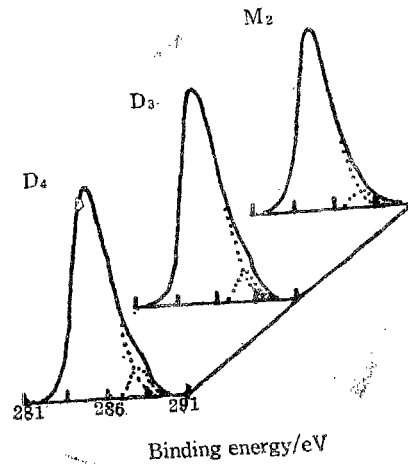


Fig 2. XPS(C_{1s}) spectra of plasma polymers prepared from M_2 , D_3 and D_4

1100—1000 cm^{-1} (SiOSi 或 SiOC), 900—720 cm^{-1} (CH_3 或 SiC)。2120、2140 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 SiH 的伸展振动, 这不同于常规方法聚合的 PDMS, 这可能是聚合时单体被打断, 并进行了重排的结果。三种单体等离子体聚合膜的 IR 谱相似。但 SiO 键吸收峰有些差别, D_3 和 D_4 等离子体聚合膜在 1020 和 1070 cm^{-1} 有两个强的吸收峰, 与 PDMS 的 IR 谱相似, 这表明 D_3 和 D_4 在等离子体聚合时, 由它们的开环反应生成直链或大环的硅氧烷, 聚合物主要具有二甲基硅氧烷的结构。900—720 cm^{-1} 之间出现的吸收峰为硅原子上所接各种甲基和 SiC 振动吸收峰, PPM₂ 在 840、800 cm^{-1} 有两个强的吸收峰, 而 PPD₃ 和 PPD₄ 在 800 cm^{-1} 只有一个强而宽的吸收峰, 说明 PPM₂ 的 SiC 结合有些不同。

图 2 和 3 是 M_2 、 D_3 、 D_4 等离子体聚合膜的 C_{1s} 和 Si_{2p} 谱。 C_{1s} 和 Si_{2p} 谱由不同结合能组分构成, 由曲线拟合法, 把 C_{1s} 和 Si_{2p} 谱解析成 2 个以上的高斯曲线, 各峰的位置和相对百分含量列于表 1。解析的 C_{1s} 谱包含两个组分, 结合能分别为 284.6 eV 和 286.0 eV, 归属于 CH 和 CD 基因, PPD₃ 和 PPD₄ 的 CO 基因相对面积为 3%—4%, 而 PPM₂ 的 CO 基因相对面积为 15%。尽管 PPM₂、PPD₃、PPD₄ 的 C_{1s} 谱相似, 但 C_{1s} 谱各组分的强度有差别。

Tab 1. XPS (C_{1s} and Si_{2p}) spectra of the polymers prepared from M_2 , D_3 and D_4

Monomer	Area of C_{1s} peak/%		Area of Si_{2p} peak/%		
	C-H (284.6 eV)	C-O (286.0 eV)	Si-C (100.9 eV)	Si-O (102.1 eV)	SiO ₂ (103.8 eV)
M_2	75	15	35	60	5
D_3	96	4	18	65	17
D_4	97	3	17	73	10

Power 30 W, Pressure 3.9 Pa

PPM₂、PPD₃ 和 PPD₄ 的 Si_{2p} 谱象 C_{1s} 谱一样显示出比较大的差别。PPM₂、PPD₃ 和 PPD₄ 的 Si_{2p} 强的信号分别发生在 101.6, 102.1 和 102.3 eV。各聚合物的 Si_{2p} 谱由三个组分构成, 结合能分别为 100.9、102.1 和 103.8 eV。100.9 eV 第一组分归属于 SiC 基因, 第二个和第三个组分归属于 SiOC 或 SiOSi 和 SiO₂ 基因。PPD₃ 和 PPD₄ 的 Si_{2p} 谱表明, 不仅由 $(CH_3)_2SiO$ 单元组成,

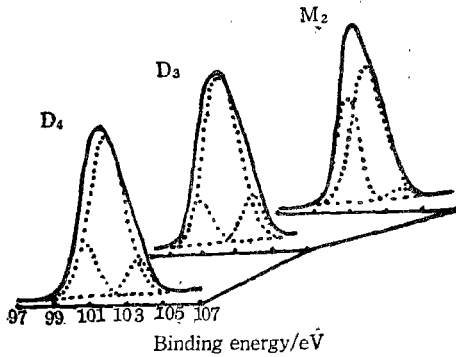


Fig 3. XPS(Si_{2p}) spectra of plasma polymers prepared from M_2 , D_3 and D_4

Tab 2. Gas permeability of composite membranes

Monomer	Pressure /Pa	Power /W	Time /min	Permeability*		
				J_{O_2}	J_{N_2}	$J_{\text{O}_2}/J_{\text{N}_2}$
M_2	3.9	10	50	1.7	5.5	3.1
M_2	3.9	30	25	1.3	4.2	3.1
D_3	3.9	10	40	2.0	9.1	2.2
D_3	3.9	30	40	1.9	9.3	2.0
D_4	3.9	10	50	2.7	1	2.7
D_4	3.9	30	30	1.8	7.2	2.5

* $\times 10^8 \text{cm}^3 (\text{STP}) \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$

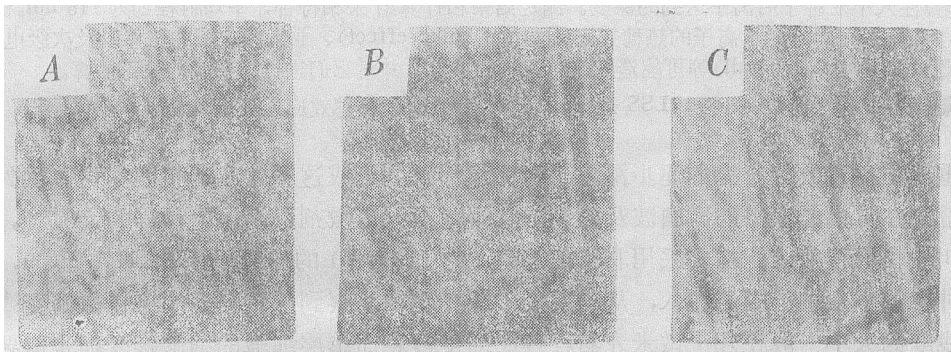


Fig 4. SEM photographs of composite membranes; (A) Surface of porous PP substrate; (B) Cross section of membrane, left bracket marks polymer film (C) Surface of plasma polymerized membrane

而且由 SiC 单元组成, 这与 IR 谱分析结果相同。

图 4 是多孔聚丙烯底膜以及典型的等离子体聚合复合膜的形态结构的 SEM 照片。由 SEM 照片看出, 在多孔聚丙烯底膜表面形成了一层均质膜。当多孔聚丙烯底膜被聚合物完全覆盖时, 复合膜才显出氧氮分离性能。

表 2 是复合膜气体透过性能研究结果。所有的复合膜都具有很高的透气速率, J_{O_2} 为 $10^{-7} \text{cm}^3 (\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$, 而且, 复合膜的氧氮分离系数都大于 2, 由 M_2 单体制备的复合膜具有最大的氧氮分离系数。这可能与 SiC 百分含量有关。 D_3 和 D_4 聚合物主要具有二甲基硅氧烷的结构, 聚合物中 SiC 基团组分分别为 18% 和 17%, 而 M_2 聚合物的 SiC 为 35%, 因此, M_2 聚合物具有更高的交联结构, 从而 M_2 制备的复合膜具有最大的氧氮选择性。

参 考 文 献

- 徐纪平, 功能高分子学报, 1988, (1): 1
- Yamamoto M, Sakata J, Hirai M. J. App. polym. Sci., 1984, 29: 2981
- Sakata J, Yamamoto M, Hirai M. J. Appl. polym. Sci., 1986, 31: 1999
- 后晓淮. 高分子学报, 1988, 3: 234

(下转第 86 页 See P 86)

THE EFFECT OF DRUG 764-3 ON IN VITRO PULMONARY CAPILLARIAL FORMING RATE

Yang Weizhi Shen Yu Li Zheng Wang Jinghong

(Cancer Institute, Chinese Academy of Medical Sciences, Beijing 100021)

ABSTRACT The damage of pulmonary capillaries is closely related with the formation of pulmonary radiation fibrosis. The effect of drug 764-3 on capillary radiation damage by measuring capillarial forming rate (CFR) was studied. The lung tissue cubes of mouse were radiated in vitro by graded doses of 8 Mev X-ray, ranging from 10—25 Gy. After irradiation the tissue cubes were incubated in 37°C 5% CO₂ incubator, with or without drug. Cultured medium with 5 mmol/L drug 764-3 was used for each dose point for the treated group. Six days later, the CFR was measured. The CFR decreased with the increase of radiation dose, while in the group treated with radiation and drug CFR was higher than radiation alone. It suggested that drug 764-3 showed a protective effect on the pulmonary capillaries against radiation.

KEYWORDS Pulmonary capillary, Radiation protection, Fibrosis, Chinese drugs for activating blood circulation and removing stasis

(上接第 89 页 Continued from P 89)

PLASMA POLYMERIZATION OF THREE ORGANOSILICON COMPOUNDS AND GAS PERMEABILITY OF COMPOSITE MEMBRANE

Lin Xiao Chen Jie Xu Jiping

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

ABSTRACT Plasma Polymerization of three organosilicon compounds, hexamethyldisiloxane (M₂), hexamethylcyclotrisiloxane (D₃), octamethylcyclotetrasiloxane (D₄), were carried out in a capacitively coupled tubular reactor with external electrodes. Polymers were deposited on the porous polypropylene substrate. Gas permeability of these composite membranes were studied. These composite membranes showed high oxygen permeability of 3.7—15 × 10⁻⁹ cm² (STP)/cm²·s·Pa. The composite membrane prepared from M₂ showed the highest oxygen/nitrogen separation factor of 3.1. The deposited films were investigated by IR, XPS and SEM.

KEYWORDS Organosilicon, Plasma polymerization, Composite membrane, Gas permeability