

聚合物材料的 表面与界面

杨彪 编著



中国质检出版社
中国标准出版社

014008686

TB302-43
21

聚合物材料的表面与界面

杨彪 编著



中国质检出版社

中国标准出版社

北京



北航

C1694808

TB302-43

21

888800510

图书在版编目(CIP)数据

聚合物材料的表面与界面/杨彪编著. —北京:中国标准出版社,
2013. 11

ISBN 978-7-5066-7382-2

I. ①聚… II. ①杨… III. ①聚合物—工程材料—表面结构
②聚合物—工程材料—界面 IV. ①TB302

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 255997 号

内 容 提 要

表面与界面问题是我们日常生活、科学研究以及工程实践中经常遇到的问题。尽管人们起初可能意识不到表界面的重要性,但表面与界面的性质往往对材料的性能和应用起着决定性的作用。

本书结合了作者的研究工作以及聚合物材料表界面研究领域的新成果,主要关注聚合物材料的设计、加工和制备过程中所涉及的表面和界面问题及解决的思路、方法。具体包括表面与界面的基础理论、聚合物表面与界面的表征及改性技术、聚合物共混体系的表界面、聚合物基复合材料界面、聚合物表面与界面的仿生和功能化等内容,是该专业领域理论性和实践性很强的一本参考书。

本书可为聚合物材料领域、材料工程及生物工程领域的科研和工程技术人员提供参考,也可作为高等院校高分子材料相关专业师生的参考书。

中国质检出版社 出版发行
中国标准出版社

北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100013)

北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址:www. spc. net. cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/32 印张 9.25 字数 263 千字

2013 年 11 月第一版 2013 年 11 月第一次印刷

*

定价 28.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010) 68510107

前 言

聚合物材料是国民经济各行业中广泛使用的重要材料之一。它不仅在高科技领域备受关注,更是现代社会生活重要的组成部分,并且越来越多地影响和改变着我们的生活方式。

聚合物的表面与界面在材料科学的基础研究领域以及应用领域的设计开发过程中,都占有非常重要的地位。可以说,在某种程度上,聚合物材料的研究和应用都直接或间接的与表面和界面相关,表界面的性质直接影响材料的整体性能。很多聚合物材料,不论是薄膜、纤维抑或其他制品,在应用过程中都有一定的表面特性要求,比如:亲疏水性、粘合性、生物相容性等。而在一些新材料和复合材料领域,聚合物材料的界面特性影响着材料的耐用性、耐候性以及强度和韧性等诸多性能。此外,聚合物材料的表面和界面形貌也对材料性能产生重要的影响。这些问题的研究日益受到重视。

本书主要关注聚合物材料设计、加工、应用过程中所涉及的表面和界面的问题及其解决思路、方法。具体内容包括:表面与界面的基础理论、聚合物表面与界面的表征及改性技术、聚合物共混体系的表界面、聚合物基复合材料界面、聚合物表面与界面的仿生和功能化等。

本书以基础研究为切入点,结合新的聚合物材料表征和研究方法,以解决新材料开发中的实际问题为目的,结合了作者的研究工作以及聚合物材料表界面研究领域的新成果,希望能够为新型聚合物材料的研究开发提供借鉴和指导。

罗轶、段晓博、王唯贻等研究生参与了资料收集及部分撰写工作,在此对他们的辛勤工作表示感谢!

由于作者水平有限,加之篇幅有限和时间仓促,本书对有关聚合物材料表界面的内容有所侧重和取舍,错误之处在所难免,诚挚希望读者批评指正!

杨 彪

2013年8月于北京

目 录

第一章 表面与界面基础	1
1.1 表面能与表面张力	2
1.1.1 表面能	2
1.1.2 表面张力	3
1.1.3 内聚功与粘附功	6
1.1.4 表界面张力的影响因素	8
1.2 Laplace 方程	9
1.3 Kelvin 公式	11
1.4 接触角与润湿现象	12
1.4.1 润湿现象	13
1.4.2 接触角与 Young 方程	14
1.4.3 接触角的测量方法	18
1.5 液体表界面张力的测定方法	20
1.5.1 毛细管法	20
1.5.2 滴重法	21
1.5.3 吊环法	23
1.5.4 吊片法(Wilhelmy 板法)	24
1.5.5 最大气泡压力法	25
1.5.6 悬滴法	26
1.5.7 旋转滴法	27
1.6 液体聚合物的表面张力测定	28
1.6.1 滴型法	28

1.6.2	Wilhelmy 板法	29
1.7	固体聚合物表面张力	29
1.7.1	均聚物的表面张力	29
1.7.2	多组分聚合物体系的表面偏析效应	32
1.7.3	Zisman 法	37
1.7.4	涂覆法测定临界表面张力	39
第二章 聚合物表面与界面表征		43
2.1	红外光谱	45
2.2	X 射线光电子能谱	50
2.2.1	XPS 的基本原理与组成	50
2.2.2	XPS 的应用	54
2.3	电子显微镜	55
2.3.1	电子束与样品的相互作用	55
2.3.2	电子显微镜的主要技术参数	59
2.3.3	透射电子显微镜	62
2.3.4	扫描电子显微镜	64
2.4	原子力显微镜	65
2.4.1	AFM 的仪器组成	66
2.4.2	样品的扫描环境	67
2.4.3	AFM 的扫描方式	68
第三章 聚合物材料表面改性技术		73
3.1	打磨处理	75
3.2	表面涂装处理	75
3.3	火焰处理	77
3.4	湿化学处理	78
3.4.1	氧化处理	78

3.4.2	水解	79
3.4.3	含氟聚合物的湿化学处理	81
3.5	等离子体表面改性	82
3.6	表面接枝改性	90
3.6.1	化学引发	92
3.6.2	辐射接枝	92
3.6.3	光接枝	94
第四章 聚合物共混体系的表界面		104
4.1	概述	104
4.2	基本理论	105
4.2.1	聚合物共混物热力学模型	105
4.2.2	平方梯度理论	115
4.2.3	自洽场理论	116
4.2.4	聚合物间界面形成动力学	118
4.2.5	不互溶聚合物共混物形态学	121
4.3	共混过程	124
4.4	聚合物共混材料的界面层	127
4.4.1	基本概念	127
4.4.2	界面层的形成	128
4.4.3	界面层厚度的测定	128
4.4.4	界面层的性质	129
4.4.5	聚合物表面张力的影响因素	130
4.4.6	聚合物-聚合物两相体系的界面张力	132
4.4.7	相界面的研究方法	133
4.5	共混组分间的相容性	135
4.5.1	热力学相容性	135
4.5.2	广义相容性	136

4.5.3	相容性的预测与研究	137
4.6	改善聚合物共混材料相容性的途径	144
4.6.1	添加增容剂	144
4.6.2	化学改性	157
4.6.3	形成交联结构	158
4.6.4	形成 IPN 网络结构	159
4.6.5	共溶剂法	161
4.6.6	互换(交换)反应	161
4.6.7	离聚物共混改性	163

第五章 聚合物基复合材料界面

5.1	复合材料概论	169
5.1.1	复合材料定义	169
5.1.2	基体与增强材料	170
5.1.3	复合材料的分类	170
5.2	聚合物基复合材料的界面	171
5.2.1	界面和界面相	172
5.2.2	界面层的形成及作用	173
5.2.3	界面粘附概念及相关理论	174
5.2.4	界面粘附力的增强	179
5.2.5	粘附破坏	182
5.3	聚合物基复合材料界面控制及表面处理	184
5.3.1	聚合物基复合材料界面的控制	184
5.3.2	碳纤维的表面处理	189
5.3.3	硅烷偶联剂处理	192
5.3.4	粉状填料的表面处理	198
5.4	纳米复合材料	203
5.4.1	无机纳米粒子的合成、性质及应用	203

5.4.2	纳米粒子的分散原理与技术	205
5.4.3	无机纳米粒子的表面改性	210
5.4.4	改性无机纳米粒子的应用	215
5.5	复合材料界面力学性能表征	217
5.5.1	单丝模型法	218
5.5.2	常规材料力学试验	219
5.6	复合材料界面表征方法	221
第六章	聚合物表面与界面的仿生和功能化	227
6.1	仿生材料概述	227
6.2	结构层次的仿生与聚合物的表界面	228
6.2.1	微纳米结构与聚合物表面浸润性	228
6.2.2	表面微结构与结构颜色	253
6.3	组成成分的仿生与聚合物材料的表界面	256
6.3.1	聚合物医用材料与生物相容性	256
6.3.2	天然抗菌物质与聚合物材料的抑菌性	262
6.4	智能响应性功能材料	271
6.4.1	温度响应性聚合物功能材料	272
6.4.2	pH 值响应性聚合物功能材料	274
6.4.3	光响应性聚合物功能材料	276
6.5	聚合物仿生材料展望	277

第一章 表面与界面基础

表面与界面问题是我们日常生活、科学研究以及工程实践中经常遇到的问题。尽管人们起初可能意识不到表界面的重要性,但表面与界面的性质往往对材料的性能和应用起着决定性的作用。

自然界的物质主要以固相、液相和气相三种形态存在,固相和液相又称为凝聚相。简言之,界面(interface)是指两相之间的共有边界。由于气体可以相互扩散,无法形成清晰的边界,所以我们可以得到5种界面组合:固/液、固/固、液/液、固/气和液/气;表面(surface)的严格定义是指固体或液体与真空的交界面。通常情况下我们将肉眼所能观察到的物体的外部称为表面。因此,我们日常概念中的表面实际上是固/气界面和液/气界面,只是忽略了气相的影响。

界面可以看做将两相分割开的中间区域或者薄层,它的真正作用在于,互相接触的两相通过界面实现由一相到另一相的转换,形成在组成、密度、性质上与两相有交错并有梯度变化的过渡区域。此过渡区域也称为界面层,其性质独特,与所连接的两相的性质不完全相同。界面是很薄的二维区域,一般只有零点几纳米到几纳米,若两相的相容性好则可以形成较厚的界面层,产生新的过渡相,使清晰的界面消失。

当固体表面为不可挥发的光滑表面,并且与惰性气体接触时,过渡区基本上是一个分子的厚度。因此,会存在一个由固体分子到气体分子突然变化的非常清晰的边界。对于常规的不规则表面,过渡区反映的是表面的物理不规则性。

纯液体与其蒸气相接触时,过渡区不会有突然的变化,分子浓度由本体物质的浓度逐渐降低到纯气体的浓度。此时,过渡区可以达到

几个分子的厚度。混合液体与气相的界面,每种组分都有自己的梯度分布,这取决于组分的挥发性和互溶性。有限互溶的两个液相的界面也具有类似的状况。对多相流体来说,随着温度的升高界面区域变厚,达到一定温度时会出现临界现象,此时两相界面不复存在。因此,随着两相物理差别越来越小,界面过渡区变得不明显,直到最后形成单一相。固-液体系也具有类似的浓度变化,具体的细节取决于固体在液体中的溶解性。

1.1 表面能与表面张力

日常生活中有很多神奇的表界面现象,比如:漂浮在水面上的针和硬币,能在水上自由行走的水黽,防雾的眼镜片,建筑物的防水防污涂料,还有魔术舞台上大到可以装下人的肥皂泡。这些都与我们所说的表面张力和表面能有关。

1.1.1 表面能

表面和界面现象来自于表面和界面上的相互作用。由于所处的环境特殊,物质的微小单元(单个的原子或分子)在能量和反应活性上与本体和溶液中的单元有明显的不同。在本体相中,各单元之间的相互作用,使其处于均匀的力场之中。如果本体相在真空中被等温可逆地沿某一单元所在的面剖开,分开一定的距离(H),形成两个新的面,那么这一“单元”所受的力将不再均匀。换句话说,就是它仍能“感觉”到原来与其相邻的“单元”的存在,但是相互作用减弱了。由于新表面上的“单元”处于不同的能量环境中,总的自由能必然发生变化。新表面的生成使处在界面上或界面附近的“单元”的自由能升高。新状态的形成所带来的体系自由能的净增长与新生成表面的面积和界面单元的密度成正比。当然,体系自由能的变化也与分开的距离有关系,当分开距离足够远时,体系自由能变为常数。这些额外的增加的能量称作“表面自由能”,更准确的应称为“过剩表面自由能”。需要注意的是,过剩自由能与体系的总自由能是不相等的,其仅仅是位于表面的“单元”的那部分。我们在讨论表面界面现象时,所说的表面能,实际是指

“比表面自由能”，即单位面积上的表面自由能，单位通常用 mJ/m^2 。

为使两相边界稳定，也就是使表界面稳定，界面自由能必须能够使边界或界面扩展。换句话说，如果界面没有正的自由能，就不会在两相间形成稳定边界。在两相体系中，如果界面的自由能高（正值），界面会自发的趋向最小化，而两相会在重力、机械力或其他因素条件下，最大程度的发生分离。如果体系组成发生变化，可能使界面的能量状态发生变化，导致界面能降低，或者其他因素使发生相分离的时间延长。

1.1.2 表面张力

表面上的原子或分子会受到垂直于表面的指向本体相内的吸引力，与内部原子或分子相比，表层分子或原子处于不平衡态，于是产生所谓的“表面张力（surface tension）”，如图 1-1 所示。对于平面来说，表面张力可以定义为，表面上垂直于任意单位长度，与表面平行的作用力。平衡状态下，表面张力在数值上等于单位面积上的表面自由能（比表面自由能）。

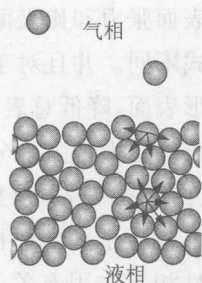


图 1-1 材料“单元”在内部和表面的所受作用力的不同

我们通常都用液膜的扩展实验作为实例。如图 1-2 所示：

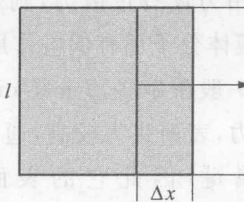


图 1-2 液膜扩展实验示意图

矩形边框的右侧可以自由活动，框架上的液膜要维持一定的面积或者使面积扩展，需要一定的外力（ F ），否则液膜会在自身作用下收缩。定义单位长度上表面收缩的力为表面张力（也称表面张力系数），

用 σ 表示,单位是 mN/m 。

在外力作用下,液膜面积扩展所需的功见式(1-1):

$$\Delta W = F\Delta x = 2\sigma l\Delta x = \sigma\Delta A \quad (1-1)$$

$$\text{可知, } \sigma = \frac{\Delta W}{\Delta A}$$

此时, σ 可以理解为恒温、恒压条件下,增加单位表面积时体系自由能的增加,即上面提到的比表面自由能,简称表面能。单位为 mJ/m^2 。

表面张力和比表面自由能的单位在量纲上是一致的,只不过给出的形式不同。并且对于液体,二者的数值也是相同的。液体倾向于形成球形表面,降低总表面能。

表面张力是由于分子间相互作用的不均衡所导致的。而分子间作用力(范德华力)包括色散力、诱导力、偶极力、氢键等分量,其中色散力是由分子间的非极性作用引起的,而诱导力、偶极力都与分子间的极性相互作用有关,因此可以将表面张力分解为色散分量、极性分量和氢键分量,见式(1-2)。

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^p + \sigma^h \quad (1-2)$$

表面张力的大小与分子间作用力的大小有关,相互作用力大则表面张力高,相互作用力小则表面张力低。比如,液体有机化合物(非极性液体)分子之间相互作用力仅有色散力,则表面张力较低,一般在 $15\sim 30 \text{ mN/m}$ 之间;如果液体分子还有偶极作用力和氢键等作用力存在,则表面张力就高一些,一般在 $30\sim 72 \text{ mN/m}$ 之间;熔盐和熔融的玻璃由于具有离子键的作用力,表面张力较高,通常在 $100\sim 600 \text{ mN/m}$,熔融金属由于存在金属键,因此它的表面张力最高,通常在 $100\sim 3\,000 \text{ mN/m}$ 。一般将表面张力在 100 mN/m 以上者称为高能表面,在 100 mN/m 以下者称为低能表面,高聚物的表面都属于低能表面。

对于固体而言,一般比表面能与表面张力不相等,这是由固体特有的性质决定的。固体表面质点缺乏流动性,很难在表面迅速的建立

平衡,因此固体能够承受剪应力的作用。外力作用下除表现为表面积的增加以外,有一部分转变为弹性形变。固体的弹性变形行为改变了增加面积的做功过程,使表面能与表面张力在数值上不再相等,其差值与过程的弹性形变有关。也就是说,表面张力可分为表面能及塑性变形两部分。如果固体在较高的温度下能表现出足够的质点可移动性,则仍可近似认为表面能与表面张力在数值上相等。

固体的表面张力有专门的定义,即新形成表面达到平衡态所需的作用力。液-气和液-液体系的表面和界面张力容易测量,对于固-液和固-气等涉及固体的体系,表面和界面张力的测量变得困难,并且经常产生分歧。

由于升高温度时液体分子间引力减弱,所以表面分子的过剩自由能减少。因此,表面张力总是随温度升高而降低的。固体的表面分子与液体情况一样,与处于内部的分子相比有过剩的自由能。但是,对于固体的比表面能或表面张力,目前还不能像对液体那样有各种实验方法可直接测定。根据间接推算,固体的比表面能或表面张力一般比液体要大得多。

由上可知,由于表面分子与内部分子表现出的性质不同,严格说来完全均匀一致的相是不存在的。通常情况下可以不考虑这一点,因为如果一个物系的表面分子在所有分子中所占比例不大,系统的表面能对系统总吉布斯自由能值的影响很小,可以忽略不计。常用材料的表面张力如表 1-1 所示。

表 1-1 常用材料的表面张力

材料	温度/℃	表面张力/(mN/m)
铝(熔点 660℃)	660	873
金(熔点 1 064℃)	1 064	1 130
硅(熔点 1 450℃)	1 450	725
氯化钠	801	114
钠钙玻璃	900	330

表 1-1(续)

材料	温度/℃	表面张力/(mN/m)
碳化钛	600	280
石墨	720	230
氧化铝	1 850	950
聚二甲基硅烷	20	20.4
聚环氧乙烷	20	42.9
聚对苯二甲酸乙二醇酯	20	44.6

1.1.3 内聚功与粘附功

内聚功(cohesion work), W_c , 是指将表面张力为 σ 的单一物质分成两个单位面积的表面所需要的可逆功。由于固体和液体的表面性质明显不同, 所以尽管这一概念对固体表面也很有用, 但此定义仅限于液体表面。由于分离过程涉及两个单位面积的新表面的生成, 并且所需的功来自于表面张力, 那么内聚功可以简化为 $W_c = 2\sigma$ 。

需注意的是, W_c 是可逆的热力学函数, 代表的是这一过程中所需功的最小值。在一些相关的非可逆过程, 比如有热生成时, 则需要额外的功。

粘附功(adhesion work), $W_{a(12)}$, 定义为将两种不同物质(1 和 2)的单位面积的界面分离为两个单位面积的裸露表面所需的可逆功, 见式(1-3)。

$$W_{a(12)} = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12} \quad (1-3)$$

其中的下标数字指的是被分开的两相, σ 指相应的表面张力。

新形成的表面所紧邻的环境的性质, 会影响到整个体系的过剩表面自由能, 如图 1-3 所示。

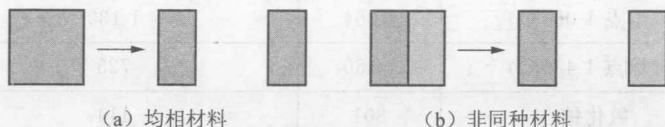


图 1-3 均相材料和非同种材料被分开形成新的表面

如果两个新鲜表面是被真空分隔开(图 1-4 中曲线 a),即没有原子或分子与暴露的表面“单元”相互作用,这些裸露的单元相对于本体来说处于高能态。当与流体(液体或气体)接触时,表面单元会与流动相产生一定程度的相互作用,从而损失部分由于其处于表层位置而导致的过剩能量(图 1-4 中曲线 b)。表面单元与相邻相间的相互作用越强,过剩表面自由能的损失越大。总体来讲,表面在真空中的过剩自由能要大于在流体中的过剩表面自由能。在某些情况下,真空和气相的区别可以忽略,比如说液体的表面张力。但是对于高能固体表面,差别显著。对于有强烈相互作用的液-液和液-固界面,界面张力会相当的低。甚至于,随着时间的延长,固-固界面会发生横跨界面的相互吸引,形成自发的熔接或结合。

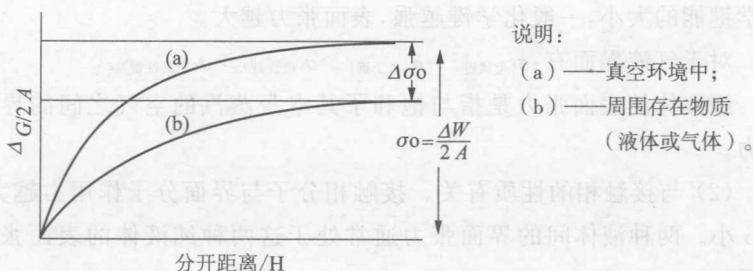


图 1-4 不同环境中新生成的表面的过剩自由能与分开距离的关系

当人们将一根清洁的针小心放置在蒸馏水的表面,尽管针的密度是水的数倍,但针会漂在水上。若想使针下沉,那么需要使其穿过水的表面,这就涉及到要增加水与气相以及针之间的界面。使针下沉的力来自于重力,与之对抗的是水的表面张力。一种比较经典的形象化的解释,是将液体表面看作一层在张力作用下绷紧的膜,这层膜对针起到支撑作用。

对于比表面积很大的体系来说,体系的自由能会发生很大的变化。例如 1 g 水作为一个球形液滴存在时,表面积为 $4.85 \times 10^{-4} \text{ m}^2$,表面能约为 $4.85 \times 10^{-4} \times 0.0728 = 3.5 \times 10^{-5} \text{ J}$,这是一个微不足道的数值。但是,当固体或液体被高度分散时,表面能可以相当可观。