

· 研究简报 ·

D₄ 等离子体聚合物复合膜的制备、形成过程及其氧氮分离性*

后晓淮 张世民 孙求实 傅常俊

(中国科学院化学研究所, 北京)

关键词 八甲基环四硅氧烷 (D₄)、等离子体聚合物、复合膜、氧氮分离性

将高分子膜用于气体分离已越来越受到人们的重视^[1]。在特定条件下, 用等离子体聚合可形成高分子超薄膜, 它有高度交联结构, 表面平整、致密、无针孔^[2]。因此, 将它用于气体分离是有希望的^[3,4]。本工作用八甲基环四硅氧烷(简称 D₄)作单体, 进行等离子体聚合, 沉积在聚丙烯多孔底膜上, 得到 D₄ 等离子体聚合物复合膜。研究表明, 该膜有较好的气体透过性能, 其氧气透过速率 J_{O_2} 为 $0.5-2 \times 10^{-5} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$, 氧氮分离系数 $\alpha_{O/N}$ 为 3.3—3.8, 远远高于用经典法制得的聚有机硅氧烷膜的 $\alpha_{O/N} 2.0^{[5]}$ 。

D₄ 等离子体聚合物复合膜的制备

用作等离子体复合膜的底膜, 必须有一定的机械强度, 孔隙率要高, 孔径大小要合适, 并且分布要均匀。本工作选择聚丙烯多孔膜 Celgard 3401 作底膜, 孔隙率 38%, 孔径为 $200 \times 2000 \text{ \AA}$ 。

反应在钟罩式 PD-2 等离子体沉积装置上进行(日本 Samco 株式会社出品), 如图 1 所示。底膜放在样品台上, 减压下 D₄ 蒸气经上电极进入反应器。等离子体聚合物随反应条件不同, 可以是油状物、石蜡状物粉末以及薄膜^[2]。因此, 必须极严格地控制反应条件, 才能得到具有气体分离功能的 D₄ 等离子体复合膜。我们选择的条件是辉光放电功率 50—100W, 电极距离 $20 \pm 5 \text{ mm}$, 体系压力 0.05—0.2mbar, 放电时间 5—60 分钟, 样品台温度 $20 \pm 2^\circ \text{C}$ 。

D₄ 等离子体聚合物复合膜的气体透过性

我们制备了一组放电功率 50W, 体系压力 0.12 mbar, 电极距离 2cm, 样品台温度 20°C , 而反应时间分别为 0, 5, 6, 7, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 60 分钟的 D₄ 等离子体复合膜。用低真空法在 K-315-N 气体透过速率测定仪(日本理化精機株式会社出品)上测定氧和

氮的透过速率, 从而按下式计算氧氮分离系数 $\alpha_{O/N}$ 。结果如图 2 所示。

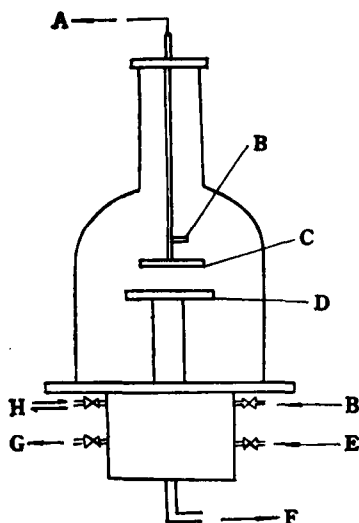


图1 等离子体沉积装置

A. 高频 (13.56MHz) 电源; B. 单体入口; C. 上电极; D. 下电极 (样品台); E. 气体入口; F. 真空泵; G. 真空表; H. 冷却水

* 1987年5月27日收到。

$$\alpha_{O/N} = J_{O_2}/J_{N_2}$$

从图 2 可以看出,在上述条件下,D₄ 等离子体复合膜的 J_{O_2} 在反应初期已开始下降,但 $\alpha_{O/N}$ 的变化缓慢,尚不具备氧氮分离功能。当反应进行至 5—7 分钟时有一突变,此时 J_{O_2} 的数量级由 10^{-4} 降至 10^{-5} cm³(STP)/cm²·sec·cmHg,而 α 则迅速地增至 3 以上,具有氧氮分离功能的等离子体复合膜形成了。此后,随反应时间的增加, J_{O_2} 继续缓慢地下降, α 略有上升。因此,在上述条件下,要得到透气性能好、氧氮分离系数高的 D₄ 等离子体复合膜,反应时间应控制在 10 分钟左右。

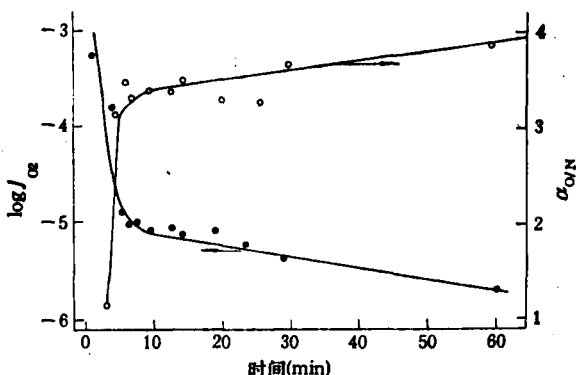


图 2 在不同反应时间得到的 D₄ 等离子体复合膜的氧气透过速率 J_{O_2} 及氧氮分离系数 $\alpha_{O/N}$

D₄ 等离子体聚合物的沉积过程

为直观地了解 D₄ 等离子体聚合物的沉积过程,用日立 S-530 扫描电子显微镜拍摄了在上述条件下形成的复合膜的扫描电镜照片。图 3 列出了反应开始以及反应进行至 5 分钟、10 分钟时的 SEM 照片。从图 3(a) 可以看出,在反应的起始阶段,即底膜经空气等离子体预处理后,表面仍保持原有的形态,可观察到分布均匀的孔隙,此时 J_{O_2} 为 4.5×10^{-4} cm³(STP)/cm²·sec·cmHg, $\alpha_{O/N}$ 为 0.86。当反应进行到 5 分钟时,其表面形态如图 3(b) 所示,此时 D₄ 聚合物已在底膜表面沉积,孔隙的大部分被堵,也有小部分孔隙完全被堵, J_{O_2} 则降至 2×10^{-4} cm³(STP)/cm²·sec·cmHg, $\alpha_{O/N}$ 为 1.1。当反应进行到 10 分钟时,如图 3(c) 所示,此时,沉积在膜表面上的聚合物已连成一片,完全观察不到孔隙,而 J_{O_2} 已下降至 9×10^{-6} cm³(STP)/cm²·sec·cmHg, $\alpha_{O/N}$ 上升到了 3.3。此时,表面致密、无针孔、有较高氧氮分离功能的 D₄ 等离子体复合膜便形成了。

由于 D₄ 等离子体聚合物在沉积的过程中,不仅沉积在底膜表面的 PP 连续平面上,



图 3 D₄ 等离子体复合膜的 SEM 照片

a. 反应开始时 b. 反应时间 5 分钟 c. 反应时间 10 分钟

同时也要沉积在孔隙的内表面,只有沉积到一定厚度时,孔隙被堵,所有的聚合物连成一片,才显示出气体分离功能。因此,要准确确定等离子体聚合物层的厚度有一定困难。我们用干涉显微镜测量了在相同条件下,沉积在玻璃表面的 D_4 等离子体聚合物层厚度,反应时间为 10 分钟时厚度为 $600-800 \text{ \AA}$, 20 分钟时为 $1000-1400 \text{ \AA}$ 。但又由于 D_4 聚合物对 PP 表面和玻璃表面的亲合力有区别,这一数据仅作参考。尽管如此,也能表明,在底膜上形成的具有氧氮分离功能的 D_4 等离子体聚合物膜是厚度为 $0.1-0.2 \mu\text{m}$ 的超薄膜。

参 考 文 献

- [1] 徐纪平, 应用化学, 1984, 1(5), 1.
- [2] Yasuda, H., "Plasma polymerization", Academic Press. Inc., 1985.
- [3] Sakata, J., Yamamoto, M. and Hirai, M., Polymer Perp. (Japan), 1984, 33(7), 1791.
- [4] Tajima, I., Sakata, J., Hirai, M. and Yamamoto, M., Polymer Prep. (Japan), 1984, 33(7), 1795.
- [5] 仲川勤, "ガス分离技术すび膜の产业利用", フジテクノシステム, 1983.

THE PREPARATION AND THE FORMATION PROCESS OF D_4 PLASMA POLYMER COMPOSITE MEMBRANES AND THEIR OXYGEN-NITROGEN SEPARATION PROPERTY

HOU Xiaohuai, ZHANG Shimin, SUN Qiushi, FU Changjun

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

The cyclooctamethyltetrasiloxane (D_4) plasma composited membranes were prepared by D_4 plasma polymer deposited on the porous polypropylene substrate under the conditions of frequency 13.56 MH power 50—100 W, pressure 0.05—0.2 mbar, low-electrode temperature $20 \pm 2^\circ\text{C}$, deposite time 7—60 min. The oxygen permeation rate J_{O_2} and oxygen-nitrogen separation coeff. $\alpha_{O/N}$ of the obtained membranes are $0.5-2 \times 10^{-8} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ and 3.3—3.8, respectively. The formation process of the composited membranes was studied by means of SEM together with the gas peameation properties of the membranes obtained at different reaction time.

Key words Cyclooctamethyltetrasiloxane (D_4), Plasma polymer, Composite membrane, Oxygen-nitrogen separation