

取代基对等离子体聚合物组成和性能的影响

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 应用 IR 和 XPS 对乙烯基三甲基硅烷(VTMS)、二甲基乙烯基乙氧基硅烷(DMVEOS)和乙烯基三乙氧基硅烷(VTEOS)的等离子体聚合膜结构进行了表征。研究了乙氧取代基对聚合物化学组成和性能的影响。取代基对聚合膜性能的影响, 表现在聚合膜表面能和气体透过性上。

关键词 有机硅, 等离子体聚合, IR, 复合膜, 气体透过性

等离子体聚合是一种独特的聚合物形成过程。Yasuda^[1]把等离子体聚合态称为原子聚合。在等离子体中, 单体与电子、离子、自由基碰撞, 断裂成具有活性的小分子及原子, 随后这些碎片逐步复合, 同时伴随有重排反应, 最终形成聚合物。Inagaki 等指出^[2], 聚合物的化学组成和性能, 不仅与聚合条件有关, 而且还与起始单体的性质有关。本工作通过 VTMS、DMVEOS 和 VTEOS 等离子体聚合物组成和性能的比较, 研究取代基对聚合物化学组成和性能的影响。

1 实 验 部 分

1.1 材料

VTMS 由 Fluka AG Chem. Fabrik 公司生产, 含量 > 98%。DMVEOS 为东京化成工业株式会社生产, 优质纯。VTEOS 为 Fluka AG CH-9470 Buchs 生产, 含量 > 98%。所有单体未经处理, 直接使用。

1.2 仪器

外极管式电容耦合反应器及操作, 参阅文献[3]。

红外光谱测试采用 PE-580 B 型红外光谱仪, 聚合膜直接沉积在 NaCl 晶片上用于测试。X射线光电子能谱测试采用 LAB-Mark II 型 X-射线光电子能谱仪, 激发源为 Alka, 沉积在铝箔上用于测试。接触角测定采用日本光学株式会社生产的 G-II 型接触角测定仪。透气性测定在美国产 CSI-135 型气体透过仪上进行。

2 结 果 与 讨 论

2.1 聚合物沉积速率

VTMS 等离子体聚合物为浅黄色, DMVEOS 和 VTEOS 聚合物均为无色, 所有聚合物均不溶于有机溶剂。图 1 为三种单体的压力与其聚合速率的关系。随单体压力增加, 聚合速率增加, 单体压力为 5.2 Pa 时, VTMS 和 DMVEOS 聚合速率出现最大值, 随后单体压力增加, 聚合速率减小。这说明在功率恒定的情况下, 体系能量不足以引发单体, 活性碎片浓度减小, 致使聚合速率

减小。VTEOS 聚合速率没有出现极值, 这说明单体中乙氧取代基数目越多, 越容易进行等离子体聚合。

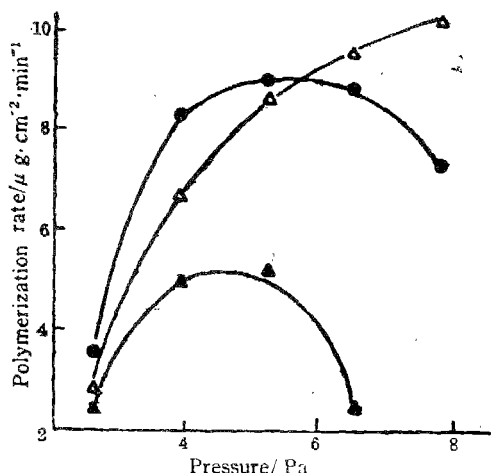


Fig 1. The effect of monomer pressures on plasma polymerization rate power 60 w time 30 min (▲)VTMS (●)DMVEOS (△)VTEOS

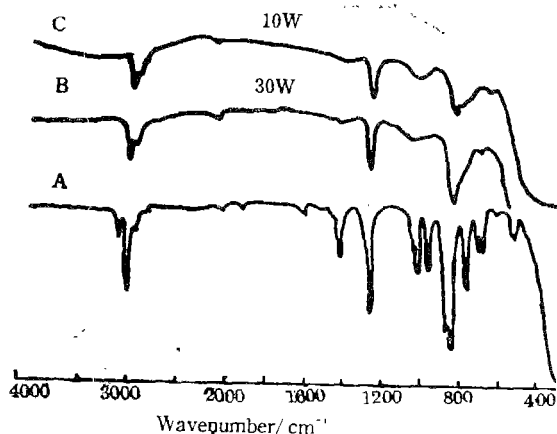


Fig 2. IR spectra of VTMS monomer (A) and plasma films prepared from VTMS (B and C)

2.2 聚合物的 IR 谱

VTMS 单体和聚合物的 IR 谱如图 2 所示。各吸收峰的归属如下: 2942 cm^{-1} (CH_3), 2890 cm^{-1} (CH_2), 2120 cm^{-1} (Si-H), $1455, 1400\text{ cm}^{-1}$ (CH_3, CH_2), 1250 cm^{-1} (Si-CH_3), 1040 cm^{-1} ($\text{Si-O-Si}, \text{Si-O-C}$), 835 cm^{-1} (Si-CH_3), 682 cm^{-1} (未知)。 1040 cm^{-1} 吸收峰是由于反应体系中残存的氧参与反应或聚合物被取出时, 表面自由基俘获空气中的氧而产生。

DMVEOS 聚合物及单体的 IR 谱 (如图 3), 各吸收峰归属如下: 2980 cm^{-1} (CH_3), 2890 cm^{-1} (CH_2), 1050 cm^{-1} ($\text{Si-O-C}, \text{Si-O-Si}$), 840 cm^{-1} (CH_3), 800 cm^{-1} ($\text{Si-CH}_3, \text{Si-CH}_2$)。同时还观察到很弱的 2130 cm^{-1} (Si-H) 吸收峰。

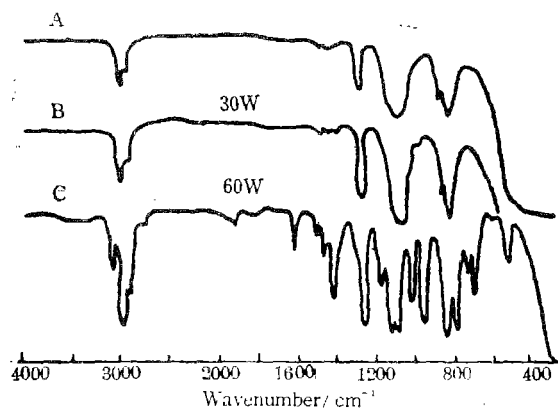


Fig 3. IR spectra of DMVEOS monomer (A) and plasma films prepared from DMVEOS (B and C)

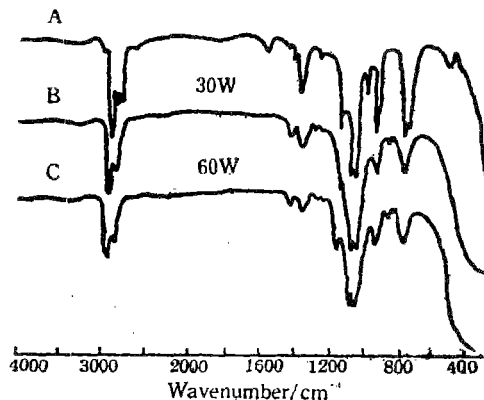


Fig 4. IR spectra of VTEOS monomer (A) and plasma films prepared from VTEOS (B and C)

图 4 为 VTEOS 单体和聚合物的 IR 谱。各吸收峰归属如下: 2982 cm^{-1} (CH_3), $2920, 2880\text{ cm}^{-1}$ (OCH_2CH_3), $1440, 1390\text{ cm}^{-1}$ (CH_3, CH_2), $1290, 1250\text{ cm}^{-1}$ (Si-CH_3), $1163, 1100,$

1080 cm^{-1} (Si—O—C, Si—O—Si), 955 cm^{-1} (Si—OC₂H₅), 780 cm^{-1} (Si—CH₃)。

从图2和3看出, VTMS和DMVEOS聚合物的IR谱中, 3050 cm^{-1} (C—H)、 1600 cm^{-1} (C=C)、 $1460\text{—}1375\text{ cm}^{-1}$ (CH₃, CH₂)的吸收峰消失了, 同时 $2980\text{—}2890\text{ cm}^{-1}$ (CH₃, CH₂)、 840 cm^{-1} (CH₃)和 800 cm^{-1} (Si—CH₃)的吸收峰显著减弱, 在 2120 cm^{-1} (Si—H)出现新的吸收峰, 这些说明VTMS和DMVEOS在聚合时, C—C键、Si—C键和C—H键都被高能粒子打断, 产生了多种活性中心, 它们复合成新的化学键, 产生新的吸收峰。VTEOS聚合物的IR谱与VTMS和DMVEOS聚合物的IR谱不同。VTEOS聚合物的IR谱与单体的IR谱差别不大, 同时在 2120 cm^{-1} 也没有出现Si—H吸收峰。因此, VTEOS聚合时, 主要发生C—C键和C—O键的断裂, 这是因为C—C键和C—O键能比Si—O键和C—H键能小, 因此C—C键和C—O键易断裂, 这也说明了VTEOS聚合速率最大。

由三种聚合物的IR谱比较可知, 它们都具有CH₃、CH₂、Si—CH₃、Si—CH₂、Si—O—C和Si—O—Si基团的结构, 但随着乙氧取代基数目增加, Si—O—C和Si—O—Si吸收峰强度增强。在本实验条件下, 功率对聚合物结构的影响不大。

2.3 X射线光电子能谱(XPS)

三种聚合物的XPS谱(C_{1s}、Si_{2p})示于图5和图6。由图5可知, 三种聚合物的C_{1s}谱区别不大, 最大吸收峰都在 284.6 eV , 主要是CH组分, VTEOS的C_{1s}谱结合能向高结合能方向移动, 表明C—O(286.5 eV)组分增加。三种聚合物的Si_{2p}谱差别较大。VTMS聚合物Si_{2p}谱最强信号在 100.9 eV , DMVEOS和VTEOS分别在 101.7 eV 和 102.2 eV , 说明单体中乙氧取代基增加, 聚合物链结构中Si—O—C或Si—O—Si组分增加。从XPS谱测定的元素比(列于表1)可得出同样的结果。

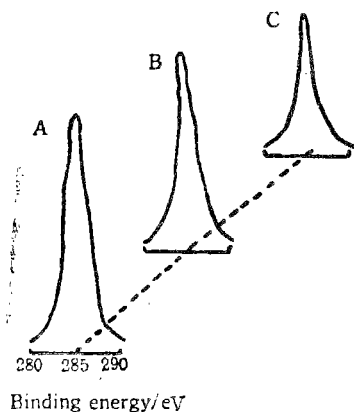


Fig 5. XPS spectra (C_{1s}) of plasma films prepared from VTMS (A), DMVEOS (B) and VTEOS (C)

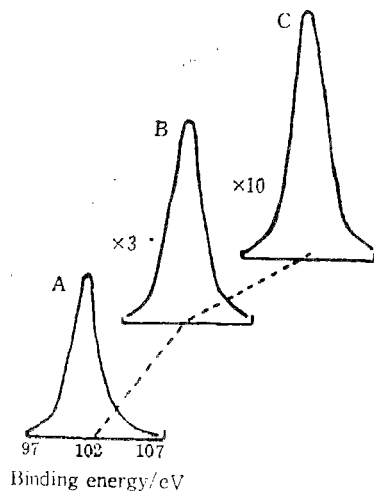


Fig 6. XPS spectra (Si_{2p}) of plasma films prepared from VTMS (A), DMVEOS (B) and VTEOS (C)

从表1还可以看出, 三种聚合物中Si/C、O/C和Si/O比分别都比单体的Si/C、O/C和Si/O比大, 因此可以推断, 在发生等离子体聚合的同时, 在反应中伴随有低分子量的烃类化合物生成, 并同时被抽走。但随着单体中乙氧取代基增加, Si/C、O/C、Si/O比与单体的元素比差别缩小, 说明生成的小分子烃类化合物数量减小, 单体被高能粒子碰撞时, 主要发生C—C和C—O键断裂, 这与IR谱分析结果相同。

Tab 1. XPS spectra of plasma polymers prepared from VTMS, DMVEOS and VTEOS (power 30 W, pressure 3.9 Pa)

Monomer	Si/C		O/C		Si/O	
	Monomer	Polymer	Monomer	Polymer	Monomer	Polymer
VTMS	0.20	0.31	0	0.07	—	4.43
DMVEOS	0.17	0.26	0.17	0.21	1.00	1.24
VTEOS	0.13	0.20	0.37	0.38	0.33	0.53

2.4 表面能

测定了聚合膜对水和甘油的接触角, 表面能值的计算采用 Owens 和 Wendt^[4]公式, r_s^p 表示表面能的极性成分, r_s^d 表示表面能的色散成分。聚合物的表面能数值列于表 2。VTMS 等离子体聚合膜有最大的表面能。Si—O—C 和 Si—O—Si 键的形成, 有利于降低聚合物的表面能。

Tab 2. Surface energy of plasma polymers (power 60 W, pressure 5.2 Pa)

Monomer	Surface energy/ $\times 10^{-7} \text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$		
	r_s^p	r_s^d	r
VTMS	74.4	3.4	76.8
DMVEOS	25.1	2.1	27.2
VTEOS	38.0	2.1	40.1

2.5 气体透过性

聚合物沉积在多孔聚丙烯底膜上 $20 \times 10^{-5} \text{mm} \times 4 \times 10^{-5} \text{mm}$, 用于气体透过性测定, 聚合膜厚度大约 $1 \mu\text{m}$ 。气体透过性测定结果列于表 3。由表可知, 复合膜都具有很大的气体透过速率, 随单体中乙氧基增加, 气体透过速率变化不大, 但氧氮选择性($\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$)增加。VTMS 聚合膜不具有氧氮选择性, VTEOS 有最大的氧氮选择性, $\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$ 为 2.7, 是很好的氧氮分离膜。选择性与等离子体聚合膜的化学组成有关, 聚合膜中 Si—O—C 和 Si—O—Si 基团的形成有利于提高选择性, 同时低的功率也利于制备高选择性的气体分离复合膜。

Tab 3. The gas permeability of the composite membranes prepared from VTMS, DMVEOS and VTEOS

Monomer	Power /W	Pressure /Pa	Time /min	Permeability*		
				J_{O_2}	J_{N_2}	$\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$
VTMS	10	3.9	50	15.7	13.1	1.2
	30	3.9	50	13.5	12.3	1.1
DMVEOS	10	3.9	50	9.0	4.3	2.1
	30	3.9	50	39.7	16.6	2.4
VTEOS	10	3.9	30	12.0	4.4	2.7
	30	3.9	30	73.5	45.9	1.6

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

参 考 文 献

- 1 Yasuda H. J. Polym. Sci. Macromol. Rev., 1981, 16: 199
- 2 Inagaki N, Koyama M, Igaki H. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 1984, 22(9): 2083
- 3 陈捷, 叶牧, 刘学恕, 王世才, 卢丽珍, 刘玉珍, 欧阳北京, 中科院长春应用化学所集刊, 1982, 19: 73
- 4 Owens D K, Wendt R C, J. Appl. Polym. Sci., 1969, 13(8): 1741

SUBSTITUENT EFFECTS ON THE COMPOSITION AND THE PROPERTIES OF PLASMA POLYMERS

Lin Xiao Chen Jie Xu Jiping

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

ABSTRACT The structures of membranes plasma-polymerized trimethylvinylsilane (VTMS), dimethylvinylethoxysilane (DMVEOS) and vinyltriethoxysilane (VTEOS) were investigated by IR and XPS. The substituent effects of ethoxy groups were studied on the chemical composition and properties of plasma polymers. Such differences in chemical compositions reflected on surface energy and gas permeability of the plasma films.

KEYWORDS Organic silicones, Plasma polymerization, IR, Composite membrane, Gas permeability

(上接 163 页 Continued from P 163)

THE EFFECT OF CALCIUM INFILTRATION AND IRRADIATION TREATMENT ON BIOCHEMICAL AND PHYSIOLOGICAL ASPECTS DURING MANGO STORAGE

Deng Qiaobing Liu Shaode

(South China Agricultural University, Kuangzhou 510070)

ABSTRACT Zhi Hua mango (*Mangifera indica* L.) was treated using calcium infiltration and radiation. Biochemical and physiological aspects during mango storage were researched. The results that the treatment of CaCl_2 with radiation (dose of 0.25 kGy) can retard Malic enzyme activity, and radiation can also cause effects on the transpiration of Ca^{++} and release of CO_2 and ethylene. The mango treated using above way is the best from view of sense organ. However it does not delay maturity of mango to use Ca^{++} treatment alone.

KEYWORDS Mango, Calcium infiltration, Irradiation, Browning, Malic enzyme activity