

HMDSO和TFM混合气体等离子体聚合膜的结构与性能

林 晓 陈 捷 徐纪平

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘要 在钟罩式内极反应器中进行了六甲基二硅氧烷(HMDSO)和四氟化碳(TFM)混合气体等离子体聚合。用 IR、XPS、X 射线对聚合膜结构进行了表征。等离子体共聚合膜中含有 Si 和 F, 聚合膜中元素组成依赖于起始混合气体单体的比, Si/C 元素比随着混合气体中 TFM 浓度增加而减小, 而 F/C 比增大。测定了复合膜的气体透过性, 等离子体共聚合方法是制备气体分离膜的可行方法。同时, 还测定了等离子体聚合膜的接触角, 并计算了表面能。

关键词 等离子体聚合, HMDSO, TFM, XPS, 接触角, 气体分离膜

引 言

Goodman^[1]报道了气相辉光放电中聚合后, 许多工作者对等离子体聚合进行了研究^[2]。等离子体聚合能够在各种底膜上形成无针孔、均质超薄膜, 膜与底膜的粘附性很好。已经对含氟有机材料的等离子体聚合在反渗透膜、气体分离膜和高聚物表面改性等方面的应用进行了研究^[3,5]。本工作应用钟罩式内极反应器对六甲基二硅氧烷和四氟化碳混合气体进行了等离子体聚合。并用 IR、XPS、X 射线对聚合膜进行了结构表征, 研究了共聚合膜的气体透过性, 测定了接触角, 计算了表面能。

实 验

TFM 为上海有机所开发公司产品(99%), HMDSO(>98%), 气体分离膜的底膜为聚丙烯, 其平均孔径大小为 $0.2 \times 0.02 \mu\text{m}$ 。

钟罩式内极等离子体聚合装置示于图 1。钟罩及真空系统所用的玻璃均为硬质玻璃, 钟罩下方基座由不锈钢制成, 等离子体发生器频率为 13.65 MHz, 功率为 0—500 W 连续可调, 本装置配有内部电极, 电极二平行园板, 极板直径为 14 cm, 厚 0.7 cm。使用该装置时的操作与管式反应器相同^[6]。

聚丙烯底膜放在上部电极上, 聚合条件功率为 30 W, 时间为 45 min, 压力为 13.3 Pa。

IR 测试采用 PE-580 B 型红外光谱仪, 聚合膜直接淀积在 NaCl 晶片上用于测试。XPS 测试采用 LAB-Mark II 型 X 射线光电子能谱仪, 激发源为 $\text{MgK}\alpha_{1,2}$ 的 X 射线($E_x = 1253.6 \text{ eV}$), 淀积在聚丙烯膜上直接测试。X 射线在 D/max IIB X 射线衍射仪上进

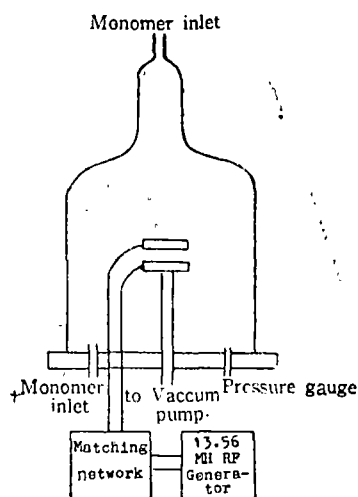


Fig 1. A schematic diagram of the apparatus for plasma polymerization

行。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, 聚合膜淀积在 K9 玻璃上用于测试。气体透过率的测定在 CSI-135 型气体透过仪上进行, 测定采用体积法。

结果与讨论

1. 等离子体聚合膜结构

(1) 聚合膜的 IR HMDSO/TFM 等离子体聚合膜的 IR 示于图 2。谱峰归属如下: 2960 cm^{-1} (CH_3), 2900 cm^{-1} (CH_2), 2120 cm^{-1} (SiH), 1260 cm^{-1} (SiCH_3), 1100 cm^{-1} 、 1150 cm^{-1} (CF), 1040 cm^{-1} (SiOSi 、 SiOC), 870 cm^{-1} (SiF), 840 cm^{-1} 、 800 cm^{-1} (SiC)。 2120 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 SiH 的伸展振动, 表明在辉光放电中单体被打断, 并进行了重排, SiH 基团中的 H 来自于 CH_3 基团, 但是随着 TFM 浓度增加, SiH 吸收峰逐渐变弱, 当 TFM 浓度为 $75\text{ mol}\%$ 时, SiH 吸收峰消失了。这是因为 TFM 是一种强刻蚀性气体, 它不能在辉光放电中聚合, 但是, 在等离子体中有 H 存在时, 则 H 与 F 反应生成 HF, 当 TFM 浓度为 $75\text{ mol}\%$ 时, 就只有 HF 生成, 而无 SiH 生成, 因此在 IR 谱中 SiH 吸收峰消失了。随着 TFM 浓度增加, 相对于 CH 振动吸收峰强度变弱, 在 HMDSO 和 TFM 混合气体等离子体聚合膜的 IR 谱中, $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ 的 SiOSi 、 SiOC 吸收峰比 HMDSO 聚合膜的 SiOSi 、 SiOC 的吸收峰向高波数移动, 因此, 由 IR 的结果看出 HMDSO 和 TFM 发生了等离子体共聚合。

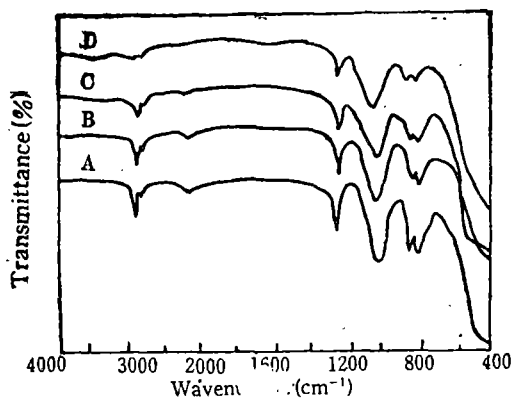


Fig 2. Infrared spectra of plasma polymerized films from HMDSO/TFM mixtures.

- (A) HMDSO
(B-D) HMDSO/TFM
(B) 20 mol% TFM (C) 50 mol% TFM
(D) 75 mol% TFM

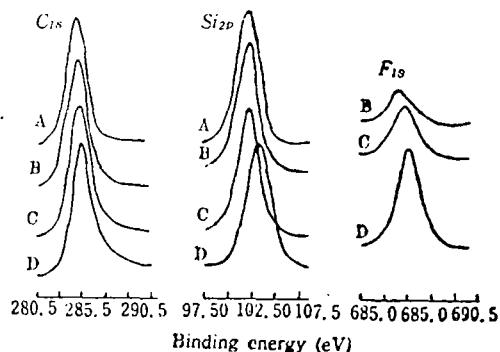


Fig 3. C_{1s} , Si_{2p} and F_{1s} core-level spectra of plasma polymerized films from HMDSO/TFM mixtures

- (A) HMDSO
(B-D) HMDSO/TFM
(B) 20 mol% TFM (C) 50 mol% TFM
(D) 75 mol% TFM

(2) 聚合膜的 XPS 图 3 是 HMDSO/TFM 等离子体聚合膜的 C_{1s} 、 Si_{2p} 和 F_{1s} 区的有代表性的 XPS 谱。从三种不同 TFM 浓度的共聚膜中, 都观察到 Si 和 F, 这来自各自的单体。就 C_{1s} 谱而言, HMDSO 聚合膜的 C_{1s} 谱, 在 284.7 eV 只有一个 C_{1s} 信号, 在 HMDSO/TFM 等离子体聚合膜的 XPS 谱中, 除有 284.7 eV 的 C_{1s} 信号外, 还有向高结合能延伸的拖尾峰出现, 拖尾峰的强度随混合气体中 TFM 的浓度增加而增强, 这表明在聚合膜中, 氟化碳的含量随 TFM 浓度增大而增加。再看 Si_{2p} 谱, 发现 HMDSO/TFM 等离子体聚合膜的 Si_{2p} 信号比 HMDSO 聚合膜的 Si_{2p} 信号更宽, 而且向高结合能方向移动, 这表明 HMDSO/TFM 等离子体共聚膜中含有两种以上不同结合能状态的 Si 原子, Si 原子与电负性大的原子或基团结合在一起, 例如 F、 CF_3 和 CF_2R 。众所

周知, 碳氟高聚物的 F_{1s} 结合能, 随聚合物中 F 的含量增加而增大, 因此向低结合能移动, 是由于 F 原子含量减小或聚合膜 SiF 链的形成, 导致了随 TFM 浓度减小, F_{1s} 谱中 F_{1s} 信号向低结合能方向移动。

加入 TFM 后, 化学组成的变化, 可以从 XPS 谱中半定量中观察到(见表 1)。形成的聚合膜元素组成强烈地依赖于起始混合气体单体的组成比。生成聚合膜的 Si/C 元素比随 TFM 浓度增加而减小, 而 F/C 比增大。Si/C 和 F/C 比伴随 TFM 浓度变化, 发生了很大的变化。结果表明: 制混合气体的比例, 可以控制等离子体聚合膜的化学组成。同时 XPS 测定结果, 也表明 HMDSO/TFM 确实发生了等离子体共聚合。

Tab 1. Elemental ratios measured by XPS of plasma polymerized films from HMDSO/TFM mixtures.

TFM concentration (mol%)	Si/C	F/C	O/C
0	0.53		0.06
20	0.36	0.01	0.05
50	0.27	0.02	0.04
75	0.21	0.19	0.04

图 4 是 75 mol%TFM 等离子体共聚物的 X 射线谱。谱显现弥散性, 表明这种聚合物为非晶结构, 同时弥散峰的强度很弱, 说明聚合物的分子量低, 而且分子链段也较短。

2. 聚合膜的性能

(1) 聚合膜的接触角 HMDSO/TFM 等离子体聚合膜的接触角和表面能数值见表 2。从表 2 可见, 随 TFM 浓度增加, 接触角增大, 而 $\theta_{\text{水}}$ 变化大些, 这是因为 $\theta_{\text{水}}$ 对表面能的极性成分和色散成分的改变都很灵敏, $\theta_{\text{甘油}}$ 对固体表面的色散成分变化灵敏, 说明极性成分改变大些。

表面能随 TFM 浓度增加而减小, r_s^p 表示极性成分, r_s^d 表示色散成分, 表面能的减小主要是 r_s^p 减小所致。结果表明: 加入 TFM, 可以增大聚合膜的接触角, 减小表面能的极性成分, 从而提高疏水性。

Tab 2. Surface properties and contact angles of plasma polymerized films from HMDSO/TFM mixtures.

TFM concentration (mol%)	Contact angle(°)		Surface energy ($\times 10^{-3}\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$)		
	H ₂ O	C ₃ H ₈ O ₃	r_s^d	r_s^p	r_s
0	79.8	84.2	25.18	2.22	27.40
20	80.0	84.5	25.18	2.14	27.32
50	82.5	84.8	20.85	3.31	24.16
75	85.0	85.5	17.35	4.39	21.74

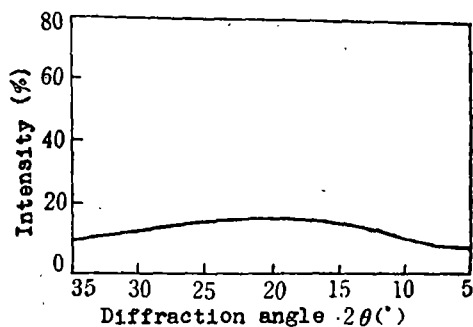


Fig 4. X ray diffraction spectrum of the plasma polymers from mixtures containing 75mol% TFM

(2) 聚合膜的气体透过性 表3是HMDSO/TFM等离子体聚合膜透气性。由表3看出, HMDSO/TFM等离子体共聚合膜的 α 比HMDSO等离子体聚合膜的 α 大, α 的提高是由于HMDSO聚合膜与HMDSO/TFM共聚合膜的化学结构或组成变化导致的, TFM浓度从20 mol%增加到75 mol%时, α 变化不大, 而氧透过率减小较大, 这可能是因为等离子体共聚合膜厚度和化学结构不同造成的。可见, 有机硅单体和TFM混合气体等离子体共聚合是制备气体分离膜的可行方法。

Tab 3. Gas permeability of plasma polymerized film HMDSO/TFM mixtures

TFM concentration (mol %)	Permeability [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{S} \cdot 1333\text{Pa}$]		
	$J_{\text{O}_2} (\times 10^{-4})$	$J_{\text{N}_2} (\times 10^{-5})$	α
0	1.0	9.7	2.0
20	1.4	6.6	2.1
50	2.2	9.6	2.3
75	0.65	3.1	2.1

参 考 文 献

- [1] J. Goodman, J. Polym. Sci., 44, 551(1960)
- [2] H. Yasuda, J. Polym. Sci., Macromol Rev., 16, 199 (1981).
- [3] H. Yasuda and C. E. Lamaze, J. Polym. Sci., 17, 201(1973).
- [4] H. Nomura, P. W. Kramer and H. Yasuda, Thin Solid Films, 118, 187(1984).
- [5] M. Strobel, S. Corn and C. Lyons, J. Polym. Sci., Part A, 25, 1295(1987).
- [6] 陈捷, 叶牧等, 应化所集刊, 99, 75(1982).

(稿件收到日期: 1989年9月27日)

THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE PLASMA POLYMERIZED FILMS OF MIXTURES OF HEXAMET- HYLDISILOXANE AND TETRAFLUOROMETHANE

Lin Xiao, Chen Jie and Xu Jiping

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica Changchun)

ABSTRACT The plasma polymerization of mixtures of hexamethyldisiloxane (HMDSO) and tetrafluoromethane (TFM) was carried out in the bell jar type with internal electrode. The structure of polymerized films was characterized with IR, XPS, X-ray. HMDSO/TFM were plasma-copolymerized to yield films containing both silicon and fluorine residues. The elemental composition of the formed polymer films depended on the composition of the starting mixture. The Si/C atomic ratio decreased with increasing TFM concentration, whereas the F/C ratio increased. The gas permeability of these composite membrane was measured. The plasma copolymerization methods are available for the preparation of the membranes for gas separation. In addition, the properties of the plasma polymerized films were studied by contact angle measurements and surface energy count.

KEY WORDS Plasma polymerization, Hexamethyldisiloxane, Tetrafluoromethane XPS, Contact angle, Gas separation membrane