

# 聚合物表面 与界面技术

黄玉东 编著



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

# 聚合物表面与界面技术

黄玉东 编著

化学工业出版社  
材料科学与工程出版中心  
·北 京·

**(京)新登字 039 号**

**图书在版编目(CIP)数据**

聚合物表面与界面技术/黄玉东编著. —北京:化学  
工业出版社,2003.7  
ISBN 7-5025-4689-8

I. 聚… II. 黄… III. ①高聚物-表面-技术 ②高  
聚物-界面-技术 IV. 0631.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 061449 号

---

**聚合物表面与界面技术**

黄玉东 编著  
责任编辑:丁尚林  
文字编辑:赵媛媛  
责任校对:蒋宇  
封面设计:潘峰

\*

化学工业出版社 出版发行  
材料科学与工程出版中心  
(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)  
发行电话:(010) 64982530  
<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销  
北京管庄永胜印刷厂印刷  
三河市延风装订厂装订  
开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 12 字数 322 千字  
2003 年 9 月第 1 版 2003 年 9 月北京第 1 次印刷  
ISBN 7-5025-4689-8/TQ·1783  
定 价:28.00 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

# 前 言

聚合物是当前国民经济各行业中广泛使用的重要材料之一，随着其不断发展与应用，人们遇到了大量涉及聚合物表面和其多相体系中的界面问题。因此，这些问题的研究日益受到各方面的重视。材料的表面是指它与外界接触的部分。研究表明，材料与外界的相互作用是通过表面来进行的，材料表面的结构和性质与其本体有明显的差别。因此，表面性质将直接影响材料的整体性质。另外，在多相材料中，除了它的表面外还有内部各相之间的界面，界面对整体性能的影响也是很大的。

具体说来，在实际应用中，聚合物需要与其他材料粘接，有时其表面需要涂覆，因而由于表面存在的缺陷对其整体力学性质的影响等问题都需要加以解决。为此，首先应对聚合物表面的基础知识有所了解，并对表面与界面的表征、改性基本方法有一定的认识。然后进入一系列应用问题，在弄清机理的基础上掌握其控制规律和改善措施。

近年来，随着科学技术的飞速发展，表界面的表征与改性技术也得到迅速发展。鉴于聚合物表面与界面结构的特殊性，科研工作者不仅利用先进的科学技术开发了新的表征与改性技术，而且一些传统的分析、改性技术也不断的被应用于表面科学，进一步促进了表面科学的发展和完善。本书集中反映了近年来有关聚合物表面与界面研究的最新成果和应用实例。

在本书的编写过程中，刘丽、曹海琳、王超、李俊青、牛海军、陈向群、李伟、傅宏俊、郭旭、宋元军等博士参与了本书的资料收集和部分内容的撰写工作，作者对他们的辛勤工作表示衷心的感谢！

由于作者水平所限，加之编写时间较仓促，书中错误之处在所难免，热诚欢迎读者批评指正。

黄玉东  
哈尔滨工业大学  
2003年5月15日

## 内 容 提 要

本书全面论述了聚合物表面及界面的表征与改性、高聚物共混体系的界面与增容、功能高分子材料的表面和界面、聚合物表面摩擦磨损与电性能、聚合物基复合材料的界面、胶接与胶黏剂等方面的基本原理、研究进展及应用等。

本书内容丰富，技术先进，实用性强，可供从事聚合物材料研究、生产的科研和工程技术人员参考，也可供高等院校高分子材料专业的师生参考。

# 目 录

<b>第 1 章 聚合物表面的表征</b> .....	1
1.1 红外光谱 .....	3
1.1.1 红外光谱基本原理 .....	3
1.1.2 红外光谱在聚合物表面的研究 .....	4
1.1.3 衰减全反射光谱 .....	4
1.2 X 射线光电子能谱在聚合物表面分析中的应用 .....	6
1.2.1 X 射线光电子能谱基本原理 .....	6
1.2.2 X 射线光电子能谱在聚合物表面结构研究中的应用 .....	9
1.3 二次离子质谱 .....	18
1.3.1 二次离子质谱基本原理 .....	18
1.3.2 SIMS 在聚合物表面研究中的应用 .....	21
1.4 扫描电子显微镜 .....	23
1.4.1 扫描电子显微镜基本原理 .....	23
1.4.2 扫描电子显微镜在聚合物表面研究中的应用 .....	24
1.5 透射电子显微镜 .....	26
1.5.1 透射电子显微镜基本原理 .....	26
1.5.2 透射电子显微镜在聚合物表(界)面研究中的应用 .....	27
1.6 原子力显微镜 .....	29
1.6.1 原子力显微镜基本原理 .....	29
1.6.2 原子力显微镜在聚合物表(界)面研究的应用 .....	30
参考文献 .....	33
<b>第 2 章 聚合物的表面改性</b> .....	35
2.1 化学改性 .....	35
2.1.1 化学氧化法 .....	35
2.1.2 化学浸蚀法 .....	39
2.1.3 化学法表面接枝 .....	40
2.1.4 含氟高聚物的改性 .....	41

2.1.5 其他化学改性方法 .....	45
2.2 光化学改性 .....	45
2.2.1 光照射反应 .....	45
2.2.2 光接枝反应 .....	46
2.3 表面改性剂改性 .....	54
2.3.1 表面改性剂的作用机理 .....	54
2.3.2 表面改性剂的分子设计 .....	55
2.4 力化学处理 .....	57
2.5 火焰处理和热处理 .....	59
2.5.1 火焰处理 .....	59
2.5.2 热处理 .....	60
2.6 偶联剂改性 .....	61
2.6.1 硅烷偶联剂 .....	61
2.6.2 钛酸酯偶联剂 .....	62
2.6.3 铝酸酯偶联剂 .....	62
2.7 辐照改性 .....	63
2.7.1 辐射化学基本概念 .....	64
2.7.2 辐射接枝改性 .....	65
2.7.3 辐射交联与降解 .....	73
2.8 等离子体表面改性 .....	81
2.8.1 等离子体表面改性的特征 .....	82
2.8.2 等离子体表面改性的应用 .....	83
参考文献 .....	89
<b>第3章 高聚物共混体系的界面与增容</b> .....	<b>94</b>
3.1 高分子共混物的定义与分类 .....	95
3.1.1 按制备聚合物合金技术分类 .....	95
3.1.2 按照共混聚合物的链结构特点分类 .....	98
3.1.3 按化学物理方法分类 .....	101
3.1.4 按形态结构方法分类 .....	104
3.1.5 按共混物的物质分类 .....	104
3.2 高分子共混物的相容性与相分离 .....	104
3.2.1 相容性 .....	105
3.2.2 相分离与形态结构 .....	107



3.2.3	影响共混界面相容性的因素 .....	108
3.3	相容性的表征与测定 .....	109
3.3.1	以研究共混体系形态为基础的方法 .....	111
3.3.2	以研究共混体系物理性质为基础的方法 .....	112
3.3.3	热力学方法 .....	113
3.3.4	聚合物相容性的测定实例 .....	115
3.4	高聚物共混体系的界面理论 .....	122
3.4.1	聚合物共混物的界面层热力学理论 .....	122
3.4.2	在高聚物共混体系界面上的扩散现象 .....	130
3.5	增容剂的分类与对界面形态的作用 .....	132
3.5.1	增容剂的分类 .....	132
3.5.2	增容剂的作用机理 .....	134
3.5.3	增容剂对共混体系界面及力学性质的影响 .....	155
	参考文献 .....	166
<b>第4章</b>	<b>功能高分子的表面和界面</b> .....	<b>171</b>
4.1	导电高分子材料 .....	171
4.2	光敏高分子材料 .....	175
4.3	高分子功能膜和离子交换膜 .....	178
4.4	高分子吸附剂 .....	183
4.5	高分子液晶 .....	187
4.5.1	高分子液晶的表面及界面 .....	189
4.5.2	改性及发展方向 .....	190
4.6	生物医用高分子材料的表面与界面 .....	191
4.6.1	生物医用高分子材料概述 .....	191
4.6.2	生物医用高分子材料的表面与界面的研究 .....	201
4.6.3	生物材料的表面改性 .....	209
	参考文献 .....	223
<b>第5章</b>	<b>聚合物表面摩擦磨损与电性能</b> .....	<b>228</b>
5.1	聚合物的摩擦与磨损 .....	228
5.1.1	聚合物的摩擦理论 .....	228
5.1.2	聚合物的磨损理论 .....	239
5.1.3	聚合物摩擦与磨损的控制 .....	249
5.1.4	磨损的表征与量度 .....	261

5.1.5	聚合物摩擦磨损研究的进展与展望 .....	268
5.2	聚合物界面与表面电性能 .....	269
5.2.1	界面电性能的基础理论 .....	270
5.2.2	电动现象及应用 .....	273
5.2.3	聚合物表面静电现象及防护 .....	276
	参考文献 .....	279
<b>第6章</b>	<b>聚合物基复合材料界面 .....</b>	<b>281</b>
6.1	增强纤维的表面处理 .....	282
6.1.1	气相氧化 .....	282
6.1.2	液相氧化法 .....	283
6.1.3	化学偶联剂处理 .....	286
6.1.4	聚合物涂层 .....	289
6.1.5	化学气相沉积 .....	289
6.1.6	电聚合与电沉积 .....	290
6.1.7	表面化学接枝 .....	290
6.1.8	超声波改性 .....	293
6.1.9	等离子体处理 .....	295
6.1.10	辐照处理 .....	298
6.2	复合材料界面的控制 .....	302
6.2.1	消除界面残余应力 .....	302
6.2.2	减缓界面区域的应力集中 .....	305
6.2.3	界面化学反应及界面稳定性控制 .....	306
6.3	界面表征 .....	307
6.3.1	增强纤维表面状态的表征 .....	307
6.3.2	界面黏合强度的表征 .....	313
6.3.3	界面残余应力的表征 .....	322
6.4	复合材料界面微观力学研究 .....	326
6.4.1	界面对复合材料强度的影响 .....	326
6.4.2	界面对复合材料断裂韧性的影响 .....	328
6.5	碳/碳复合材料的界面 .....	330
6.5.1	界面的结构特点 .....	330
6.5.2	界面性能的影响因素 .....	330
6.6	电子束固化复合材料界面及纳米复合材料界面研究简介 .....	336

6.6.1	电子束固化复合材料界面 .....	336
6.6.2	纳米复合材料界面 .....	338
	参考文献 .....	339
<b>第7章</b>	<b>粘接技术与胶黏剂 .....</b>	<b>343</b>
7.1	粘接作用 .....	343
7.1.1	吸附作用 .....	343
7.1.2	浸润作用 .....	344
7.1.3	扩散作用 .....	344
7.1.4	静电作用 .....	344
7.1.5	化学键作用 .....	344
7.2	材料表面结构对胶接效果的影响 .....	345
7.2.1	粗糙度的影响 .....	345
7.2.2	表面处理的影响 .....	345
7.2.3	胶层厚度的影响 .....	346
7.2.4	晾置时间和温度的影响 .....	346
7.2.5	固化温度的影响 .....	347
7.2.6	固化压力的影响 .....	347
7.2.7	固化时间的影响 .....	347
7.2.8	胶黏剂的影响 .....	348
7.3	常用树脂胶黏剂 .....	349
7.3.1	环氧树脂胶黏剂 .....	349
7.3.2	酚醛树脂胶黏剂及其改性 .....	357
7.3.3	聚酰亚胺类树脂胶黏剂 .....	361
7.3.4	聚硫密封胶黏剂 .....	365
7.4	胶黏剂的应用与发展 .....	367
	参考文献 .....	370

## 第 1 章 聚合物表面的表征

物体的表面是物质存在的一种客观形式，固体从体相延伸到表面，最终在表面形成原子及其电子分布的终端，从而导致表面具有体相所不具备的新的特点和新的特征。同时也破坏了物体的连续性，因此，研究物体的表面比研究物体的体相有更大的难度。在表面分析中，由于表面层的光学干涉、表面缺陷、粒度大小等表面变化为微观变化，实测结果往往与常规观察的判断有很大的区别。表面分析实际上是物质的近表面区域的分析（表面分析、薄膜分析和体相分析）。聚合物因自身的特点，其表面的特性在许多技术中都是非常重要的。就聚合物商品的最终用途而言，许多情况下表面性质是关键，其中包括黏结性能、电性能、光学性能和生物体的相容性，以及透气性、化学反映能力等。这些性质的优劣将取决于聚合物表面具有的物理和化学结构。而理解表面特性就需要对聚合物的表面从成分和结构上进行表征，对聚合物进行改性及加入添加剂以满足所需的要求同样需要对聚合物表面进行分析。聚合物表面分析研究的范围很广，主要包括：①表面的组成和表面状态的研究，即对表面上的元素定性、定量分析、元素存在的价态及化学键的研究；②表面电子结构和几何结构的研究；③聚合物的黏性、改性、老化、接枝等的性能和结构方面的信息。

现在应用于聚合物表面分析的技术有很多，见表 1.1。基于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，许多表面表征方法趋于成熟。本章将分别介绍红外光谱、X 射线能谱、二次质子离谱、扫描电镜显微镜、透射电子显微镜、原子力显微镜等技术在聚合物表面表征方面的应用。

表 1.1 聚合物表面分析的技术

技 术	简称	探测深度 /nm	分辨深度 /nm	横向分辨率 /nm	信息内容	评注
扫描电子显微镜	SEM	10	10	5	表面形貌直接成像	表面形貌直接成像
透射电子显微镜	TEM	$\infty$	—	3	二维抛面图	需特殊的样品制备
扫描隧道显微镜	STM	—	0.1	0	分子成像及表面形貌	需导电支撑物
原子力显微镜	AFM	—	0.1	0.5	分子成像及表面形貌	—
X 射线反射	XR	$\infty$	1	—	组成分布和粗糙度	解释需模型预测
中子反射	NR	$\infty$	1	—	组成分布	解释需模型预测
椭圆对称术	ELLI/VASE	$\infty$	1	—	膜厚, 折射率分布	有限的反差
X 射线电子能谱	XPS/ESCA	0.1	1	10( $\mu\text{m}$ )	表面组成, 振动光谱	辐照损伤和样品荷电是难题
高分辨电子能量损耗谱	HREELS	1mm	1	1( $\mu\text{m}$ )	表面组成, 振动光谱	辐照损伤和样品荷电是难题
静态二次离子质谱	SSIMS	1	0.6	1( $\mu\text{m}$ )	表面组成	复杂的谱
红外衰减全反射光谱	IR-ATR	10 $\mu\text{m}$	—	—	与 ATR 晶体表面邻接的聚合物表面的振动光谱	—
动态二次离子质谱	DSIMS	$\infty$	1	—	组成分布	刻蚀速度有组成依赖性
核反应分析	NMR	1 $\mu\text{m}$	1	—	氢与氘的组成分布	分辨率依赖于深度
前散射反冲核谱	FRES	0.2 $\mu\text{m}$	0.1	—	组成分布	
Rutherford 背散射谱	RBS	3 $\mu\text{m}$	0.3	—	标记物的组成分布	需要重元素

## 1.1 红外光谱

### 1.1.1 红外光谱基本原理

红外光谱简称 IR。通过红外光照射到物质分子只能激发分子内原子核之间的振动和转动能级的跃迁，因此红外光谱是通过测定这两种能级跃迁的信息来研究分子结构。在红外光谱中，以波长或波数为横坐标，以强度或其他随波长变化的性质为纵坐标。红外辐射光的波数可分为近红外区（ $10000 \sim 4000 \text{cm}^{-1}$ ）、中红外区（ $4000 \sim 400 \text{cm}^{-1}$ ）和远红外区（ $400 \sim 10 \text{cm}^{-1}$ ）。中红外区是红外光谱应用最广的部分，有机化合物的红外吸收光谱都在此范围。

红外吸收光谱是由于分子不停振动和转动引起的<sup>[1]</sup>。振动可分为两大类：一类是原子沿键轴方向伸缩使键长发生变化的振动，称为伸缩振动，用符号  $\nu$  表示。这种振动可分为对称伸缩振动和非对称伸缩振动；另一类是原子垂直于价键方向的振动，此类振动会引起分子内键角发生变化，称为弯曲（或变形）振动，用  $\delta$  表示。这种振动又可分为面内弯曲振动（包括平面及剪式振动）、面外弯曲振动（包括非平面摇摆及弯曲摇摆两种振动）。分子振动的能量正好与红外线的量子能对应，所以红外线激发分子的振动产生红外吸收光谱。

反射红外光特别是衰减全反射红外光谱是最常见的表面分析方法。尤其是在表层厚度大，而底层信号弱又单纯时是相当有效的方法，对于聚合物材料，其广泛用于涂膜及层压薄膜的分析。可它在红外区域的测定深度一般是  $2\mu\text{m}$  左右，由于测定深度较深，所以与其说是得到表面信号，还不如说是得到了本体信号。

使用傅里叶变换红外光谱时，虽然这种测定深度没有变，但由于它具有较高灵敏度并用计算机来处理数据，所以能够对各种典型表面进行高灵敏度的测定。其核心部分是一台双光束干涉仪，由两个互相成为直角的平面镜和一个与平面镜成  $45^\circ$  角的分光束板组成。其中一面镜子和分束板固定，另一平面镜保持垂直方向恒速往复运动，分束板将来自光源的光分 50% 透过，50% 反射。当动镜

移动时，经过干涉仪的两束相干光间的光程差就改变，探测器所测得的光强也随之变化，从而得到干涉图经过傅里叶变换的计算机运算后，转换成一般的红外光谱图。该技术在应用上有以下优点<sup>[2]</sup>：  
①可检测含量小到 0.5% 或 20 $\mu\text{g}$  的试样；②测定时间短，分辨率为 10 $\text{cm}^{-1}$  时约为 1s；③可检测单分子层的吸附；④可以对聚合物化学键的振动进行判断；⑤可检测单晶的红外光谱；⑥可进行对聚合物构象敏感的红外光谱带的研究。所以从发展趋势看，傅里叶变换红外光谱对表面分析具有重要的意义。

### 1.1.2 红外光谱在聚合物表面的研究

很多高聚物材料（如橡胶制品、纤维、复合材料及表面涂层等）用一般透射光谱法测量往往有困难，可以在傅里叶红外光谱仪中安装衰减全反射附件，使用内反射技术来测定样品表面的红外光谱。例如有一种未知薄膜，用透射方法测量，从得到的谱图只能看出主体可能是聚酰亚胺。若测定薄膜正反两面，得到的谱图如图 1.1 所示，由图中可看出两面的谱图是不同的，与标准谱图对照后可推断是聚均苯四酰亚胺涂在氟化乙丙烯薄膜上。

### 1.1.3 衰减全反射光谱

光入射到透明而折射率又不同的两种介质的分界面时，若光由折射率大的介质侧入射，则此时在界面上的反射现象称内反射 (internal reflection spectroscopy)，简称 IRS，也叫衰减全反射光谱 (attenuated total reflection)，简称 ATR。

ATR 是一种以内反射为基础的方法，当光由折射率大的介质入射至介质 1 与介质 2 的界面处时，发生内反射，如图 1.2 所示  $\theta_c$  是入射光刚好发生全反射时的入射角，称临界角。当入射角大于  $\theta_c$  时，则入射光不会发生折射，而是在界面处发生全反射。当一个能选择性地吸收辐射光的聚合物试样与另一个折射率大的反射面紧密接触时，则会发生某些频率的入射光被吸收，而不被吸收的光被透过和反射，此时辐射光发生了衰减，被衰减了的辐射线通过红外分光光度计测量，对强度与波长或波数作图，即为试样的内反射吸收光谱<sup>[4]</sup>。

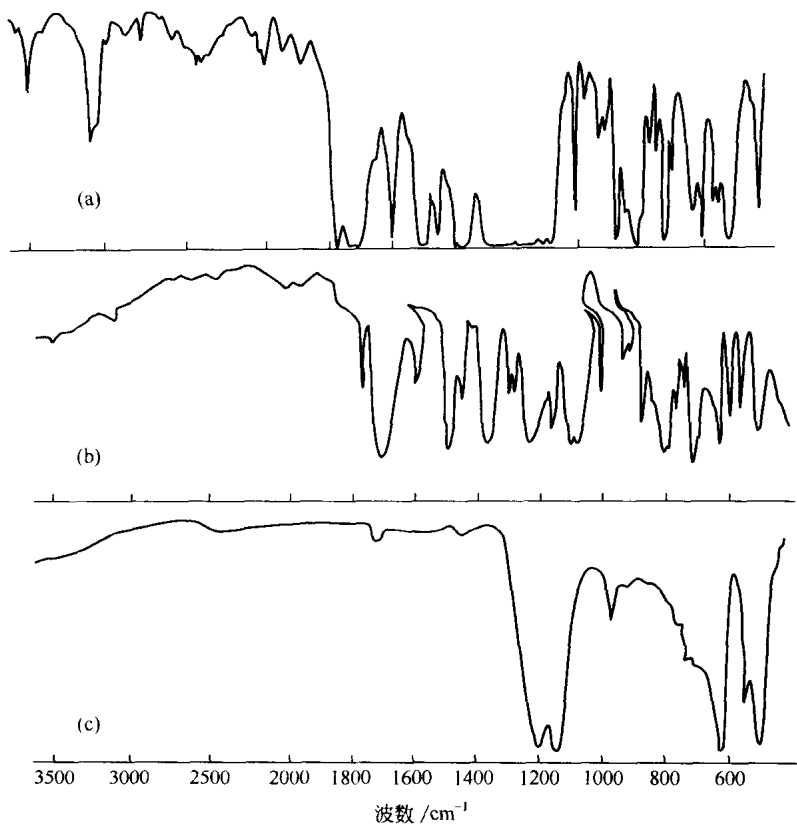


图 1.1 用 ATR 测定薄膜样品谱<sup>[3]</sup>

(a) 一般红外光谱；(b) 和 (c) 分别为两个表面的 ATR 谱

ATR 可用于多种物质的表面的研究<sup>[5]</sup>。

① 聚合物薄膜、黏合剂、纸和纸的涂料、粉末、颜料、纤维和泡沫塑料表面等的定性分析。

② 单分子层的研究。

③ 利用偏振光研究高分子薄膜和拉伸纤维中的分子取向情况。

④ 透明聚合物折射率等光学常数的测定。

⑤ 聚合物表面发生氧化、分解及其他反应的研究。



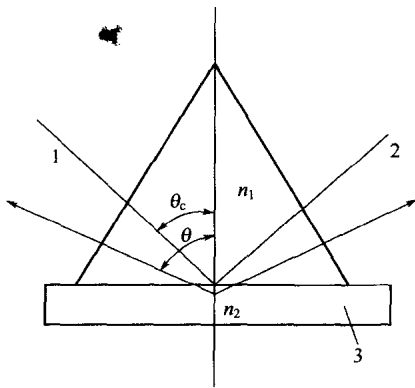


图 1.2 内反射示意

(内反射条件:  $n_1 > n_2$   $\theta > \theta_c$ )

1—入射光; 2—反射光; 3—聚合物试样

⑥ 机器加工、人的操作处理和容器贮存中引起表面污染的研究。

⑦ 聚合物表面的定量分析。

⑧ 聚合物表面的扩散、吸附及聚合物内低分子成分迁移表面的研究。

ATR 对聚合物表面的研究已经有很多实例。Carlsson<sup>[6]</sup>利用 ATR 法通过光照射来分析聚丙烯 (PP) 薄膜上生成的 C=O 与 -COOH 基。测定是通过改变  $n_1$  与  $\theta$

来进行, 以此测定为基础来假定深度方向分布函数。Jakobsen<sup>[7]</sup>研究了金属表面上从溶液吸附的长链脂肪酸分子的分子取向。根据他的研究, 羧基因吸附在金属表面而发生离子化, 并以  $\text{COO}^-$  的两个氧原子与金属形成螯合形态进行配置, 这种配置方法与 Allara 用反射吸收红外法测定吸附在金属表面上的长链脂肪酸分子取向的结果完全一样。

## 1.2 X 射线光电子能谱在聚合物表面分析中的应用

### 1.2.1 X 射线光电子能谱基本原理

X 射线光电子能谱仪 (XPS) 结构示意图如图 1.3 所示。

X 射线光电子能谱仪简称 XPS, 是用 X 射线作激发源, 由以下几部分组成: 真空室及与其相应的抽气系统; 样品引进和操纵系统; X 射线源; 电子能量分析器及与其相连的输入 (或传输) 电子光学透镜系统; 电子检测系统及基于 PC 机或工作站的服务性数据处理系统, 两者同时控制能谱仪操作并提供处理数据的手段。其基本结构如图 1.3 所示。