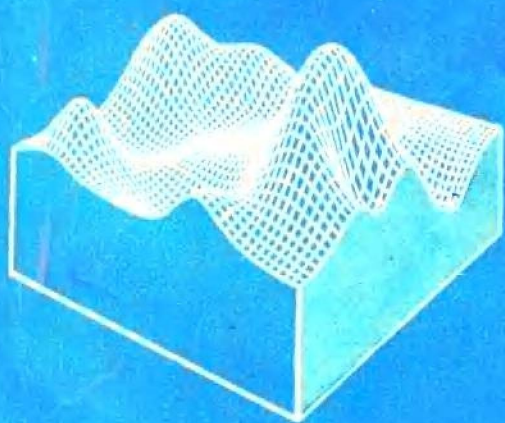


高分子表面的 基础和应用

〔日〕筱 義人 編



化学工业出版社

高分子表面的基础和应用

〔日〕 篠 義人 编
徐德恒 肖衍繁 刘庆普 译

JU1188/22

化学工业出版社

内 容 提 要

本书是一部反映当代高分子表面化学学科发展与成就的专著。从几个主要应用领域结合学科特点和高技术发展的需要,以赋予材料以特殊功能为基点,提出了应建立和发展的应用基础理论和研究方法,汇集了至1985年为止日本国内外最新的研究和应用成果,以及急待开发的新课题。内容丰富、覆盖面大、时代感强,可开阔眼界,启发思路,有助于促进这门学科在我国的发展。

本书适合从事高分子表面有关领域,如粘结技术、吸附技术、金属真空镀膜技术、印刷·涂覆技术、防静电及防雾技术、纤维表面及复合材料技术、电子材料·有机薄膜技术、生物·医用材料科学等方面的研究和工程技术人员参考。亦可供有关高分子专业的大专院校师生阅读。

茂 義人

高分子表面の基礎と応用

第一版

化学同人(株)

京都市山科区西野野色町5-4

高分子表面の基礎和应用

徐德恒 肖衍繁 刘庆普 译

责任编辑:顾南君

封面设计:李玉芳

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

豆庄各装订厂装订

新华书店北京发行所经销

开本787×1092¹/₃₂ 印张18¹/₂ 字数422千字

1990年6月第1版 1990年6月北京第1次印刷

印数1—1,510

ISBN 7-5025-0546-6/TQ·333

定价10.60元

译者序

本书是由日本著名学者筏 義人教授主编，经20余位高分子表面化学各有关领域的专家们通力协作写成的。从基础理论和研究手段（基础篇）及实际应用和发展动向（应用篇）两个方面、介绍了日本和发达国家在这一领域中的新成就及面临的新课题，基本上反映了该学科的全貌。

任何一种高分子材料，都是通过其表面以不同形式与应用对象或环境介质相接触，方能发挥其特长，满足应用要求；而一材料性能的丧失或整体功能的破坏，大多也是首先自表面开始。因此，材料的开发与应用，首先遇到的是表面问题。此外，数微米甚至仅仅数分子厚的表面层，往往便可赋予该材料以特殊功能，从而在某技术领域的应用价值上，远远超过其母材的通用价值。仅就此点而言，表面的重要性也会日趋重要。

我国的高分子化学工业虽初具规模，但生产与应用中存在的一些实际问题，在某种程度上还阻碍着它的发展。其中不少问题便涉及到材料的表面性质。目前我国实行开放政策和与国外交流，适时地将别国的研究成果和生产技术介绍过来，为我所用，很有必要。这样做，对我国科研和生产的发展是有利的。

全书1~3、5~6、8~9章由肖衍繁译，第4、7、18~21章由刘庆谱译，第10、11、12~17章由徐德恒译，分别由肖衍繁和徐德恒校订，最后经徐德恒统阅后定稿，并请王绍亭先生进行了审阅。

由于本书是集体翻译，且译者水平所限，尽管经过认真校订，并力求在语气、用词上统一，但仍不免存在缺点或错误，希望读者指正。

序 言

同其他科学技术领域中的倾向一样，高分子化学目前亦似乎处在一个转折时期，即处于从专业化向综合化，从单一学科向跨学科研究及从产量大、品种少向产量小、品种多的生产类型转变的阶段。任何一门学科，若只局限于某一单一研究范围，或只仰仗销售大批量的产品，则其持续高速发展的可能性是很小的。

处于这一高分子化学的转折时期，高分子表面问题的提出，绝非偶然，而是有着很多缘由的。首先要指出的是，高分子表面化学，与其说是研究高分子表面本身，莫不如说是以探求高分子表面与其他物质，例如氧、水、固体材料、蛋白质、生物体等相互作用为首要目的。因此，高分子表面化学是一门边缘性学科。另一方面，倘若今后的高分子从整体力学性能为主体的结构材料转向高附加价值材料或性能优异的高分子材料，则高分子将多以同其他无机材料、生物体分子进行复合，或以薄膜形式加以应用。那样，高分子表面特性对最终产品的性能要产生很大影响。就此点而言，表面的重要性也将进一步增强。

高分子表面不是到最近才开始受到重视的。相当长时期以来，在企业 and 大学里持续不断地进行着以下方面的研究：乳液聚合中的乳液表面，粘结剂与被粘结表面的相互作用，亲水性高分子的排水性，提高憎水性高分子的浸润性等。尤其是高分子表面亲水化，即旨在减弱许多合成高分子的本征易带静电现象为目标所作的研究。几乎与合成高分子出现的同时便开始着

力进行了，可惜至今仍未开发出令人满意的永久性防静电技术。在粘结界面现象中，有待今后必须探明的未知问题亦为数不少。进而言之，甚至连最单一、且理当进行大量研究的聚乙烯薄膜表面，从微观角度来看它呈现着怎样的结构仍不很清楚，亦即以分子水平窥视实践中与空气相接触的高分子材料最外层表面时，其表面的凹凸程度、分子排布状况、分子链的运动性、其它物质的粘附等是怎样一种情况，都尚处于难以推测的状态。更极端地讲，表面分子的化学结构同教科书中所写的…… $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\cdots$ 是很不相同的。虽说是固体，但其表面物理结构却可因周围环境不同而时刻在变化着，难以给出确定不变的结论。

正基于上述背景，我们计划出版有关高分子表面的专著。但是，还需指出以下两个事实。其一为众所周知的，为了适应半导体与金属表面研究的需要，陆续研制出了性能很好的表面分析仪器装置，借助这些仪器，已开始积累了以往不能获得的有机高分子表面的信息资料。更重要的是，尽管通常的高分子材料多为电绝缘体而不同于金属，以及采用浸蚀技术净化表面时，欲观察的原始表面将发生变化等等，乃至在当今的真空技术水平下的高分子表面分析中尚存在着各种问题，但是通过这些表面分析，正在不断提供给我们许多有关高分子表面的珍贵情报。另一点是有关高分子表面的专业书籍出版状况。在欧美已出版了数册专著，而在我国虽然出版了有关高分子表面化学的有限领域方面的专业书，但尚未看到汇集了高分子表面化学全部领域的专著。

综合以上理由，计划了本书的出版。并且还非常幸运地得到日本精通高分子表面化学各个领域的专家们的应允，方得以顺利出版。最初计划将书名定为“高分子表面”并汇总成一

册。但考虑到那样内容不够完整，且难免招来非议，故书名改为“高分子表面化学的基础及应用”，内容也重新作了编辑，最终分成两篇，即以基础理论及现代分析方法为中心的基础篇和以应用技术为中心的应用篇。然而，基础与应用两者均很重要。无基础的应用或为基础而基础，都是不可想象的。恰如同车子的两个轮，缺一不可。最近，强调基础研究重要性的呼声较高，不过那是因为越过以往的追赶型转成领先型的阶段不可缺少的缘故，而绝非为基础而突出基础。

再有，书中的单位、学术用语均未进行统一。所以如此，总觉得尚为时过早。请读者们能理解这不是笔者们草率从事。

最后，对促成本书出版的化学同人平林央氏的坚毅不拔的协助，表示深切的谢意。

筱 義人

1986年1月22日

目 录

第一篇 基础篇

第一章 高分子表面化学序论	1
1.1 前言	1
1.2 表面的相互作用——Fowkes 的研究	2
1.3 表面极性基密度——Matsunaga 的研究	5
1.4 表面动力学——Andrade 的研究	9
1.5 表面的粘结强度——Zosel 的研究	12
1.6 表面的化学改性——Ishida 的研究	17
1.7 表面的物理改性——Kent 的研究	20
1.8 结束语	21

文献

第二章 表面热力学	23
2.1 前言	23
2.2 表面·界面的热力学	23
2.2.1 相与界面	23
2.2.2 表面·界面的热力学量	24
2.2.3 界面的更微观处理	27
2.3 高分子熔融体的表面	29
2.3.1 高分子熔融体的表面张力	29
2.3.2 对应状态原理用于表面张力	31
2.3.3 等张比容	32
2.3.4 内聚能密度与表面张力的关系	32
2.3.5 共混体·共聚体的表面	33
2.4 高分子物系的液-液界面	35
2.4.1 高分子溶液的界面	35

2.4.2 高分子熔融体的界面	39
2.4.3 共聚体的微区域界面	42
2.5 高分子固体的表面张力	43
2.6 结束语	46
文献	

第三章 界面电动现象	49
3.1 前言	49
3.2 界面电位的概念	49
3.3 漫散双电层的结构与性质	52
3.4 电动现象的理论	55
3.5 电泳的测定	59
3.5.1 界面移动法	59
3.5.2 显微镜电泳测定法	61
3.5.3 双管式毛细管电泳测定法	66
3.5.4 粒子近移式电泳测定法	67
3.5.5 激光多普勒电泳测定法	69
3.5.6 旋转棱镜法	71
3.5.7 旋转衍射光栅法	72
3.6 电渗的测定	74
3.7 流动电位的测定	75
3.8 其他问题	77
文献	

第四章 ESCA——表面分析(I)	79
4.1 前言	79
4.2 ESCA的测定原理	80
4.3 ESCA谱图的测定	80
4.4 ESCA谱图的解析	81
4.4.1 结合能	81
4.4.2 信号强度	83

4.4.3 化学位移	86
4.4.4 波形解析	89
4.4.5 用化学改性法进行官能团的分析	92
4.4.6 光电子平均自由程和检测深度	95
4.4.7 Depth-Profiling (深度分布)	96
4.5 其他有用的信息	102
4.5.1 Shake-up (激励) 峰值	102
4.5.2 俄歇波峰	103
4.5.3 价电子带的光电子能谱	104
文献	
第五章 FT-IR-ATR——表面分析(II)	108
5.1 前言	108
5.2 ATR法的原理和特点	109
5.3 测定方法	116
5.4 折射率反常分散的影响	119
5.5 ATR作为表面测定法的能力	124
5.5.1 吸光度与表面层厚度	124
5.5.2 所能测定的最薄表面层	127
5.6 应用	130
文献	
第六章 二次离子质谱(SIMS)——表面分析(III)	137
6.1 为什么SIMS受到注意	137
6.2 原理	138
6.3 定量法	140
6.3.1 标准曲线法	140
6.3.2 理论计算法	142
6.4 深度分布的分析	142
6.4.1 二次离子辐射率的变化	144
6.4.2 深度分辨力	148

6.4.3 动态范围	151
6.5 静态 SIMS(Static SIMS)	153
6.5.1 概论	153
6.5.2 银箔上有机薄膜的分析	155
6.5.3 适用于有厚度绝缘物的 Static SIMS	158
6.5.4 离子束轰击高分子表面引起组成的变化	161
6.5.5 在 高分子材料中的应用例子	162
6.6 结束语	169

文献

第七章 局部分析——表面分析(IV)

7.1 前言	172
7.1.1 何谓局部分析	172
7.1.2 局部分析的方法	172
7.1.3 高分子材料的局部分析	177
7.2 EPMA (X射线显微分析)	178
7.2.1 原理和构造	178
7.2.2 分析手法和数据示例	182
7.2.3 高分子材料的分析	183

文献

第八章 低温等离子——表面反应(I)

8.1 前言	199
8.2 低温等离子与有机化学	200
8.3 等离子反应装置	203
8.3.1 辉光放电装置	203
8.3.2 阴极溅镀	205
8.3.3 离子镀	205
8.3.4 等离子CVD (化学气相沉积) 法	206
8.4 等离子反应	207
8.5 等离子的高分子表面改性	207

8.5.1 表面的交联结构	207
8.5.2 引入官能团	210
8.5.3 表面的氟化	213
8.5.4 蚀刻	216
8.6 等离子聚合	217
8.6.1 等离子聚合物的特点	217
8.6.2 烃类的等离子聚合	218
8.6.3 氟代烃的等离子聚合	219
8.6.4 硅烷化合物的等离子聚合	222
8.6.5 等离子引发聚合	223
8.7 等离子 CVD 法制备的薄膜	224
8.8 溅镀法制备薄膜	224
8.9 离子镀制备薄膜	224

文献

第九章 接枝——表面反应(II)	227
9.1 前言	227
9.2 表面接枝方法	228
9.3 接枝聚合	230
9.3.1 放射线方法	230
9.3.2 低温等离子法	235
9.3.3 光·紫外线法	240
9.4 偶合法	245
9.5 接枝共聚体添加法	248
9.6 结束语	249

文献

第十章 粘结·粘附·剥离	251
10.1 前言	251
10.2 粘结	251
10.2.1 粘结的界面化学	251

10.2.2 被粘体表面的表面化学变化和粘结性	261
10.2.3 粘结界面处的高分子吸 附.....	264
10.3 粘附	267
10.3.1 粘附带的结构和粘附特性的测定方法	267
10.3.2 溶液型粘附剂	270
10.4 剥离	275
10.5 结束语	275

文献

第十一章 吸附·附着	278
11.1 前言	278
11.2 低分子的吸附	278
11.3 高分子的吸附	279
11.4 蛋白质的吸附	280
11.4.1 吸附等温线	280
11.4.2 pH及离子强度的影响	281
11.4.3 高分子表面特性的影响	283
11.4.4 蛋白质吸附的热力学	287
11.5 高分子胶乳的附着	291
11.5.1 疏水性胶乳的吸附	293
11.5.2 阳离子型胶乳的吸附	297
11.5.3 亲水性胶乳的吸附	299

文献

第二篇 应用 技 术

第十二章 塑料的金属喷镀	304
12.1 前言	304
12.2 金属喷镀膜发展动向	305
12.3 真空金属喷镀及其实施方法	307
12.3.1 真空排气系统	308
12.3.2 蒸发源系统	310

12.3.3 薄膜的放卷·收卷滚筒系统	311
12.3.4 其他	311
12.4 薄型塑料膜的制造方法	312
12.5 金属真空镀膜的一般性质	316
12.5.1 真空镀膜厚度	316
12.5.2 金属真空镀膜对塑料的附着力	319
12.5.3 真空镀膜的变化	323
12.5.4 真空镀膜的光学性质	323
12.6 金属真空镀膜制品的应用实例	326
12.6.1 热压印箔	326
12.6.2 包装用金属喷镀膜	328
12.6.3 电容器用金属喷镀膜	329
12.7 结束语	331

文献

第十三章 印刷·涂覆	333
13.1 前言	333
13.2 塑料的印刷·涂覆	333
13.2.1 印刷方式	333
13.2.2 塑料薄膜的印刷	334
13.2.3 塑料成品的印刷	335
13.2.4 表面涂覆	337
13.2.5 层合加工	339
13.3 表面处理	340
13.3.1 表面处理方法	340
13.3.2 电晕放电处理	341
13.3.3 火焰处理	347
13.3.4 臭氧处理	348
13.3.5 底涂剂处理	350
13.3.6 其他处理	351

13.4 评价试验方法	355
13.4.1 浸润试验法	355
13.4.2 剥离试验法	355
13.4.3 新的评价试验法	355

文献

第十四章 表面硬化加工	358
14.1 前言	358
14.2 表面硬化加工塑料的硬度	359
14.3 塑料表面硬化加工法	362
14.3.1 表面硬化加工方法分类	362
14.3.2 有机硅烷系热硬化法	367
14.3.3 多官能丙烯酸酯系紫外线硬化法	370
14.4 应用实例	376
14.5 结束语	377

文献

第十五章 静电与防静电	380
15.1 前言	380
15.2 高分子物质的带电机理	380
15.3 带静电的测定方法	383
15.3.1 定性测定方法	383
15.3.2 利用电性能特性进行测定的方法	384
15.4 高分子物质的防静电方法	386
15.4.1 降低电荷发生量的方法	388
15.4.2 促进电荷泄漏的方法	387
15.5 表面涂布用防静电剂	388
15.6 共混用防静电剂	389
15.7 防静电用表面活性剂	391
15.8 高分子表面的化学·物理处理	394
15.9 高分子的表面导电化	395

15.10 结束语	396
文献	
第十六章 防雾加工	398
16.1 前言	398
16.2 防雾加工方法	398
16.2.1 按防雾原理分类	398
16.2.2 按加工技术分类	399
16.3 防雾性能的评价方法	400
16.4 防雾加工的实施	402
16.4.1 塑料的防雾加工	402
16.4.2 玻璃的防雾加工	411
16.4.3 不透明材料的防雾加工	420
文献	
第十七章 复合材料界面	428
17.1 序——何谓复合材料的表面	428
17.2 纤维增强复合材料(FRCM)的界面·界相	431
17.3 复合材料的强度机理与界面	433
17.3.1 单向合丝层压板(单层板)	434
17.3.2 多向排布层压品	438
17.3.3 短纤维增强复合材料	441
17.4 碳纤维复合材料	441
17.4.1 碳纤维的制备及其内部和表面结构	441
17.4.2 从母材(树脂)角度看界相问题	453
17.4.3 碳纤维增强金属(CFRM)	454
17.5 阿拉咪得(アラミド)纤维的表面	458
文献	
第十八章 纤维的表面科学	461
18.1 前言	461
18.2 吸湿·吸水	464