

■ [英] D 布里格斯 著

聚合物表面分析

X射线光电子谱 (XPS) 和
静态次级离子质谱 (SSIMS)

XPS
SSIMS



化学工业出版社

聚合物表面分析

X 射线光电子谱 (XPS) 和
静态次级离子质谱 (SSIMS)

[英] D. 布里格斯 著
曹立礼 邓宗武 译

化学工业出版社
·北 京·

(京)新登字 039 号

著作权合同登记号 图字: 01-2001-1925 号

图书在版编目 (CIP) 数据

聚合物表面分析: X 射线光电子谱 (XPS) 和静态次级离子质谱 (SSIMS)/(英)D. 布里格斯 (Briggs, D.) 著; 曹立礼, 邓宗武译.
北京: 化学工业出版社, 2001.11
ISBN 7-5025-3397-4

I. 聚… II. ①布…②曹…③邓… III. 高聚物-工程材料-表面分析 IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 048788 号

D. Briggs: Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS

© Cambridge University Press 1998

本书中文简体字版由 Cambridge University Press 授权由化学工业出版社独家出版发行

聚合物表面分析

X 射线光电子谱 (XPS) 和静态次级离子质谱 (SSIMS)

[英] D. 布里格斯 著

曹立礼 邓宗武 译

责任编辑: 任惠敏

责任校对: 郑捷

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市云浩印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 6 $\frac{3}{4}$ 字数 172 千字

2001 年 11 月第 1 版 2001 年 11 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3397-4/TQ·1405

定价: 19.00 元

版权所有 违者必究

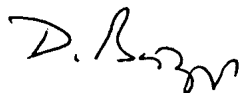
该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

致中国读者

在过去的 50 余年中，虽然聚合物一直在取代传统材料，但聚合物的应用与进一步开发研究并没有放慢脚步。在许多应用，特别是现代众多器件中，聚合物表面性质变得非常重要，以致常常要对其进行化学修饰。显然表面分析是十分必要的。为此我花费了我的主要研究生涯去发展表面分析技术以研究聚合物的表面并解决与表面特性相关问题。这本书将我和世界同行们的研究成果汇集一起，这样易于使聚合物表面分析现状得以正确评价。两个最重要的技术是 X 射线光电子谱（XPS）和静态次级离子质谱（SSIMS），它们构成本书的主题。

最近，我首次访问中国北京，并将上述致词留在清华大学表面分析实验室曹立礼教授个人电脑中。中英之间虽存在很大的语言和文化差别，但科学打破了这一壁垒。我相信，这一中译本的出现将对中国研究人员有所裨益，并将迅速增进我和中国学者之间的科学友谊。

诺丁汉大学 D. 布里格斯教授

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'D. Briggs', with a stylized, cursive script.

2000 年 10 月

序 言

在仔细推敲这本专题论著时，我的书架上已有两本出自“剑桥固体科学丛书”的相关书目：一本是 Cherry 编著的“聚合物表面”（Polymer Surfaces，现已脱印），另一本为 Woodruff 和 Delchar 合写的“表面科学现代技术”（Modern Techniques of Surface Science）。指出这一背景是有意义的，因为前者没有讨论表面分析技术，而后者则没有提及具体技术在聚合物中的应用。

在许多技术中，认识聚合物表面的特性是很重要的，而理解这种表面特性就需要用一种具有很好化学特性的技术，它能对包含有很宽分子量范围的物种，从成分和结构上进行表面表征。肯定的讲，将 X 射线光电子谱（XPS 或 ESCA）及在技术上尚处早期发展阶段的静态次级离子质谱（SSIMS）应用于聚合物表面分析一定是很成功的。由于材料的价值，聚合物表面分析的要求一直是仪器性能研究开发的一个重要推动力。

随着一个时期以来谱仪的开发、仪器性能及谱图阐释方面的诸多进展，有证据表明聚合物表面分析领域各种技术正在联合。谱图数据库已经出版发行。文献中面向应用研究的报告就其影响来说已超过了基础性研究论文，仪器的性能已经达到一个成熟平稳的阶段。XPS 和 SSIMS 的相对分析能力已广泛地得到了正确的评价，已有许多现成的评论，这些评论分别或多或少地涉及到这两种技术的应用。然而，十分清楚的是，大多数聚合物表面研究均得益于综合应用 X 射线光电子谱（XPS）和静态次级离子质谱（SSIMS），特别是当如今的飞行时间次级离子质谱（ToF-SIMS）技术正变得普遍可以利用的条件下，将 XPS 和 SSIMS 两者结合起来应用于聚合物表面研究将是十分有效的。因此，试图用现代表面科学技术去论述聚合物表面分析这个专门学科，看来已是一个很恰当的时候。

本书结构如下：第一章介绍聚合物表面，讨论在现有可用的表面分析技术中为什么 XPS 和 SSIMS 已确立它们的实用价值，这一章还陈述了这两种技术发展的简要历史。第二和第四两章将结合聚合物具体研究中的一些要点，分别论述了 XPS 和 SSIMS 这两种技术的仪器结构及其物理基础。第三和第五章，同样地分别陈述了用这两种技术研究聚合物表面所得到的信息及如何对其加以阐释。全书最后一章即第六章，比较详细地陈述了一系列研究实例，并以此说明如何运用 XPS 和 SSIMS 去研究真实情况下聚合物的表面结构及表面特性，重点放在综合使用这两种技术所进行的研究。

本书具有简明扼要的特点，这对于已具备了基础化学（包括聚合物化学）和基础物理知识的读者意味着书中有关内容至少对那些进入高年级化学及材料化学课程学习的本科生是可以接受的。然而，本书的最初目的是以那些正在“聚合物表面”和“表面分析”领域内工作的人员为对象，以对他们有用的方式去论述主题，同时也希望能让那些拟进入该领域的研究生获得该学科的全新内容。

幸运的是在这本书的学科范围内，迄今我已度过了我的主要研究生涯，书中所引用的许多资料都来源于我这方面的研究成果。我由衷地感谢帝国化学工业公司（ICI）及早期同事们所作的贡献，这里特别要提到的是 G.Beamson, I.Fletcher 和 M.Hearn 三位博士以及华盛顿大学的 B.Ratner 教授和他的同事们的贡献。书中相当部分的图、表是从“John Wiley & Sons”（Chichester, UK）的下述出版物和书籍中复制出来的：“表面及界面分析”杂志（Surface & Interface Analysis）；由 D.Briggs 和 M.Seah 编著的第二版“实用表面分析”（Practical Surface Analysis），第一卷和第二卷；及由 G.Beamson 和 D.Briggs 共同编写的“有机聚合物高分辨率 X 射线光电子谱”（High Resolution XPS of Organic Polymers）。我衷心感谢他们允许我复制这些资料。

我非常感激 M.Seah 和 G.Leggett 两位博士，他们分别阅读了初稿的每个章节，作了宝贵的评议，并提出了有价值的改进建议。最后，我特别感谢 I.Ward 教授，本书的问世应更多地归功于他的

努力。作为丛书的一位编委，他寻求一本有关聚合物表面分析的书已有多年。当我接受他的邀请编写此书时，我还不清楚完成这项任务需要多长时间，他耐心地查询与鼓励使我不断前进，在撰写本书的过程中，他阅读了全部文稿并作了详尽的评论。

D. Briggs

1997.8

于 Malvern

译 序

在众多研究中，认识聚合物表面特性是非常重要的方面之一，而理解这种表面特性又需要用一种具有很好化学特性的技术，它要对分子量范围很宽的物种，从成分和结构上取得信息并进行表面表征。可以肯定，将 X 射线光电子谱（XPS 或 ESCA）及在技术上尚处早期发展阶段的静态次级质谱（SSIMS）结合起来应用于聚合物表面分析，一定是很成功的。由于材料的价值、聚合物表面分析的要求一直是仪器性能研究开发的一个重要推动力。

考虑到此书内容新颖，理论联系实际，对聚合物这一新材料的研究有极好的参考价值，特将此书译成中文。曹立礼负责翻译 1~3 章，邓宗武翻译了 4~6 章。全书由曹立礼统一审定。限于对聚合物有限的研究经验，译文中错误难免，欢迎有关专家批评指正。

感谢我的学生宋伟杰和谭瑞琴在整理数据、打印成文中所给予的帮助。感谢美国物理电子公司（PHI）和中国天润化工集团有限公司的经费支持。感谢化工出版社编辑部的远见与实际支持，才使这本宝贵专著得以和我国广大读者见面。

译 者

2000 年 12 月

目 录

第一章 引言	1
1.1 聚合物表面的重要性	1
1.2 聚合物表面和体相的差异	2
1.3 添加剂和污染物的影响	2
1.4 聚合物表面预处理及改性	4
1.5 与表面特性有关的深度范围	5
1.6 聚合物表面分析技术的要求	6
1.7 XPS 简要历史	8
1.8 SIMS 简要历史	9
第二章 X 射线光电子谱 (XPS)	13
2.1 仪器结构	13
2.2 物理基础	27
第三章 聚合物的 XPS 信息	50
3.1 样品荷电	50
3.2 结合能坐标基准	51
3.3 辐照损伤	53
3.4 内能级	55
3.5 震激伴峰 (shake up satellite)	74
3.6 价带谱	79
3.7 Auger 系列	82
3.8 官能团的标识 (衍生作用)	84
3.9 非破坏性深度剖析	85
第四章 静态次级离子质谱 (SSIMS)	89
4.1 仪器结构	89
4.2 物理基础	101
第五章 SSIMS 信息	122
5.1 元素识别	122
5.2 聚合物谱	123

5.3 “小”分子谱	148
5.4 阳离子化	152
第六章 聚合物表面分析研究实例	157
6.1 引言	157
6.2 EMA 共聚物的表面表征	158
6.3 生物医用聚氨酯的表面表征	163
6.4 放电处理对聚烯烃表面的改性	172
6.5 PVC/PMMA 共混物的表面结构	181
6.6 电活性聚合物	186
参考文献	191

缩略词目录

AES	俄歇电子谱
ARXPS	角分辨 X 射线光电子谱
AFM	原子力显微镜
CAE	固定分析器能量
CCD	偶合电荷检测器
CHA	同心半球分析器
CMA	筒镜分析器
CRR	固定减速比
EELS	电子能量损失谱
ESCA	化学分析电子谱
ESD	电子激发脱附
ESIE	电子激发离子发射
FRS	卢瑟福前向反冲散射谱
FWHM	最大半峰宽
GIXRD	掠射 X 射线衍射
IRS	红外光谱
ISS	离子散射谱
LEED	低能电子衍射
NEXAFS	近边 X 射线吸收精细结构谱
NR	中子反射仪
PSD	位敏检测器
RBS	卢瑟福背散射谱
SE	光谱椭圆仪
SEM	扫描电子显微镜
SIMS	次级离子质谱
SSIMS	静态次级离子质谱
STM	扫描隧道显微镜

TEM	透射电子显微镜
ToF SIMS	飞行时间次级离子质谱
UHV	超高真空
XPS	X 射线光电电子谱
XRF	X 射线荧光光谱
XRR	X 射线反射仪

第一章 引言

1.1 聚合物表面的重要性

我们生活在各种各样的聚合物材料包围之中，自从采用第一种热塑性树脂以来，“塑料”一直在取代如金属、木材、玻璃、纸张和皮革等这类传统的材料，且这种趋势仍在继续。因此可以说，聚合物是到处可见：有各种压模浇铸成型制品，薄板，纤维和薄膜；保护层（特别是油漆），粘结剂，密封剂和印染油墨；与无机材料复合形成的结构材料（如玻璃纤维/聚酯树脂复合形成船壳体材料，碳纤维/环氧树脂复合制成飞机零件）等。聚合物在这些方方面面的应用是人所共知的。总的来讲，聚合物在生物医学应用中的重要性增长虽不够明显，然而早在1981年，譬如接触窥镜、各种血袋和导液管的年使用量已分别达到大约200万、3000万和两亿件（Ratner, Yoon & Mates, 1987）。最后还有各种各样的具有新奇特性的聚合物，人们可以利用其新颖的性质制造成已有或将要问世的器件（如导电聚合物、光纤涂层、药物释放器和液晶显示器等等）。

在确认聚合物材料的重要性时，本质上强调表面性质是必要的。就聚合物商品的最终用途和性能而言，许多情况下表面性质是关键。这包括同粘结有关的性质（如浸润性、印刷性能、粘着成键作用、热封性能、“阻挡性能”和脱模性能），电性质（如静态充电能力、摩擦生电特性、电荷存储容量），磨损性质（如摩擦、润滑性能和耐磨性），光学性质（浑浊性、光泽和着色性能等），和生物体的兼容性（对血液有各种反应的容器、卫生纸等），以及诸如透气性、化学反应能力和微裂纹等。这些性质的优劣将取决于聚合物表面具体的物理和化学结构（这个至关重要的表面区域的尺度将在1.5节加以讨论）。

1.2 聚合物表面和体相的差异

即使对一种纯线性均聚的热塑性塑料，其表面和内部（一般指体相）也可能存在一些差别。聚合物链有端基，这种端基在功能上可能完全不同于重复单体（特别当它们是由聚合工艺中使用的引发剂和终止剂所产生的情况下，端基和体聚合链的差别尤为明显）。这种聚合链用分子量分布表征，对某些聚合物（如聚酰胺，低分子量的齐聚物可能优先以环状而不是线性物种存在。许多聚合物是不完全的晶体，即同时存在两个状态不同的区域：一个是微晶体区域（通常至多只有材料的 50% 并形成球状结构）；另一个是非晶区域。端基趋向于被排斥于晶体之外，它们甚至产生表面活性。因此，原则上均聚物表面的端基浓度、分子量分布和晶体/非晶的比例会不同于体相。因支化或交联所引起的与聚合链完整线性的偏离将导致更为复杂的表面和体相的差别。

共聚物，特别是嵌段和接枝共聚物增强了表面和体相差异的可能，此时，聚合物结构相似的部分趋向于相互联结，导致形成在显微镜（常常只能用极高分辨率透射电镜，TEM）下可观察到的畴结构，也可能导致某个组分在表面区域占有优势。既然实际上没有几个聚合物是相互共容的，所以聚合物共混（或合金）代表了这种极端情况下的影响。

对于具有外延三维交联网状结构的热塑性聚合物，情况稍有简化。即便如此，表面交联密度仍可能不同于体相，这既可能是由于预聚物或交联剂的择优偏析（或者所用催化剂的择优偏析）所致，也可能是由于组分混合不均匀的结果。

1.3 添加剂和污染物的影响

从化学意义上讲，我们每日使用的塑料很少是纯的。加工前基体聚合物成分通常是混合的，加入了各种所需添加剂，其目的或是有助于加工步骤本身，或是要赋予最终产品各种属性，当然，这种属性不是原聚合物的特征。添加剂的范围从小的有机分子到无机颗

粒，表 1.1 列举了主要添加剂类型，显然它们是很多的。为了说明塑料组成的复杂性，表 1.2 列出了用于汽车减震器及内部装潢（如汽车仪表板）的聚丙烯模塑件的主要成分。表 1.1 所列添加剂大部分同热塑性塑料有关。在聚合物基涂层中，还使用其他添加剂以改善流动、防止下垂以及使表面平整等。

表 1.1 塑料中常用的添加剂种类

添加剂	类 型	举 例
抗菌剂		8-羟基喹啉酮
抗氧化剂	初级	2,6-二叔丁基- <i>p</i> -甲苯酚
	次级	亚磷酸三壬基苯酯
抗静电剂	外部型	氯化十六烷基三甲基铵
	内部型	一硬脂酸甘油酯
着色剂	无机颜料	二氧化钛
	有机颜料	花青染料衍生物
	染料	蒽醌衍生物
偶联剂		氨丙基三甲氧基硅氧烷
过滤剂		碳酸钙
阻燃剂	无机	氧化锑
	聚合物	聚三溴苯乙烯
	分子型	溴化二苯醚
发泡剂		1,1'-偶氮二甲酰胺
热稳定剂	初级	二正辛基锡二异辛基硫代甘醇酸酯
	次级	9,10-环氧硬脂酸丁酯
润滑剂		亚乙基二硬脂酰胺
脱模剂		一硬脂酸锌
有机过氧化物	引发剂	过二碳酸二仲丁酯
	硬化剂	过氧化月桂酰
增塑剂		邻苯二甲酸二辛酯
阻雾剂		氢氧化铝
UV 稳定剂		2-羟基,4-烷氧基二苯酮衍生物

有些情况，如抗静电剂、润滑剂及防水剂，需要这些添加剂迁移到表面。在另一些情况下，如抗氧化剂和增塑剂的掺入是为改善体相性质，然而在某些特定条件下它们也会出现表面偏析。对于可卷叠的薄膜产品，薄膜两面可能不同，在它们之间由于不均一性也

表 1.2 汽车用聚丙烯注塑时的组成

成 分	浓度 w ①/%	备 注
聚合物基体		通常是均聚物和各種分子量的乙烯共聚物的混合物，提供所需的性能
矿物填充剂	≤ 25	通常是滑石粉，也可能是其混合物
橡胶改性剂	≤ 35	通常是乙烯共聚物的混合物
加工、UV 和热稳定剂	≤ 2	可多至 6 种不同的稳定添加剂
颜料	≤ 1	几种所需颜色的颜料

① w 为质量百分数。

会发生添加剂迁移。表面活性剂，或作为聚合过程（乳化与悬浮）之残留物，或因用其作为小颗粒添加物的分散剂，也会不小心地残留在聚合物体内。因此有许多可能机会在聚合物表面上不留心存在添加剂。既然表面特性明显地会受到它们的影响，这些不留心存在的分子被称为表面污染物。外部介质所产生的表面污染也会引起很多问题。聚合物加工的多样性导致在大规模自动和半自动化生产各种聚合物制品时，加工机械都要遇到润滑油、润滑脂、流动液体和真空泵油等等，所有这些物种都可能保留在制品的表面上。这些分子作为蒸气或者作为凝胶微粒经空气的输运是污染的最重要的渠道。直接接触污染一般是不可避免的，甚至是人为的，例如纤维生产过程中的过筛分粒和精修抛光、或往模塑中喷洒脱模剂等过程中的接触污染。

1.4 聚合物表面预处理及改性

即使聚合物材料的体相性质非常之好，表面特性还会严重危及、损害它的最终用途。早在 20 世纪 50 年代，人们在开发和应用低密度聚乙烯薄膜作为一种柔性、透明、热封性的包装材料，发现它不能用现成的油墨印染时就已认识到上述这一事实。低密度聚乙烯（LDPE）是疏水性的，其临界浸润表面张力 $\gamma_c = 31 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ，因而它很难为油墨溶剂所浸润。现已清楚，浸润作用是好的油墨粘附的必要条件，但仅此还不充分，同时还需要酸-碱的特殊相互作用，其中最常遇到的是氢键合作用。LDPE，作为一种纯粹的碳氢

聚合物没有功能团。尽管当时对预处理效果的认识还是很肤浅的，但经多年争论，所研究开发的各种经预处理方法引入了表面功能团，因而克服了 LDPE 的印染问题，本书将讨论这些技术的应用（见第 6.4 节）。

为解决聚合物材料固有的不合适的表面性质，对“表面工程师”的普遍要求已导致许多表面改性技术的研究开发，表 1.3 列出了一些这样的技术。理解并检验这些工艺是聚合物技术中的重要内容（Brewis, 1982；Chan, 1993）。

表 1.3 用于塑料表面改性，特别适于改善粘结性能的处理技术

表面处理	效 果	表面处理	效 果
溶剂洗涤	清洁、粗糙化表面	反应性气体等离子体处理	引入官能团
电晕放电	氧化	等离子体沉积	交联化聚合物薄膜涂层
火焰处理	氧化	表面接枝	接枝不同的聚合物链
酸刻蚀	氧化、粗糙化表面	萘基钠/THF	脱氟化/氧化
惰性气体等离子体处理	交联	(用于 PTFE)	

1.5 与表面特性有关的深度范围

经典表面科学以研究金属和半导体为主，通常研究的是其单晶形式。结构灵敏的表面探针已提供了令人信服的证据，表明在最初几个原子层内存在从表面到体相性质的过渡，所以欲研究表面现象就需要这样一些技术：它们或者对表面之下约 1nm 区域特别有效；或者至少能提供该区域与体相之间的明显差别。对于聚合物，可以认为这种从表面到体相性质的过渡将出现在聚合链的数量级长度范围，即直至几十纳米（理想情况），因此导致一个不很严格的取样深度要求。对某些性质这当然是真实的，但这并不意味着聚合物表面现象是被同样尺度范围内的结构和组成所控制。事实上，聚合物表面结构-性质关系的确切研究没有几个，这是因为很难重复制备出具有可控结构和组成特点的样品表面，也很难对它们进行表征。用自组装单分子层薄膜作为聚合物表面的模型，并对其中一个性质