

顺丁橡胶膜的卤代烷等离子体表面 改性及其气体透过性能*

张亮仁** 金道森

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州, 邮政编码: 730000)

梶山千里

(日本九州大学工学部应用化学科)

摘 要

本研究采用 CF_2Cl_2 、 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$ 及 CF_4 等离子体对顺丁橡胶膜表面进行了改性, 改性后的复合膜用 SEM、水的静态接触角以及 XPS 进行了表征, 并测定了膜的气体透过性能。

关键词 卤代烷等离子体、表面改性、顺丁橡胶、气体分离膜

等离子体能够对几乎所有的聚合物进行表面改性, 而且这种改性只限于超薄层, 通过选择等离子体的种类可以增加或降低表面能。等离子体聚合膜可用作防腐层、光导膜、透过分离膜及绝缘材料等^[1,2]。由于等离子体聚合适合于制备超薄膜, 有关它在气体分离膜研究中的应用有过不少报道^[3-5], 但在这一研究领域内, 往往局限于使用聚合速度较快的等离子单体并以多孔膜为基材, 这样由于沉积层与基材之间没有或很少有化学键合, 它们之间的粘结力较弱^[6]; 同时, 为了制备无针孔的膜沉积层必须具有一定的厚度, 但由于等离子体聚合膜的高度交联特点, 容易在膜中产生龟裂, 严重地影响膜的气体透过性能^[7]。

本研究采用聚合速度较慢的单体和无针孔的复合膜为基材, 试图通过表面改性来制备具有一定柔韧性能的超薄膜, 以弥补使用高聚合速度等离子体时的不足。含氟化合物由于具有较强的与氧的亲合性能, 被应用于制备氧氮气体分离膜。在氟代烷等离子体中, 聚合速度与体系中 CF_n 活性基和 F 活性基的相对浓度大小有关^[8], 高 CF_n/F 之比时有利于聚合, 低比值时则倾向于刻蚀和支化。本实验采用 CF_2Cl_2 、 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$ 和 CF_4 等离子体对顺丁橡胶膜进行表面处理, 在这些等离子体中具有较低的 CF_n/F 比值, 有较慢的聚合速度, 主要通过支化等反应实现膜表面的改性。

实 验 部 分

顺丁橡胶(顺-1,4-聚丁二烯, 以下简称 PBD, 日本合成橡胶)在使用前经 THF 溶解、EtOH 再沉淀而纯化。8%的 PBD 环己烯溶液在水面上展开成膜后转移到微孔膜 VSWP

04700(孔径 $0.025\mu\text{m}$,日本微孔膜工业)支持体上制成PBD复合膜,复合膜中PBD的厚度为 $0.2\mu\text{m}$ 左右。 CF_2Cl_2 、 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$ (东京化成)及 CF_4 (Aldrich)在使用前没有经进一步处理。

等离子体处理装置为钟罩式反应器,其容积约为 10^4cm^3 ,平板式电极的两电极间距离为 4.5cm ,待处理的复合膜放置在下部阳极电极之上。等离子体由频率为 13.56MHz 的射频发生器产生,反应气体直接引入两电极间,反应器的压力由220B型Baratron压力计(MKS)显示。本研究中,在等离子体发生前PBD复合膜被置入反应器中经氩气交换4小时,之后,反应器中通入卤代烷气体,使压力达 40Pa ,气体流速控制在 $6\times 10^{-3}\text{l(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$,随后以一定的射频能量开始等离子体处理。本研究所采用的射频能量在 $30\text{--}150\text{W}$ 之间,等离子体处理的时间为 $0.5\text{--}5\text{min}$ 。

等离子体处理后的膜表面采用X-射线光电子能谱(XPS)及水接触角进行表征。XPS谱由ESCA-750光电子能谱仪(岛津制作所)测定,采用 $\text{MgK}\alpha$ 为光源,工作电压为 8kV 。表面接触角测定仪(协和科学)测定膜表面水的静态接触角。

等离子体处理前后膜的表面形貌由扫描电镜S-430(日立制作所)进行观察,膜的气体透过性能由高真空压力法进行测定^[9]。

结果与讨论

SEM的考察

从图1的扫描电镜照片中可以看到等离子体处理前后膜表面的形貌。 CF_2Cl_2 及 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$ 等离子体处理后膜的表面形貌发生了明显的变化, CF_4 等离子体处理后表面形貌变化不甚明显。可以认为在这三类等离子体中, CF_2Cl_2 及 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$ 中由于C—Cl键较C—F键弱而易于断裂, CF_n 活性基含量较多, CF_n/F 值较大,从而有聚合及沉积现象发生;而在 CF_4 等离子体中,F活性基含量较高, CF_n/F 值较小,对膜表面的改性主要是通过支化、刻蚀等反应而不是聚合和沉积。据报导^[10],在 CF_4 等离子体处理中,只有在反应器中引入氢气后生成HF而降低F活性基含量才能导致 CF_4 等离子体发生聚合。

Tab. 1 Water contact angles of plasma treated PBD composite membrane at 293 K (The values of the plasma treated membranes were measured after the treated membranes were maintained for 8 hours at room temperature)

RF Power (W)	Treated Time (min)	Contact Angle		
		CF_2Cl_2 Plasma	$\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$ Plasma	CF_4 Plasma
50	0.5	102	108	128
50	1.0	106	111	128
50	3.0	108	111	135
50	5.0	108	112	140
30	1.0	100	109	128
50	1.0	106	111	128
100	1.0	106	111	128
150	1.0	105	111	130

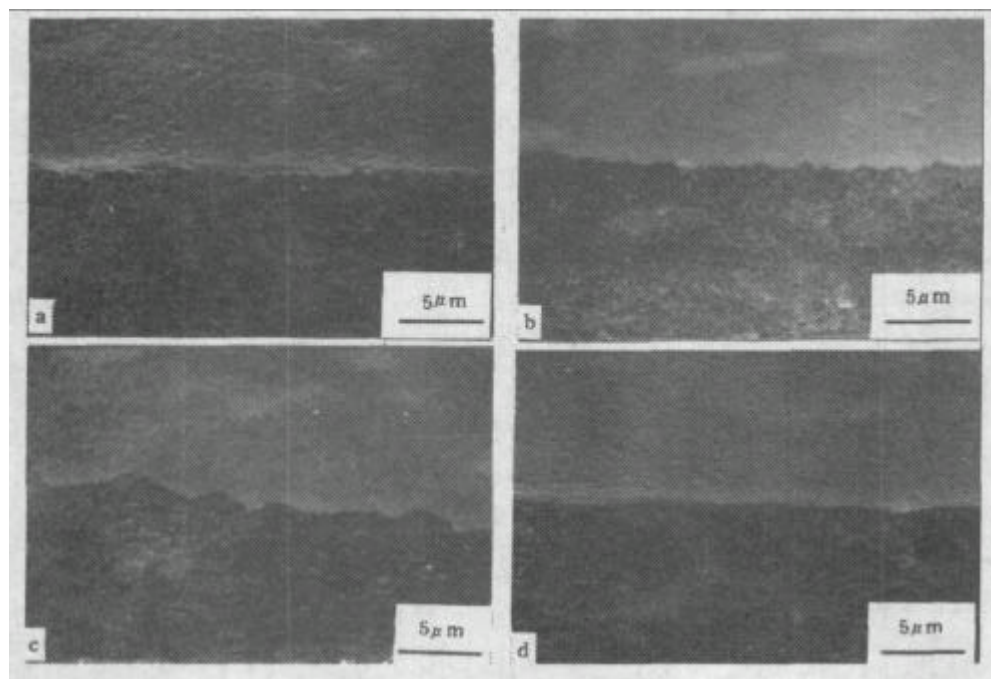


Fig. 1 Scanning electron micrographs of PBD composite membrane before and after 1 minute plasma treatments with RF power of 50W

(a) untreated, (b) $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$ plasma treated, (c) CF_2Cl_2 plasma treated, (d) CF_4 plasma treated

水的静态接触角评价

接触角的大小一般认为与表面的化学及物理形貌有关. 表1中列出了等离子体处理后 PBD 复合膜表面水的静态接触角. 由于 F 原子的存在, 在等离子体处理后表面能降低即疏水性能增加, 水的静态接触角增大. 从接触角大小与等离子体处理时间的关系上可看到, 随着时间的增加, CF_2Cl_2 和 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$ 等离子体处理时的接触角变化很小, 也就是说膜表面 F 含量没有明显的变化; 而在 CF_4 等离子体处理时, 随时间的延长接触角明显增加, 即膜表面 F 含量增加. 这一差异是因为在 CF_2Cl_2 和 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$ 等离子体处理时, 有聚合沉积现象发生, 沉积层中 F 含量不发生多大变化, 同时也由于沉积层对膜表面的覆盖, 削弱了支化现象对接触角的影响; 在 CF_4 等离子体处理时, 膜表面的 F 主要来源于支化反应, 随时间的延长, 支化程度提高表面 F 含量增加, 表面能降低而接触角增大. 在实验中没有观察到射频能量对接触角的明显影响, 说明膜表面 F 原子含量变化不大.

XPS 的表面解析

在 XPS 波谱分析中, 以 C_{1s} 谱最能反映出化学结构信息, 随着连接在 C 原子上的原子的电负性增加, C_{1s} 谱结合能位移增大, 如在 $-\text{CF}_n$ 结构特征谱中, $-\text{CF}$ 为 289.0eV、 $-\text{CF}_2$ 为 292.0eV、 $-\text{CF}_3$ 为 294.0eV, 而 $-\text{CH}_2$ 为 285.0eV, 随着复合膜表面 F 原子含量的增加, 在 C_{1s} 谱中高能量部分所占比例越来越大. 图2为等离子体处理时间与 C_{1s} 谱的变化关系, 随着时间的增加 C_{1s} 谱中 CH_2 部分含量逐渐减小, 其中以 CF_4 等离子体处理时最为明显, 即随时间的增加复合膜表面 F 原子含量增加, 这与水的接触角测定结果相一致. 表2中列出了

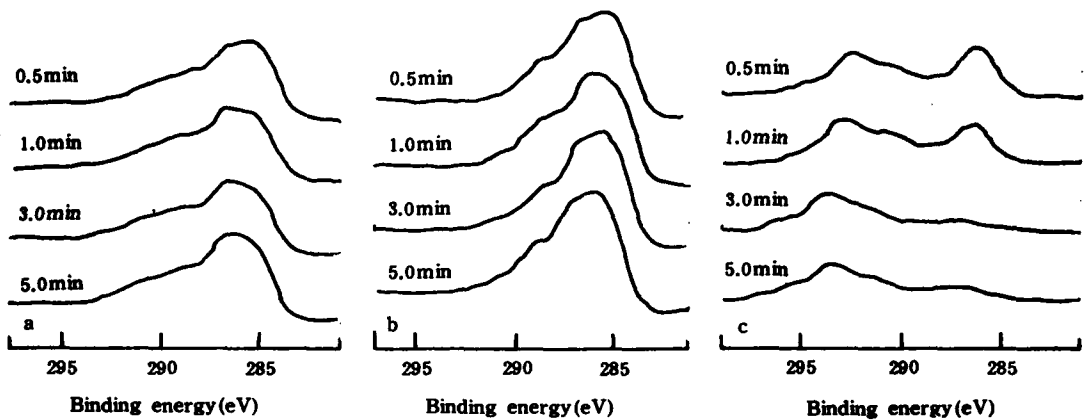


Fig. 2 Variation of C_{1s} of PBD composite membrane with plasma treated time with RF power of 50W

(a) CF_2ClCF_2Cl plasma treated, (b) CF_2Cl_2 plasma treated, (c) CF_4 plasma treated

从 XPS 谱的面积算出的等离子体处理后复合膜表面各原子含量的比率。尽管等离子体处理是在隔绝氧的情况下进行的,但在 XPS 谱中总可以看到少量氧的存在,这可能是由于反应器中残存少量氧气、基材含有少量含氧杂质以及当等离子体处理结束后,聚合物表面残存的自由基与空气中的氧、水作用等而导致的。从表中可以看到与 C_{1s} 谱中显示的结果相似, CF_2Cl_2 和 CF_2ClCF_2Cl 等离子体处理时 C/F 之比值随时间的变化不大,而 CF_4 等离子体处理时则变化十分明显。表中还可以发现,等离子体处理后,膜表面的 F 和 Cl 原子含量之比小于单体中两者含量之比,即 Cl 较 F 原子易于参与聚合和支化反应。

Tab. 2 Effect of plasma treatment time on surface atomic ratio of plasma treated PBD membrane with RF power of 50W

Treated-time (min)	CF_2Cl_2 Plasma			CF_2ClCF_2Cl Plasma			CF_4 Plasma	
	F/C	Cl/C	O/C	F/C	Cl/C	O/C	F/C	O/C
0.5	0.10	0.40	0.12	0.32	0.27	0.10	1.44	0.09
1.0	0.18	0.46	0.09	0.33	0.27	0.11	1.51	0.07
3.0	0.17	0.40	0.10	0.34	0.24	0.09	1.78	0.09
5.0	0.11	0.36	0.10	0.29	0.24	0.11	1.82	0.15

气体透过性能

等离子体处理前后 PBD 复合膜的气体透过速度及其选择性能列于表 3 中。在经 CF_2Cl_2 或 CF_2ClCF_2Cl 等离子体处理后,复合膜的气体透过性能非常相近,表明两种膜具有相似的结构, CF_4 等离子体处理后 PBD 复合膜具有较大的透气速度和较低的气体选择性,说明前两种等离子体处理后的膜表面层结构更加紧密,同时由于在前两种情况下沉积现象的存在,削弱了基材缺陷如针孔等给透气性能带来的影响。等离子体处理后,复合膜的氧氮选择性显著得到提高(未处理时的极限值为 2.8),尤以 CF_2Cl_2 和 CF_2ClCF_2Cl 等离子体处理后的结果更为明显。

Tab. 3 Gas permeabilities of PBD composite membrane after 1 minute plasma treatment with RF power of 50W

Plasma	Permeation Rate ($10^9 \text{cm}^3(\text{STP}) \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}$)					Selectivity		
	O_2	N_2	H_2	CO	CO_2	O_2/N_2	H_2/N_2	CO_2/O_2
CF_2Cl_2	4.1	0.81	36	1.2	15	5.0	45	3.7
$\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$	4.1	0.80	34	1.3	18	5.2	43	4.3
CF_4	7.3	2.1	46	3.1	32	3.5	22	4.3

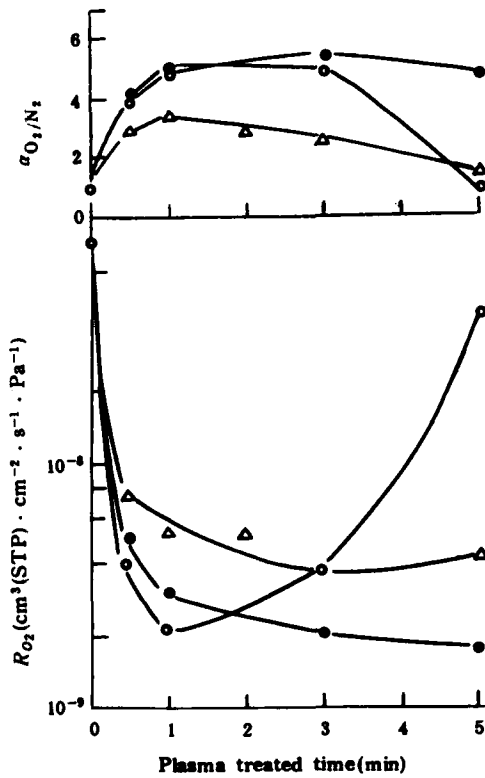


Fig. 3 Variation of Oxygen permeation rate and oxygen nitrogen separation factor with plasma treated time with RF power of 50W for plasma treated PBD composite membrane

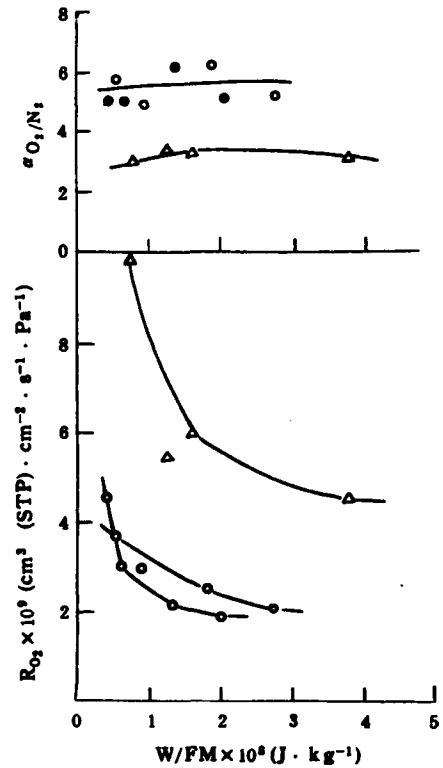


Fig. 4 Variation of the oxygen permeation rate and oxygen separation factor with RF power for plasma treated PBD composite membrane

在等离子体处理过程中存在着刻蚀与聚合的竞争,当以含F化合物为单体时,从基材产生的气体起着重要的作用,特别是在等离子体处理的初期^[11].当等离子体处理开始后,由于PBD基材与等离子体活性气体的相互作用,随即有大量的H活性基产生,H、F活性基相互作用形成HF分子而离开反应器,因此使 CF_n/F 之值增大而有利于聚合反应的进行;但随着时间的延长,基材产生的H活性基量减少, CF_n/F 值减小,使竞争反应向有利于刻蚀的方向进行.因此从图3中可看到当 CF_2Cl_2 等离子体处理超过一定时间后,复

合膜的透气速度增加, 氧氮选择性下降. 在实验的时间范围内没有观察到 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$ 等离子体处理后复合膜气体透过速度明显上升、选择性下降的现象, 这是由于其聚合速度较大、刻蚀速度小于 CF_2Cl_2 等离子体之缘故. 在 CF_4 等离子体处理时, 在反应器中 CF_4/F 之比值太大以至于不能发生聚合, 只有支化、交联及刻蚀现象发生, 随着时间的延长交联度增加, 气体透过速度下降; 在刻蚀、交联等进行的同时, 膜亦变得越来越薄, 因此当等离子体处理时间过长时, 也会出现透气速度升高、选择性下降的趋势. CF_4 等离子体被认为是一种有效的刻蚀型等离子体, 从上面的结果中可看到它的刻蚀速度小于 CF_2Cl_2 等离子体, 这一方面是由于 Cl 活性基较 F 活性基易于发生支化反应, 另一方面 C—Cl 键能 ($66.5\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) 远小于 C—F 键能 ($107.0\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) 而易于断裂, 在 Cl 参与的支化与断裂的交换过程中, PBD 基材较快地被刻蚀.

其它等离子体处理条件对复合膜透气性能的影响如图4所示. 射频电源的能量(W)、单体流速(F)、及单体分子量(M) 由于在等离子体处理过程中不能作为独立的变量去考察, 因此采用代表单体单位质量的能量输入的复合因子 W/FM ^[12]. 总的说来, 能量增加等离子体处理的交联度及深度均有所增加, 因此如图中所示, W/FM 增大时, 透气速度变小, 但气体选择性变化不大.

致谢 本工作还得到了日本北九州高等工业专门学校原口教授和西宫助手的指导以及王宽诚教育基金委员会的资助, 特此致谢.

参 考 文 献

- [1] Yasuda, H. K., Cho, D. L., Yeh, Y. S., in "Polymer Surface and Interface", Ed. by Feast, W. J., Munro, H. S., Jone Wiley & Sons Press, New York, 1987, 149
- [2] Haque, Y., Ratner, B. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1986, 32, 4369
- [3] Inaki, N., Kawai, H., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1986, 32, 4369
- [4] Kita, H., Shigekuni, M., Kawafune, I., Tanaka, K., *Polym. Bull.*, 1989, 21, 371
- [5] Sakata, J., Yamamoto, M., Hirai, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1986, 31, 1999
- [6] Yagi, T., Parlat, A. E., Pittman, A. G., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, 27, 4019
- [7] Inaki, N., Kobayashi, N., Matsushima, M., *J. Membrane Sci.*, 1988, 38, 85
- [8] Strobel, M., Corn, S., Lyons, C. S., Korba, G. A., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1982, 20, 2633
- [9] 黄黎明、陈珊妹、华曼、李秀梅、张西成、刘兆瑞, 膜科学与技术, 1981, (1), 18
- [10] Matsuoka, T., Yasuda, H., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1982, 20, 2633
- [11] Yasuda, H., Hsu, T., *Surface Sci.*, 1978, 76, 232
- [12] Yasuda, H., Normura, H., Krammer, P. W., *Thin Solid Films*, 1984, 118, 187

**SURFACE MODIFICATION OF CIS-1,4-POLYBUTADIENE WITH
HALOCARBON PLASMAS AND GAS PERMEABILITY
OF THE MEMBRANE**

ZHANG Liangren, JIN Daosen

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Lanzhou, Post code: 730000)

KAJIYAMA TISATO

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka, Japan)

ABSTRACT

The surface modification of cis-1,4-polybutadiene membrane was studied by using CF_2Cl_2 , $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$, and CF_4 plasma treatments. The plasma-treated composite membrane was investigated by SEM observation, water static contact angle measurement, and XPS study. Gas permeability of the membrane was also measured.

Key words Halocarbon plasma, cis-1,4-Polybutadiene, Surface modification, Gas separation membrane