

塑料的光学显微术——样品的制备技术

董炎明

(厦门大学化学系 361005)

摘要 本文叙述了用于光学显微研究的塑料样品的多种制备方法,包括热压制膜、溶液浇铸制膜、切片、打磨、复型、崩裂和取向膜,并介绍了一些实用的制样技巧。

关键词 塑料测试 光学显微术 制样

0 前言

塑料结构和性能的研究测试方法很多,但所使用仪器中最简单的要数光学显微镜,它价格低廉,照片解释比较容易,因而应用相当广泛。光学显微镜的极限分辨率约为 $0.2\mu\text{m}$,相当于最高放大倍数 $1000\sim 1500$ 倍。塑料结构研究的许多内容在其测试的尺寸范围内,如:塑料薄膜和制品中的结晶形态、取向,共混或共聚物中的区域结构,复合材料中的多相结构等。

塑料光学显微术的第一步,也是非常关键的一步是样品的制备。因为制样不好会丢失许多重要的结构信息,甚至造成假象而导致完全错误的解释。塑料的品种繁多,成品形状各异,具有很广的化学和物理性质。作为检测人员,需要掌握各种制样技术,可以说一项显微镜工作的成败往往不在于仪器操作技术本身,而在于样品的制备。

一般来说,选择制样方法时主要考虑以下三方面因素:(1)塑料的化学和物理性质,如硬度、韧性、软化温度、溶解性等;(2)塑料的结构,如结晶、多相、添加剂等;(3)塑料的形状,如粒料、薄膜、模塑物等。

国外已有一些文献介绍了各种制样方法^[1,2]但国内尚未有专门的论著,一些制样方

法的介绍分散在诸多文献中。本文集中介绍多种光学显微制样技术,以及各方法的使用范围,优缺点、技巧等,以方便读者应用时选择和参考。

1 热压制膜

热塑性塑料的薄膜显微样品可用下法制得。把少许聚合物放在载玻片上,盖上一块盖玻片,整个置于热台上加热至聚合物可以流动。用事先预热的砝码或用镊子轻轻施压使熔体展开成膜,然后冷却样品至室温(见图1)。

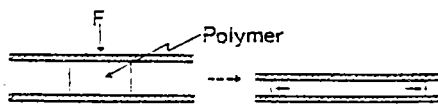


图1 热压制膜示意图

表1 常见聚合物可以热压成膜的参考温度

聚合物	温度(°C)	聚合物	温度(°C)
聚苯乙烯	130	聚对苯二甲酸丁二酯	250
低密度聚乙烯	150	尼龙6	250
ABS	160	聚甲基丙烯酸甲酯	260
SBS	160	聚碳酸酯	260
HDPE、LLDPE	170	聚4-甲基戊烯-1	275
聚氯乙烯	190	尼龙66	280
聚甲醛	190	聚对苯二甲酸乙二酯	290
聚丙烯、乙丙共聚物	200	聚醚砜	350
尼龙11	220	聚四氟乙烯	360

表1列出的仅是参考温度。实际上工业品中常含有各种杂质而使熔点降低,另外,分子量对热压温度的影响也很大,所以应高于聚合物实测的熔点或软化温度 30°C 以上制样。

热压法的优点是可以改变不同的热处理条件(如熔融温度、时间、冷却介质)以观察结晶结构的变化,还可以在熔化时测定颜料或其它不熔添加物的性质、颗粒尺寸及分布等。此法快速简便,但有以下缺点:(1)由于降解会产生一些非代表性结构,尤其在边缘与空气接触的地方;(2)薄膜中的结晶结构与实际制品在同样温度的加工条件得到的结构可能不一样,主要由于薄膜的表面成核和熔体取向保留下来的结构。

热压制得的膜往往比较厚,一般为 $80\sim 100\mu\text{m}$,厚度大会产生结构重叠,更适宜观察的厚度为 $20\sim 40\mu\text{m}$,可采用以下方法获得较薄的膜。(1)减少聚合物量到只有针头那么大小,或适当提高温度(但要注意降解);(2)在聚合物熔化后将整个样品翻转,让盖玻片朝下而压力加在较厚的载玻片上,这样可施加较大压力而不压破盖玻片。加压工具可以自制,先将玻棒一端熔化,然后在一个低热导的平面上压成“大钉子”形状,用它的大平面加压就不易把玻片压碎;(3)利用样品中的气泡。通常在稍高的温度下,气泡会长大,气泡内泡壁要比聚合物膜薄得多,可得利用此局部区域来观察(见图2)。

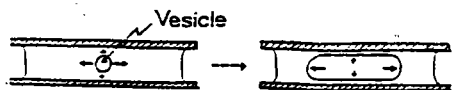


图2 利用气泡产生较薄的薄膜示意图

获得不同热处理条件除了改变热台温度外,还可以控制冷却速率。如将熔融的样品快速转移到介质中(称为淬火)可冷得较快。冷却速率按以下介质顺序从小到大:空气、金属块上、水、冰水、甲醇/冰、干冰及液氮。要注意将样品直接转移到干冰或液氮中时,试样周

围立即产生气体隔热层而难以进一步降温。有效的办法是转移到预先在干冰或液氮中浸过的金属块上。

玻片在介质中由于受冷收缩常会炸裂而得不到完整的试样,可用硅片代替玻璃片。有时除了显微观察外,样品还要进行红外等测定,希望将薄膜从玻片上剥下,这通常是有困难的,这时可以用岩盐(NaCl 晶体)或铝箔代替玻片,再用水溶解岩盐,用酸或碱溶解铝箔而得到完整的薄膜。玻片等基质的表面必须仔细清洗以排除灰尘、玻璃毛等的干扰。另外要注意基质的表面性质可能会影响聚合物膜的结构。

另一种无基质的塑料膜的制备方法是熔融浇铸。将少许聚合物放入已加热到预定温度的高沸点高密度的液体(如 H_3PO_4)上,聚合物熔化成一薄层浮于液面,冷却后倒入水中即得(见图3)。

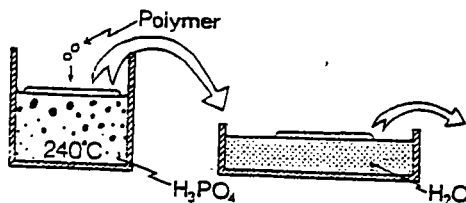


图3 熔融浇铸制膜的示意图

2 溶液浇铸制膜

用适当的溶剂将塑料溶解,将干净的玻片插入到溶液内后迅速取出,或滴数滴溶液于玻片上,干燥后即得薄膜。干燥方法可以是空气中自然干燥,干燥器中利用干燥剂或真空干燥,为了减少表面张力效应产生的内应力而导致形变和结构变化,应先放在有溶剂蒸汽气氛的密闭容器中缓慢均匀地干燥,最后再置于真空中彻底除去剩余溶剂(见图4)。

膜厚度由溶液浓度控制,有一种巧妙的方法可以同时得到不同厚度的膜,即干燥时将玻片倾斜放置,由于重力作用,上部的膜较厚而下部较薄。膜一般用刀片剥下或用钉子

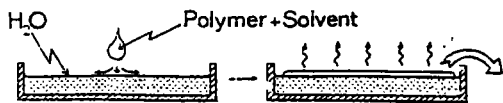


图4 溶液浇铸制膜的示意图

绕玻璃片四周划痕即可取下。如果不易剥离,可考虑用其它基质如新劈开的云母,聚四氟乙烯器皿,或如前所述的岩盐、铝箔等。此法的优点是结构均匀,膜厚易于控制;缺点是费时间,对某些聚合物不易找到适当的溶剂。

3 切片

切片首先要选用适当的切片机。如对韧的塑料或大面积切片应使用滑板型切片机,对较易切的塑料用旋转型切片机即可。通常使用钢刀,刀刃有碳化钨更好。切片虽是个简单的机械操作,但由于塑料性质的多样性,只有充分了解以下四方面问题才能得到高质量切片。

3.1 切片方法

各种聚合物的硬度和韧性相差很大,因而必须采用不同的切片方法。图5^[1]将某些常见聚合物根据机械性质划成三个区。中间区的硬度和韧性适中,在室温下易于切片;左下方的聚合物由于太易于形变而需低温切片;右上方的聚合物质地坚硬难以切片,只能升温切片或象金属那样研磨加工。

理想的无定形聚合物最佳的切片温度是正好在玻璃化温度以下一点,但结晶、交联、添加剂会改变切片温度,PE 是受结晶度影响的典型例子。LDPE 很难在室温下切片而不发生形变,切片会留有应力而报废,只有降温至 -120°C 附近才能进行;而 HDPE 由于结晶度高在室温下较硬亦能切片,实际上 HDPE 降温(-50°C)切片也比较有利。如果切片机没有冷冻装置时,用冰冷却切片机样品台是可行的办法。

颜料、稳定剂、润滑剂等一般不影响切片性能,但填料如 CaCO_3 、玻纤、 TiO_2 等会使塑

料变硬而有利于切片,相反增塑剂可使 PVC 的 T_g 从 80°C 降至室温以下而必须冷冻切片。

图5 中间区内的塑料可切成约 $10\mu\text{m}$ 厚的切片,如需要更薄的切片也需冷冻,而且如果允许切片面积减小到最大限度,则可能得到更薄的切片。

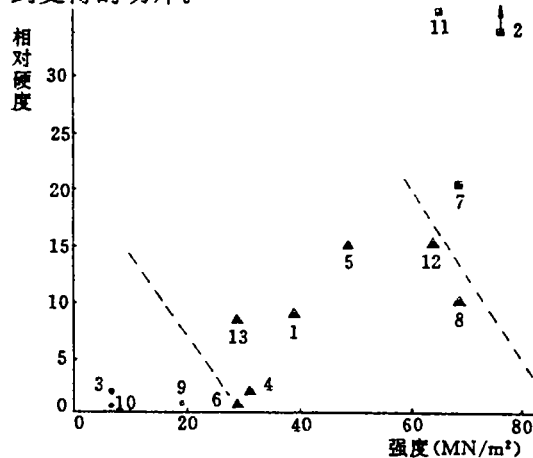


图5 某些聚合物的相对硬度和强度

- (▲)易切片 (●)需要冷冻切片的样品
(■)需要加热切片或其它技术制备的样品
- 1—聚苯乙烯; 2—聚酰亚胺;
3—低密度聚乙烯; 4—高密度聚乙烯;
5—硬聚氯乙烯; 6—软聚氯乙烯
7—聚甲基丙烯酸甲酯; 8—尼龙6
9—丁基橡胶; 10—腈基橡胶;
11—酚醛树脂; 12—聚缩醛;
13—聚丙烯

与冷冻切片相反,对于太硬或太韧的聚合物则适当提高温度利于切片,较便利的方法是用理发吹风机给样品加热。

3.2 样品的夹持

普通样品直接夹在切片机的夹具齿内,但很小或很薄的样品如粉末、颗粒、薄膜和纤维状样品就须用“包埋法”,即事先固化在环氧树脂或丙烯酸系树脂中再一起切片,须注意固化放热可能引起包埋物的结构变化。薄膜可以夹在两片约 3mm 厚的 PE 片材之间切片。开孔型泡沫塑料可以通过浸渍某种与聚合物无作用的液体介质而使切片得以进

行,用冰冷却样品有助于减少切片的损坏。

3.3 切片的质量

好的切片要求没有由于刀刃缺陷的刮痕(沿切片长度方向)和高低的波动(沿垂直方向);要求没有应力,有残余应力的切片会卷曲或发皱。切片缺陷主要是由于钝刀片引起的,因而提高切片质量的最好办法是仔细打磨刀片。建议刀具先经过砂轮粗磨,再用0.25 μm 的膏状金刚砂研磨剂在平板玻璃上打磨至无缺陷,刀刃的平整性可以在显微镜下观察。另一种方法是减少切片厚度,可以减少由于分子取向梯度引起的切片卷曲。

如果切片已经翘曲,使应力松弛的补救办法是热处理或化学处理。如使切片浮在热的甘油表面,或用沾有溶剂的小刷子刷切片表面,但这些处理均可能引起结构变化,应小心操作。

3.4 切片的安装

切片需安装在玻片之间才能观察,切片表面不平会导致光的反射和散射,用浸液可以减少这种作用。选择浸液的主要原则一是对聚合物不能有溶胀溶解或其它作用,二是折射率 n 必须尽可能与聚合物匹配,当样品是各向异性时与聚合物 n 的平均值匹配。

表2 普通聚合物的抗化学性

(1=能抵抗,5=不能抵抗)

聚合物	溶剂		稀		浓		脂		肪		醇		醚		酯		酮		胺		芳 族 化 合 物	氧 化 剂
	稀	浓	酸	碱	酸	碱	烃	醇	醚	酯	酮	胺	芳 族 化 合 物	氧 化 剂								
低密度聚乙烯	1	1	1	1	1	4	3	5	3	3	—	5	5									
高密度聚乙烯	1	1	1	1	3	1	3	1	1	—	2	5										
聚苯乙烯	1	2	2	1	4	1	4	5	5	1	4	3										
ABS	1	2	1	1	3	2	5	5	5	1	5	4										
聚氯乙烯	1	1	2	1	2	4	1	5	5	2	4	2										
聚四氟乙烯	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1										
聚甲基丙烯酸甲酯	2	4	1	1	2	3	2	5	4	1	4	3										
尼龙6	5	5	2	1	2	2	1	1	1	1	1	2	5									
尼龙66	5	5	2	1	2	2	1	1	1	1	1	2	5									
聚砒	1	1	1	1	2	1	—	—	5	—	5	1										
酚醛树脂	3	5	3	5	—	2	2	2	2	—	2	—										

续表2

聚合物	溶剂		稀		浓		脂		肪		醇		醚		酯		酮		胺		芳 族 化 合 物	氧 化 剂
	稀	浓	酸	碱	酸	碱	烃	醇	醚	酯	酮	胺	芳 族 化 合 物	氧 化 剂								
脲醛树脂	4	5	3	5	—	2	1	2	2	—	2	—										
三聚氰胺甲醛树脂	3	5	2	5	—	1	2	2	2	—	2	—										
环氧树脂	2	4	2	2	—	1	1	4	2	2	4	5										
醋酸纤维素	1	5	3	5	1	3	1	5	5	4	2	5										
聚丙烯	1	2	1	1	2	1	3	2	2	1	4	5										
聚4-甲基戊烯-1	1	1	1	1	5	2	5	4	3	—	4	4										
EVA	1	3	1	1	4	2	4	4	5	2	—	4										
聚甲醛	2	5	1	1	1	1	1	2	1	—	2	4										

表3 普通聚合物的折射率

(* 为平均值,实际值取决于结晶度)

聚合物	n_D^{20}
聚四氟乙烯	1.35~1.38*
氟四六	1.34
聚偏二氯乙烯	1.42
聚氯乙烯	1.46
聚丙烯酸乙酯	1.468
聚乙酸乙烯酯	1.47~1.55(根据醋酸酯含量)
聚丙烯酸甲酯	1.48
聚4-甲基戊烯-1	1.47*
聚甲醛	1.47~1.48*
聚甲基丙烯酸甲酯	1.49(5)
聚丙烯	1.49~1.50
低密度聚乙烯	1.51*
高密度聚乙烯	1.53*
尼龙6	1.53*
尼龙66	1.53*
尼龙11	1.52*
醋酸纤维素	1.50
聚氯乙烯	1.54
环氧树脂	1.57~1.61(取决于组成)
聚苯乙烯	1.59
PET(薄膜)	1.60~1.63
PET(无定形)	1.58
聚砒	1.65
聚芳砒	1.67
聚酰亚胺	1.70
聚碳酸酯	1.58

表4 用于普通聚合物的某些浸液

聚合物	浸液	浸液的 n_D^{20}
聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯	对苯二甲酸二甲酯	1.51
聚氯乙烯	50/50(V/V)丁香子油/茴香子油	1.55*
尼龙 (6,66,610)	丁香子油	1.54
聚四氟乙烯	丙酮	1.36
	1.30	全氟煤油
聚对苯二甲酸乙二酯	山扁豆油	1.61*
聚甲基丙烯酸甲酯	对苯二甲酸二丁酯	1.49*
聚4-甲基戊烯-1	橄榄油或甘油	1.47
聚苯乙烯	山扁豆油	1.61*
聚碳酸酯	苯胺	1.58
聚醚砜、聚芳砜	α -溴萘	1.66
聚甲醛	橄榄油	1.47

* 经短期浸渍,有受溶剂影响的迹象,特别是分子量较小时

从表2可见有些塑料(如PS)对溶剂是特别敏感的。即使是中等程度的抗化学性的塑料,当分子量较低时长期安放溶剂的影响也是很严重的,当然短期(如几天)放置问题不大。表3列出了一些塑料的折射率,表4则是用于安装这些塑料的典型浸液,也可以采用混合溶剂体系,常用的体系有甘油和水,甘油、碘化汞钾和水, α -溴萘和液体石蜡等。两个相溶液体的混合物的 n 值可用下式近似计算: $(V_1 + V_2)n = V_1n_1 + V_2n_2$ 式中 V_1 和 V_2 是两种液体的体积。

4 打磨

大多数热固性塑料和高填充的热塑性塑

料都不能用前述的方法制样,必须采用金属学和矿物学中经典的制样方法即打磨,对于较硬的聚合物用金刚砂打磨,软的可用 Al_2O_3 或 Fe_2O_3 (制成砂轮或砂布)打磨。首先将一个面打磨出来,然后用502胶将这个面粘到载玻片上,再打磨另一面,如果遇到样品有空洞,必须先用环氧树脂填上。如复合材料含有软的组份,最好冷冻后打磨以免软的部分变形。成功的打磨技术可以得到 $15\mu m$ 甚至更薄的样片。有以下几点须注意:(1)打磨速度切忌过快,否则过热会改变结构;(2)润滑剂避免用油,油常对塑料有侵蚀,最好用加一点洗涤剂的水;(3)较小的样品打磨时边缘会很快变圆滑使平整性不好,这时可用包埋法或用金属框固定样品再连同金属框一起打磨来避免。

5 复型

塑料的表面研究可以直接用反射式显微镜,一般无需特殊的制样。但高分子的反射光是非常弱的,根据反射率与折射率的关系式:

$$R = 100 \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2$$

既使对折射率很大的聚四氟乙烯和聚醚砜,算出的反射率 R 也只有 2.2% 和 6.7%。这么低的反射率给出的图象亮度很低,所以样品还必须喷镀金属膜以增加反射率。

如果制备“复型”,就可以在透射式显微镜下观察,“复型”是用某种成型材料将塑料的表面结构复制下来的表面“地理”复制品。用做复型的材料有甲基纤维素或明胶的水溶液,或PS的苯溶液。浓度一般为 1~5%W/V,在水溶液中可加少量洗涤剂以浸润聚合物表面,用此溶液在聚合物表面轻轻刷上一薄层,令溶液挥发后留下一层薄膜即为复型,用镊子揭下这层膜。如剥离有困难,可事先在附近贴上一段透明胶纸,溶剂干后用这段胶纸可帮助揭膜。复型有三个优点:(1)原始表面没有损坏,如果必要的话可继续检查其变

化;(2)复型的材料是固定的,浸液选择很方便;(3)复型一般很薄,透明性好。缺点是复型的反差很小,为增加反差,可用金属喷射给予“投影”,在真空镀膜机上用铝在 14° 上进行投影是合适的,给出“影子”和结构高度的比约为4,从而可以间接计算结构的第三维高度。商品薄膜不必制复型,可直接投影后观察。

6 崩裂

聚合物结构中总有力学薄弱点,它们常位于两种微观结构单元的交接处,未处理前在显微镜下看不见,振荡处理后崩裂发生在这些薄弱环节,从而突出了微观结构单元的细节,如对复合材料能观察到两相界面的粘接情况,对液晶高分子能观察到微纤等。做法是将较薄的样品放在超声波浴中,用超声波振荡样品 $10\sim 60\text{min}$ 。超声波浴的介质选择是重要的,主要考虑因素是大的表面张力、较高的沸点和与聚合物无相互作用。常选择水或水-乙醇混合溶剂。注意此法观察到的微结构位置已经移动,难以确定它们在原样品的位置。

7 取向膜

吹塑、挤出、注塑等成型物中高分子已有一定取向,通过切片等方法可以进行研究。这里的取向膜指的是在制样过程中刻意使样品发生分子取向,以观察取向态结构。

熔融剪切取向是常用的方法。将样品在两片玻片间熔融压制成膜,固定下玻片,向一个方向推压上玻片从而对熔体进行剪切,然后迅速冷却冻结取向结构(图6),也有报导用旋转的方法得到特定的取向态结构。要注

意实际上即使不有意向一个方向剪切熔体,一般的热压制膜过程中熔体受迫向四周流动也产生剪切,此时剪切力从中心向外发散,所以也会存在某些取向结构。

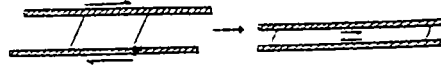


图6 熔融剪切制取向膜的示意图

也可将样品熔在单个载玻片上,然后用刀片剪切熔体成膜,再迅速冷却此薄膜(图7)。此法能获得更大的剪切力和剪切速率,但得到的单基质膜的自由表面较粗糙,而且该面接触空气更易降解,此时可考虑在 N_2 气氛下进行。

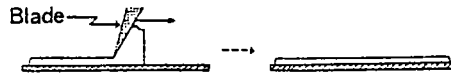


图7 用刀片剪切熔体制取向膜的示意图

有一种制拉伸薄膜的方法是将预先制好的热压或溶液浇铸膜置于已涂上润滑剂甘油或硅油的载玻片上,在室温下或高于室温的热台上,固定膜的一边,用刀片紧压住薄膜的另一端拉开到适当的距离,这样得到的取向膜较薄,但不知道准确的拉伸倍数。

参 考 文 献

- 1 Hemsley D. A., the Light Microscopy of Synthetic Polymers, Oxford University Press, Oxford, 1984
- 2 Sawyer L. C. and Grubb D. T., Polymer Microscopy, Chapman and Hall, London, 1987

(收稿日期 1994-12-07)