

# 聚酰亚胺/蒙脱土纳米复合材料

李桂英<sup>1</sup>, 张其震<sup>\*1</sup>, 王大庆<sup>2</sup>

(1. 山东大学化学与化工学院, 济南 250100;

2. 山东师范大学分析测试中心, 济南 250014)

**摘要:**利用插层法合成的聚酰亚胺/蒙脱土纳米复合材料相比于纯聚酰亚胺有更好的力学性能、热稳定性、气体阻隔性及更低的介电性、吸湿性和热膨胀性。是一种性能优异、具有广泛应用前途的新型有机-无机纳米复合材料。这是因为粘土在聚酰亚胺基体中以纳米尺度均匀分散并与基体形成了强的化学结合。本文重点综述了该复合材料的制备、结构表征及性能等方面的研究,并展望该材料的应用前景。

**关键词:**聚酰亚胺; 蒙脱土; 纳米复合材料; 粘土

聚合物改性的研究近年来十分活跃,用玻璃纤维或其它无机物填充聚合物是常用的聚合物改性方法。但在这种填充聚合物中,无机物和聚合物只是机械地混在一起,两者之间并没有达到纳米分散水平,在微观水平上是非均相分散的,两者之间的作用力并不强。如果填料在聚合物基体中的分散达到微观水平(纳米水平),材料的力学性能可更进一步提高或出现其它新的性能,就有可能将无机物的刚性、尺寸稳定性和热稳定性与聚合物的韧性、加工性及其它性能有机地结合起来,获得性能优异的纳米复合材料。

蒙脱土与聚合物插层是制备高性能纳米复合材料的一条重要途径。蒙脱土(MMT)是一类2:1型层状硅酸盐构成的粘土(clay)<sup>[1,2]</sup>,每个单位晶胞由两个硅氧四面体中间夹带一层铝氧八面体构成,两者之间靠共用氧原子连接,形成高度有序的晶格排列,每层厚约1nm,长度为100~1000nm左右。蒙脱土中铝氧八面体上部分三价铝被二价镁同晶置换使其层片表面具有负电荷,过剩的负电荷通过层片表面吸附可交换的 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 等阳离子来补偿,它们很易与有机或无机阳离子进行交换得到离子型交换粘土。不同尺寸的阳离子通过离子交换作用引入到粘土层间,导致层间距增加,由数纳米增加到十几纳米。选择合适的插层剂,可使单体或聚合物插入到硅酸盐片层中,在一定条件下单体聚合,大分子链插层,使粘土层崩塌解离成单层,以约1nm厚的片层均匀分散在聚合物基体中形成聚合物/粘土纳米复合材料。

自从1987年日本臼杵有光等<sup>[3]</sup>首次报道采用原位插层聚合方法制备尼龙6/粘土纳米复合材料以来,聚合物/粘土纳米复合材料由于其特殊的结构和优异的性能而成为材料科学领域的研究热点之一。利用这一方法已成功研制出一系列聚合物/粘土纳米复合材料,如聚酰胺/粘土<sup>[4~8]</sup>、聚苯乙烯/粘土<sup>[9,10]</sup>、聚丙烯/粘土<sup>[11]</sup>、环氧/粘土<sup>[12,13]</sup>、聚氨酯/粘土<sup>[14,15]</sup>和硅橡胶/粘土<sup>[16]</sup>等。这类材料具有有机和无机的特点,并通过两者之间的耦合产生出许多优异的性质。

**作者简介:**李桂英,女,山东省寿光市人。现为山东大学化学与化工学院高分子化学与物理专业硕士研究生,师从张其震教授主要从事聚合物/蒙脱土纳米复合材料的研究;

\* 通讯联系人。

聚酰亚胺(PI)分子中因具有十分稳定的芳杂环结构单元,而具有许多其它高聚物无法比拟的优异性能,如化学稳定性强、耐热性和耐辐照性好,被广泛应用于电子工业和航空航天材料中<sup>[17~20]</sup>。但它相对较高的吸水性、热膨胀性和介电性限制了其在微电子行业的进一步应用。由聚酰亚胺和蒙脱土合成的纳米复合材料相比于纯聚酰亚胺有更高的热稳定性、气体阻隔性及更低的吸水性、介电性,并且聚酰亚胺复合材料能克服聚合物和金属因不同的热膨胀系数而产生的热和机械方面的问题<sup>[21,22]</sup>。这些性能的提高使其能适合各种现代化器械的要求,如高速加速器和复杂的多层膜装置,拓宽了聚酰亚胺的应用领域。

## 1 粘土的性质及有机化处理

由于粘土颗粒层间距仅 1nm 数量级,且层间化学微环境为亲水憎油性,不利于单体插入,如果不预先对粘土作改性工作,并不能得到纳米复合材料,只能得到传统的填充材料。因此对粘土进行有机膨化处理对于合成性能优异的有机-无机纳米复合材料至关重要。选择合适的插层剂(有机阳离子),通过离子交换作用,粘土层间的阳离子可被有机阳离子取代,使粘土层间距变大,同时由于片层表面被有机离子上的烷基长链覆盖,改变了层间微环境,粘土内外表面由亲水性变为亲油性,降低硅酸盐表面能,提高了其与聚合物基体及单体的相容性,有利于形成聚合物/粘土纳米复合材料。因此插层剂的选择是制备聚合物/粘土纳米复合材料的关键步骤之一。常用的插层剂有烷基铵盐、季铵盐、吡啶类衍生物和其它阳离子型表面活性剂。

蒙脱土中的钠离子较易被有机阳离子置换,所以在粘土的改性中一般都选用钠基蒙脱土。进入蒙脱土层间的有机阳离子越多,层间距增加越大,亲油性越大。因此改性后粘土的层间距可作为有机蒙脱土亲油性的一种结构表征。在聚酰亚胺/蒙脱土纳米复合材料中选用十六烷基吡啶铵盐对钠基蒙脱土进行处理并作 X 射线衍射图<sup>[23]</sup>,蒙脱土的片层在 X 射线衍射图上有较强的衍射峰。图 1(a)和(b)是未处理土与处理土的衍射图。与未处理土相比,有机土的衍射峰明显向小角方向移动。根据 Bragg 方程  $2d\sin\theta = \lambda$  (式中  $d$  为硅酸盐片层之间的平均距离,  $2\theta$  为衍射角,  $\lambda$  为入射 X 射线波长)可以算出未处理土与处理土的层间距  $d_{001}$  分别为 1.2 nm 和 2.2 nm。这表明处理过的蒙脱土因有机基团进入硅酸盐片层之间而使层间距变大。

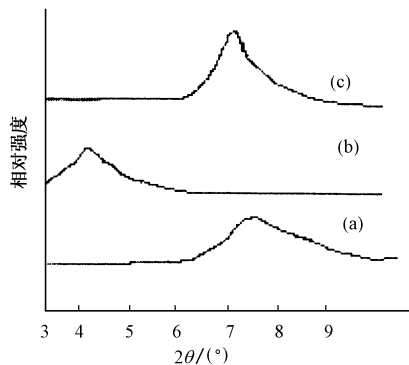


图 1 X 射线衍射图

(a)蒙脱土;(b)有机土;(c)300℃加热 2h 的有机土

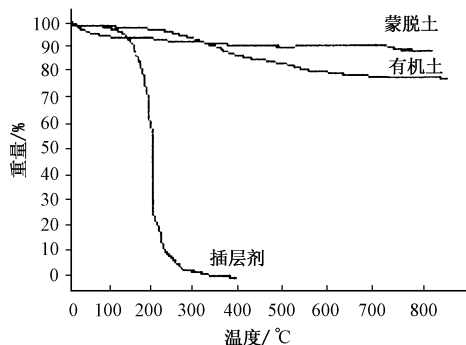


图 2 有机土、蒙脱土和插层剂的 TGA 曲线

因为生成聚酰亚胺的第二步反应需要在 300℃ 以上进行,所以有机蒙脱土的热稳定性非常重

要,它决定了材料的热性能和蒙脱土在PI基体中的扩散。从热失重分析曲线(图2)可以看到,插层剂的起始分解温度为 $182^{\circ}\text{C}$ ,在 $250^{\circ}\text{C}$ 左右时,分解率几乎为100%。但它与蒙脱土以离子键结合以后在 $250^{\circ}\text{C}$ 并不完全开始分解(残余重量为95%),甚至在 $600^{\circ}\text{C}$ 分解率也不高(残余重量为77%)。可见处理过的蒙脱土热稳定性仍然很高,与未处理土相差不大。另外X射线衍射图1(c)表明在 $300^{\circ}\text{C}$ 加热2h后,有机土的片层距离为 $1.4\text{nm}$ ,仍然比未处理土片层距离要大。

## 2 PI/clay 复合材料的制备及结构表征

### 2.1 PI/clay 复合材料的制备

二甲基乙酰胺(DMAC)是制备聚均苯四甲酰亚胺的溶剂。钠基蒙脱土因有太强的亲水性可均匀分散在水中,而不能分散在DMAC中,要使蒙脱土溶解在有机溶剂中则必须减少其亲水性,蒙脱土中多余的负电荷与有机阳离子结合形成有机土以后就由亲水性变为了亲油性,当选择合适的季铵盐作为插层剂时,有机蒙脱土就可以均匀分散在DMAC中,如图3所示<sup>[24]</sup>。这种分子水平的分散对于合成PI/clay复合材料非常重要。

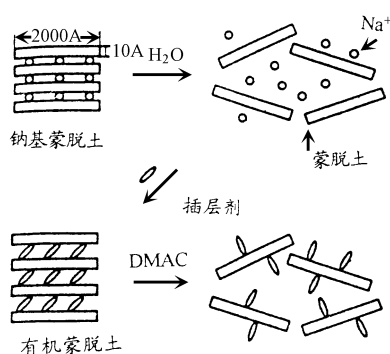


图3 蒙脱土扩散行为示意图

片层撑开得越大,这和Usuki等人<sup>[2]</sup>研究尼龙6/粘土复合材料所得结果一致。当粘土含量由10%(wt)减小到1%(wt)时,蒙脱土的衍射角 $2\theta$ 由 $6.3^{\circ}$ 减小到 $4.0^{\circ}$ ,相应层间距由 $1.4\text{nm}$ 增加到 $2.2\text{nm}$ ,这表明大分子已经插层到硅酸盐片层之间而形成聚合物/蒙脱土纳米复合材料,见图4。

用透射电镜(TEM)可进一步观察蒙脱土片层在聚酰亚胺基体中的分散形态,结果见图5。图中黑色暗条为分散在PI基体中的蒙脱土片层横断面。处理后蒙脱土片层大部分以 $100\sim 500\text{nm}$ 长的尺寸分散在PI基体中,并且其方向与聚酰亚胺薄膜脱水铸膜时的方向一致。但由于PI大分子链的插入使片层间距增加到 $1.6\sim 2.5\text{nm}$ ,这与X射线衍射法所得结果一致。由此可见复合材料中大部分是由聚合物-蒙脱土片层交替排列的插层型纳米复合材料组成,而不是由完全剥离的单个蒙脱土硅酸盐片层无规分散在PI基体中形成的剥离型复合材料组成。尽管复合材料中含有5%(wt)左右的

PI/clay复合材料的制备分为两步。第一步是聚酰胺酸预聚物的生成。首先在二甲基乙酰胺中均苯四甲酸酐和4,4'-二氨基二苯醚聚合生成聚酰胺酸溶液,然后将此溶液与均匀分散于DMAC中的有机蒙脱土混合并剧烈搅拌,移去溶剂,制得聚酰胺酸/蒙脱土复合材料。第二步是采用流延法在玻璃板上成型,移去溶剂后升温至 $300^{\circ}\text{C}$ 以上使聚酰胺酸薄膜脱水环化,冷却后脱膜剥离即得聚酰亚胺/蒙脱土复合材料。

### 2.2 复合材料结构表征

由X射线衍射法测定复合材料中蒙脱土含量与粘土层间距的关系可知,处理过的有机土比未处理土层间距明显增大,且有机土含量越少时硅酸盐

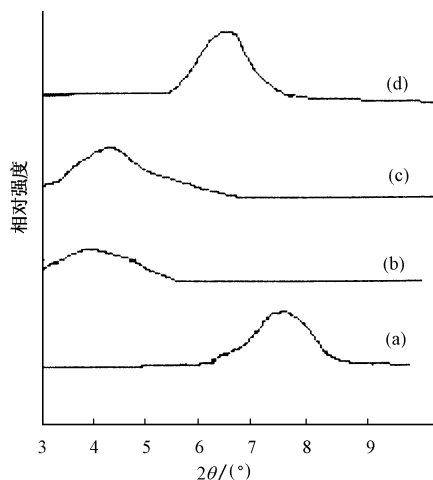


图4 复合材料X射线衍射图

(a)未处理土;(b),(c),(d)有机土含量分别为1%,3%,10%(wt)

蒙脱土,但材料的透明性仍然与纯聚酰亚胺一样。实验证明在 660nm 波长光的检测时,它的透光率为 99.78%,与纯聚酰亚胺相当。这是因为有机土在 PI 基体中以分子水平分散,尺寸小于可见光波长。

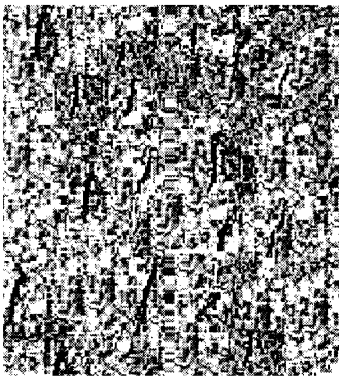


图 5 复合材料 TEM 形貌(×20,000)

3 PI/clay 复合材料的性能研究<sup>[23,25~28]</sup>

3.1 力学性能

表 1 是 PI/clay 复合材料力学性能(拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率)与蒙脱土含量的关系。由此可见在粘土含量很少的情况下材料的强度和模量均显著提高。这是因为粘土片层以纳米水平均匀分散在 PI 基体中,大大提高了两相间的接触面积,并且两相间以离子键相结合,形成了强的相互作用。但当有机土含量超过 3%(wt)时,拉伸强度和拉伸模量反而下降,这表明粘土含量在 3%(wt)时为最佳选择。

表 1 复合材料性质与粘土含量关系

| 性能        | PI   | PCM-1 | PCM-3 | PCM-5 |
|-----------|------|-------|-------|-------|
| 拉伸强度/Mpa  | 82.8 | 90.6  | 102.5 | 75.5  |
| 拉伸模量/Gpa  | 1.65 | 1.81  | 2.21  | 2.20  |
| 断裂伸长率 E/% | 8.7  | 9.0   | 9.5   |       |
| 吸湿率/%     | 1.08 | 0.48  | 0.60  | 0.61  |

PCM-1,PCM-3,PCM-5 粘土含量分别为:1%;3%;5%(wt)。

3.2 阻隔性能

粘土本身对气体具有阻隔作用,因此当它以层状结构分散于聚酰亚胺基体中形成复合材料时,相比于纯聚酰亚胺会有更好的阻隔性能。由图 6 可见,有机土含量在 2%(wt)时就足以使氧气透过率降低 50%以上。当用不同粘土来制备时,随着粘土含量的上升和粘土片层长度的增加,气体透过率进一步下降。用水蒸气和氨气来做实验时,也会得到同样结果。这是因为在复合材料中存在着分散的,与聚合物基体粘结良好的,大的长厚比的粘土层。这些层与材料表面取向平行且不能透过水分子和单体分子,这就迫使溶质要通过围绕硅酸盐粒子的弯曲路径才能通过薄膜,提高了扩散的有机通道长度,因此,扩散阻力上升,透过率下降。

3.3 吸湿性能

如果聚合物被应用于电器包装业,则必须要求有低的吸水性。众所周知,聚合物基团因含有多个极性基团而易于吸水,而粘土层的加入可增加水分子的扩散路径,因此分散有粘土的聚酰亚胺复合材料将有更低的吸湿性能。如表 1 所示,所有复合材料都比纯聚酰亚胺有更低的吸水性。

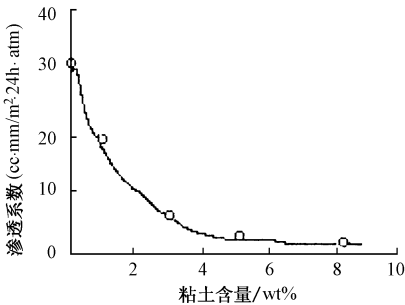


图 6 复合材料氧气渗透性与粘土含量关系

### 3.4 热膨胀性能

聚合物因相对于硅和金属有较高的热膨胀系数,使其不能适应于微电子工业的要求,而且在铸膜过程中也会因聚合物与基体的热膨胀系数不同而不可避免的产生残余热应力,导致所得的膜易碎或使半导体性能下降。因此降低聚合物的热膨胀系数是当前研究的一个重要课题。因蒙脱土是由层状硅酸盐片层构成,其热膨胀系数要比聚酰亚胺低的多。因此掺杂了粘土的聚酰亚胺复合材料相比纯PI会有更低的热膨胀系数。图7是聚酰亚胺复合材料在不同温度时的热膨胀系数与粘土含量的关系。可见随材料中粘土含量的增加,热膨胀系数明显下降,其下降程度依赖于粘土在PI基体中的分散和聚酰亚胺与蒙脱土的插层程度。即使在较高的温度295℃时,仅含5%(wt)蒙脱土的复合材料的热膨胀系数就下降了近50%,热稳定性明显提高。

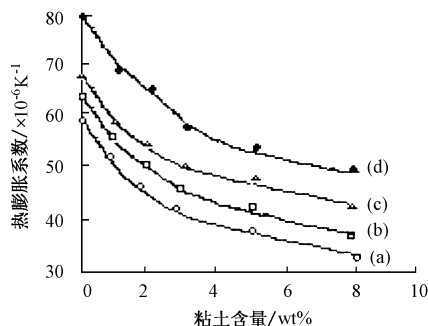


图7 复合材料热膨胀系数与粘土含量关系  
(a)150℃;(b)200℃;(c)250℃;(d)295℃。

### 3.5 介电性能

除了有低的吸水性和热膨胀性能,低的介电性是聚合物适应新一代电子器件的一个重要要求。有作者<sup>[23]</sup>测试了不同频率下( $10^2$  Hz、 $10^3$  Hz、 $10^4$  Hz)复合材料的介电性能并与纯聚酰亚胺作了比较,发现复合材料相比于纯聚酰亚胺有更低的介电常数和较高的介电损耗,并且在较宽频率范围内,介电常数比较稳定。

复合材料介电性的降低可解释为粘土片层方向自由度的减小和PI基体中主链伸缩性的下降。前者归因于PI链插层于硅酸盐片层的内部空间,导致了内部摩擦力和旋转单元数量的增加。后者是因为平行于聚酰亚胺基体方向的硅酸盐片层阻碍了长的聚酰亚胺分子链的伸缩,使其自由活动能力下降。介电性降低的程度依赖于粘土在PI基体中的分散程度。介电损耗的大小可通过化学或物理方法来控制,前者包括聚合物的合成与设计,后者主要源于分子链的塑性,分子量和结构的影响。实验证明在3~20KHz和低场65Hz范围内界面极化作用是最主要的极化<sup>[29]</sup>。降低分子链的不纯性和结构上的多相性对于减少界面极化,保持低的介电性非常重要。在聚酰亚胺/蒙脱土复合材料中,由于粘土量的增加而导致了分子结构上的不纯性和多相性,因此产生高的介电损耗。

### 3.6 其它性能

为了改善以均苯四甲酸酐为原料合成的PI/clay复合材料不溶不熔因而加工困难的特点,Yang等以4,4'-二胺基-3,3'-二甲基二苯甲烷为原料与蒙脱土插层合成了有机可溶性PI/clay复合材料<sup>[30,31]</sup>,此复合材料除了具有上述更好的力学性能,热稳定性和更低的热膨胀系数以外,当蒙脱土在PI基体中均匀分散时(含量<5%(wt)),材料可溶解在强极性有机溶剂中,可溶性明显增强。

## 4 总结与展望

从前面所述可以看到,聚酰亚胺/蒙脱土纳米复合材料相比于纯聚酰亚胺有更优异的力学性能、热稳定性和气体阻隔性。且无机材料含量少(通常约为5%(wt))性能就能显著提高,重量要比传统材料轻的多(一般玻纤增强材料含玻纤30%(wt)左右),密度小,成本也会有所下降。这是因为蒙脱土在聚酰亚胺基体中的分散达到了纳米水平,形成了二维稳定性。且由于纳米粒子尺寸小于可见光波长,材料具有高的光泽性和良好的透明度。因粘土含量低,该混合物仍具有相当好的流动性,在加工方面并不需要特殊的工艺,可采用传统的加工技术,用作增强塑料、增强薄膜、模压制品

等。复合材料更低的吸水性、热膨胀性和介电性使其能应用于特殊条件下工作的精密零件和适应微电子工业的各种要求以及飞机的内部材料等。因此聚酰亚胺与蒙脱土的插层聚合为制备性能优异的有机-无机纳米复合材料提供了巨大的发展空间,是迄今高技术发展中不可缺少的新型材料。

目前对于降酰亚胺/蒙脱土纳米复合材料的研究主要集中在合成与性能的评估上,为了更好地了解聚酰亚胺/蒙脱土纳米复合材料,优化材料的性能,发展预测聚合物-层状硅酸盐体系的实际应用,还必须解决以下几个问题:(1)聚合物和硅酸盐界面的键类型如何影响纳米材料的性能,以及如何提高蒙脱土与聚合物之间的相容性;(2)为什么一定的聚合物-硅酸盐体系有的适宜形成插层型纳米复合材料,有的则形成剥离型纳米复合材料,其形成机理与条件有何不同;(3)特别是纳米复合材料的热力学和动力学及复合机理都还期待进一步研究。

## 参考文献:

- [1] Sun W L, Wang T J, Liu Q W. Physical & Chemical Properties of Clay, China Geology Publishing House, 1992, 58.
- [2] Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, et al. J Matter Res, 1993, 8; 1179.
- [3] Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, et al. Polym Preprint, 1987, 28; 447.
- [4] Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, et al. Polym Preprint, 1990, 31; 651.
- [5] Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1993, 31; 1175.
- [6] 赵竹第, 李强, 欧玉春, 等. 高分子学报, 1997, 5; 519.
- [7] Usuki A, Koiwai A, Kojima Y, et al. J Appl Polym Sci, 1995, 55; 119.
- [8] Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, et al. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1995, 33; 1039.
- [9] Noh M W, Lee D C. Polym Bull, 1999, 42; 619.
- [10] 陈光明, 马永梅, 漆宗能. 高分子学报, 2000, 5; 599.
- [11] 刘晓辉, 范家起, 李强, 等. 高分子学报, 2000, 5; 563.
- [12] Lan T, Kavirata P D, Pinnavaia T J. Chem Matter, 1995, 7; 2144.
- [13] 吕建坤, 柯毓才, 漆宗能. 高分子学报, 2000, 1; 85.
- [14] Chen T K, Tien Y I, Wei K H. Polym, 2000, 41; 1345.
- [15] Chen T K, Tien Y I, Wei K H. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37; 2225.
- [16] 王胜杰, 李强, 漆宗能. 高分子学报, 1998, 2; 149.
- [17] Gu A J, Liang G Z, Lan L W. J Appl Polym Sci, 1996, 62; 799.
- [18] Ishida H, Huang, M T, J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1994, 32; 2271.
- [19] Muellerleile J T, Risch B G, Rodriguez D E, et al. Polym, 1993, 34; 789.
- [20] Hasegawa M, Okuda K, Horimoto M, et al. Macromolecules, 1997, 30; 5745.
- [21] Sysel P, Pulec R, Maryska M. Polym J, 1997, 29; 607.
- [22] Auadhi C V, Chujo Y. Appl Organomet Chem, 1997, 11; 153.
- [23] Gu A J, Kuo S W, Chang F C. J Appl Polym Sci, 2001, 79; 1902.
- [24] Yano K, Usuki A, Okada A. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1993, 31; 2493.
- [25] Yano K, Usuki A, Okada A. Polym Preprint, 1991, 32; 65.
- [26] Yano K, Usuki A, Okada A. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1997, 35; 2289.
- [27] Tyan H L, Wei K H, Hsieh T E. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2000, 38; 2873.
- [28] Gu A J, Chang F C. J Appl Polym Sci, 2001, 79; 289.
- [29] Helmy A K, Santamaria R M, Garcia N J. Colloid Surfaces, 1988/1989, 34; 13.
- [30] Yang Y, Zhu Z K, Yin J, Wang X Y, Qi Z N. Poly, 1999, 40; 4407.
- [31] Zhu Z K, Yang Y, Yin J, et al. J Appl Polym Sci, 1999, 73; 2063.

## Advance in Polyimide/Montmorillonite Nanocomposites

LI Gui-ying<sup>1</sup>, ZHANG Qi-zhen<sup>1</sup>, WANG Da-qing<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry & Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China;

2. Analysis and Test Centre, Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

**Abstract:** Polyimide/montmorillonite nanocomposites are prepared by intercalate polymerization. Thanks to the nanoscale dispersion of clay in polyimide matrix and the strong chemical interaction between them, the hybrids show unique physical and fine properties. The characteristics of nanoscale structure, mechanical properties, dielectric constant, coefficient of thermal expansion and gases permeability are discussed.

**Key words:** Polyimide; Montmorillonite; Nanocomposites; Clay

(上接第 58 页)

参考文献:

- [1] 林 颢. 实用傅立叶变换红外光谱学. 北京: 中国环境科学出版社, 1991. 484.
- [2] 薛奇. 高分子结构研究中的光谱方法. 北京: 高等教育出版社, 1995. 101.
- [3] Claybourn M, Colombel P, Chalmers J. Appl Spectrosc, 1991, 45(2): 279.
- [4] Pacansky J, England C, Waltman R J. J Polym Sci, Polym Phys, 1987, 25(4): 901.
- [5] Voytitzis G A, Andrikopoulos K S, Papatheodorou G N. Macromolecules, 2000, 33(15): 5613.
- [6] Guèvemont J, Ajji A, Cole K C, Dumoulin M M. Polymer, 1995, 36(17): 3385.
- [7] Kaito A, Nakayama K. Macromolecules, 1992, 25(19): 4882.
- [8] Kaito A, Kyotani M, Nakayama K. J Polym Sci, Polym. Phys., 1993, 31: 1099.
- [9] Bensaad S, Jasse B, Noel C. Polymer, 1999, 40: 7295.
- [10] 吴人洁. 现代分析技术. 上海: 上海科学技术出版社, 1987. 139, 199.
- [11] Jawhari T, Quintanilla L, Pastor J M. J Appl Polym Sci, 1994, 51: 463.
- [12] Brack H P, Risen W M Jr. Polym Prepr, 1991, 32(3): 653.

## Specular Reflection Infrared Spectroscopy in Applications of Polymer Analysis

FU Jin-dong, WEI Ya-bing, SHI Shu-zhe

(Modern Analytical Center, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** The fundamental principles of specular reflection FTIR and its applications in the analysis of polymer structures are introduced in this paper. The specular reflection FTIR plays an important part in the characterization of polymer surface as a valuable analysis tool which can overcome the limitations of traditional transmission infrared spectroscopy.

**Key words:** FTIR; Specular reflection; Polymer; Surface analysis