第 11 卷　第 3 期　　复 合 材 料 学 报　　Vol. 11　No. 3
1994 年　9 月　　ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　Sept.　1994

制样方法对增韧增强聚合物复合材料形态的影响

张淑芳
（中国兵器工业第五三研究所，济南 250033）

摘　要　本工作采用化学刻蚀法、元素面分布图法、冷冻断裂法、冷冻抛光法探讨了增韧增强高聚物的 SEM 样品制备方法对结构形态的影响。结果表明，只有合理的制样方法，才能获取材料真实的内部信息，为材料研究提供直观、可靠的科学依据。

关键词　SEM，EDS，样品制备，增韧增强高聚物

SEM 在增韧增强高聚物复合材料研究，特别是在两相界面结合强度以及纤维分布、粒径大小等质量控制中发挥了突出的作用，为材料研究和应用提供了直观的内部信息和可靠的理论依据。虽然 SEM 是研究高聚物复杂聚集结构和多相复合体系的主要手段，但是由于复合体系大都是以 C、H、O、N 等轻元素共存，其化学结构的相似性，一般 难以提供足够的反差，使许多细节不能直接观察到，必须采用适当的方法制备出能够满足 SEM 要求的样品。

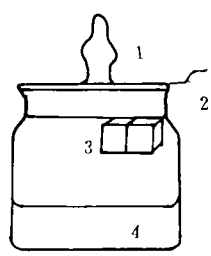
本文采用化学刻蚀法、元素面分布图法、冷冻断裂法、冷冻抛光法分别对尼龙/橡胶、聚砜/聚甲基丙烯酸甲酯(PSF/PMMA)、聚氯乙烯/聚氨酯(PVC/PU)高聚物共混材料以及尼龙/玻璃纤维(Nylon/GF)复合材料进行了分析观察，讨论了由于样品制备方法不同对材料的微观形态所引起的差异，取得了明显的效果。

1　实验部分

1.1　样品及制备方法

1.1.1　尼龙/橡胶(西德超韧尼龙)

在经过抛光的样品表面上切取约 1 cm^3 的样品，用不溶于甲酸的线绳系住，使样品抛光表面向下，悬挂于盛有适量浓度为 85% 甲酸溶液的称样瓶中，并用瓶盖将线绳压住，不要使样品表面与甲酸接触，借助于甲酸气体熏样品表面，见图 1。室温 24 h 后，用吸管吸入甲酸与水的混合液冲洗样品表面溶胀物。将刻蚀好的样品自然晾干，待有机物充分挥发后用导电胶粘于样品台上，表面喷金后供 SEM 观察使用。



1-称样瓶；2-不溶线绳；
3-样品；4-甲酸

图 1　样品刻蚀(熏)制备方法示意图

① 本文 1992 年 4 月 13 日收到；1993 年 8 月 6 日收到修改稿

1.1.2 溶液共混聚砜/聚甲基丙烯酸甲酯(PSF/PMMA 80/20)

将样品按重量百分比称量好后装入三角瓶中,用 PSF、PMMA 的共同溶剂溶解后,用玻璃棒充分搅拌均匀,滴于盖玻片上,流延成膜,晾干后喷金,供 SEM 观察使用。

1.1.3 溶液共混聚氯乙烯/聚氨酯(PVC/PU 20/80)

样品用 PVC、PU 的共同溶剂充分溶解,其它步骤同上。

1.1.4 机械共混聚氯乙烯/聚氨酯(PVC/PU)

将共混物压延成约 1mm 厚的薄片,取适当大小样品用手钳夹住,用液氮作抛光液,在国产金相试样抛光机上将样品抛至光滑发亮,无划痕即可。

将抛好的样品表面清洁后用导电胶粘于样品台上,表面喷金后供 SEM 观察使用。

1.1.5 尼龙 1010/玻璃纤维(Nylon/GF)

玻璃纤维与尼龙共混挤出后注射成 55×6×4mm 的标准试条。在试条适当位置锯取约 2mm 深的凹槽,然后用手钳夹住样品一起放入液氮中恒温 2～3min 时掰成两半(或迅速夹在小虎钳上敲断)取下断面,用导电胶粘于样品台上,表面喷金后供 SEM 观察使用。

1.2 测试仪器

英国 Cambridge 公司 S-200 型扫描电子显微镜(SEM)

英国 Link 公司 860-Ⅱ 系列 X 射线能谱仪(EDS)

英国 Cambridge 公司 E5200 型自动溅射镀膜仪

上海电机专用机械厂 P-2 型国产金相试样抛光机

1.3 EDS 测试条件

工作距离:25 mm	收谱时间:50～100 s
工作电压:20 kV	每秒计数:2000 cps 左右

2 结果与讨论

2.1 化学刻蚀法

化学刻蚀技术作为扫描电镜的一种制样方法[1,2]被广泛用于研究高聚物材料内部结构,是一种有效的方法之一。其原理如下:利用样品中的不同组分或不同相与刻蚀剂(溶剂、氧化剂)的不同作用,使样品经刻蚀剂作用后,有选择地除去其中某一相或某一组分,保留下其它相或组分,然后复型或喷金后直接观察。通过观察保留相来判断区分相与相之间的结构、分布及相互之间的关系。不同聚合物材料,可分别采用不同的刻蚀剂,某些对刻蚀剂较敏感的样品,除适当降低刻蚀剂的浓度外,还可采取溶剂气体熏蒸样品表面,这种方法对样品比较安全。

图 2(a)是浓度为 85%的甲酸溶液在室温下刻蚀(熏)24h 后的橡胶改性尼龙的形貌图。由于尼龙对甲酸的侵蚀非常敏感,迅速溶胀、溶解使尼龙中的橡胶颗粒随同尼龙溶胀物一同脱落,因此,为使这一反应过程适当缓和,采用甲酸气体熏样品表面,当表层尼龙溶胀后,用甲酸与水的混合溶液冲去溶胀物,暴露出橡胶颗粒,从图 2(a)可看出:橡胶以球形颗粒密集地分布于连续相中,颗粒暴露清晰,堆砌均匀,为材料共混效果的研究提供了直观的信息。

图 2(b)是在液氮中断裂的样品表面形貌。可以看出,橡胶颗粒被包裹在尼龙之中,断裂后橡胶颗 粒并没有全部暴露出来,与图 2(a)相比,很难观察到橡胶颗粒在尼龙中分布以及颗粒的大小。因此,就这两种方法而言,前者比后者更能清晰地显示材料内部结构。

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]果力变形而造成的不良后

3 结 论

[illegible]

[illegible]

[illegible]

参考文献

1 吴人洁. 现代分析技术在高聚物中的应用. 上海:上海科学技术出版社,1987:488
2 Sawyer L C, Grubb D T. Polymer Microscopy. London & New York, 1987:206
3 张淑芳. 利用X射线面分布图研究共混及掺混高聚物材料的相分布. 工程塑料应用,1992; 20(3): 51
4 张淑芳. 高聚物共混及掺混材料界面形态与力学性能的关系. 高分子材料科学与工程,1992; 8(6): 57

THE INFLUENCE OF SPECIMEN PREPARATION METHOD ON MORPHOLOGY OF TOUGHENING AND STRENGTHENING COMPOSITES

Zhang Shufang
(The 53rd Research Institute, Ordnance Industry of China, Jinan 250033)

Abstract It has been studied that the influence of the SEM specimen preparation methods, including chemical etching, element area profile, frozen fracture and frozen polishing, on morphology of toughening and strengthening composites. The results show that the authentic fracture morphology of the composites can be obtained by proper methods of specmen preparation, and it can provide the scientific basis for material research.

Key words SEM, EDS, morphology, composite