

实验六 相衬显微镜法观察聚合物共混物的结构形态

一、实验目的

1. 学习使用相衬显微镜观察共混物两相的结构形态。
2. 了解共混物试样的制备方法。

二、实验原理

(一) 简单介绍影响共混物性能的因素

橡胶增韧塑料的一般方法为机械共混法和乳液共混法，所使用的橡胶有天然橡胶、接枝橡胶和嵌段橡胶，从增韧效果来看，通常以嵌段橡胶为佳，其次为接枝橡胶，一般的橡胶往往由于橡胶相和塑料相两相之间的界面粘结能力弱而达不到增韧的目的，为了提高增韧效果可加入少量第三组份，这种第三组份称为助溶剂，增溶剂或增混剂(Compatibilizer)助溶剂一般为高分子的嵌段共聚物或接枝共聚物，它们必须对共混物中橡胶和塑料两组份都有很好的相容性，从而使分散相能均匀地分散于连续相中，并使两相界面有良好的粘合力，以利于提高增韧效果。例如：氯化聚乙烯(CPE)增韧 α -甲基苯乙烯-丙烯腈-苯乙烯(α -ASC)。共聚物缺口抗冲强度只提高0.5倍，当加入少量助溶剂后，缺口抗冲强度可提高13倍，见表1。这反映了 α -ASC与CPE相容性差，因此这两种大分子链段之间相互扩散困难，两相之间粘合力小，因而不能有效地在两相之间传递和分配负荷，所以CPE与 α -ASC机械共混不能获得满意的结果，只有在助溶剂加入共混体系后才能改善它们的相容性。

表1 CPE增韧 α -ASC树脂

项 目 编 号	22-1	24-1C	18-6C
α -ASC %	100	85	80
助溶剂A %	0	0	5
CPE %	0	15	15
缺口冲击强度 Kg·cm / cm ²	2.24	3.11	26.45

某些低分子化合物也可充当助溶剂。例如在聚苯乙烯-顺丁胶共混体系中，加入少量的

一氯醋酸十八烷基酯，体系的冲击强度可提高3~4倍^[1]。显然，低分子外加剂对共混体系的分散起着重要的作用，它不仅可调节分散相的粒度，而且也影响两相之间的粘结能力，但是，有关这方面的成功例子，报导极少。

相容性对共混物性能具有显著的影响。完全相容的两聚合物所组成的共混物，其性质介乎两聚合物的物质之间，在许多方面类似于具有相同组成的无规共聚物。例如混合物的玻璃化温度 $T_{g,m}$ ，取决于两组份的重量分数，如下式所示^[2]：

$$\frac{1}{T_{g,m}} = \frac{W_1}{T_{g,1}} + \frac{W_2}{T_{g,2}}$$

W_1 及 W_2 分别为聚合物“1”和“2”的重量分数；

$T_{g,1}$ 和 $T_{g,2}$ 分别为聚合物“1”和“2”的玻璃化温度。

这和无规共聚物的完全相同。当软性组份和塑料之间达到完全相容时，软性组份对塑料并不产生增韧效果，而仅仅起到增塑作用。

完全不相容的橡胶在塑料中并不能形成满足力学性能指标和流变性能指标的良好分散，更不可能在两相之间的界面上产生牢固的粘合。

理想的情况是要求共混物中橡胶与塑料既不是完全相容，也不是完全不相容。要求橡胶粒子以适合的细度均匀地分散在塑料的连续相中，同时要求分散的橡胶相和连续的塑料相之间的两相界面有良好的粘合。只有满足上述基本条件下，橡胶增韧塑料才能获得显著效果。

当满足上述基本条件后，在共混物中橡胶的含量，胶粒的尺寸与形态等对共混物性能也有显著的影响。一般说来随着橡胶含量增加，材料抗冲强度提高，而其它力学性能如模量，抗张强度，抗弯强度，硬度等下降，加工性能变差。所以橡胶含量必须适当控制，但在一事实上的橡胶含量下，当橡胶粒子包裹塑料的量较多时，橡胶相的体积增大，粒子数也会相应增加，这对提高材料的抗冲强度有利。

上述简要地介绍了橡胶增韧塑料的基本因素，但是，有效地控制增韧过程，以利于获得满意的增韧效果，有赖于好的分析技术。借助于现代技术能够鉴定由相分离，接技和交联等形成的复杂结构。采用适当的分析技术对研究结构与性质的关系，改进和发展共混物具有重大意义。

当橡胶粒子大到足以用光学显微镜观察时，那末光学显微法是研究共混体系聚集态最简便的方法。相衬显微镜(Phase Contrast microscope)或干涉显微镜将共混体系中各组份折光指数上的些小差别转变为光密度上的差异，从而可区分共混体系不均相，或非均相，若是两相，还能观察到分散相的形态，尺寸和分布情况。

(二) 相衬显微镜工作原理

本实验使两X SX-2型相衬生物显微镜，它由精密机械和光学系统构成。并可分为如下二个系统。

1. 成像系统

由两只同倍率目镜，左、右棱镜，转像棱镜，物镜组成。物镜将被检验标本作第一次放大，然后二只同倍率的目镜再将前一次放大的像作为第二次放大，即为观察标本之物像。棱镜是专为改变光程用的，光束透过显微镜物镜后，经双目镜成像在目镜焦平面上，棱镜使通过的光束偏转 30° 角(相对垂直于线方向)使其射到胶合镜(由两只直角棱镜胶合而成)上，该胶合棱镜的两交界面镀有半透反射膜，当光束经过镀有半透反射膜棱镜表面时，约有50%的光线透过右棱镜射到右目镜中，另外50%光线折射经过左棱镜射到左目镜中去。

本相衬显微镜可用来观察物体中各组成的折射率的微小差别。其放大倍数从 $50\times\sim 1600\times$ 之间共 9 种放大倍率。可观察与摄影同时进行。

2. 照明系统

分为自然光和人工光照二种。在一般观察中，可用自然光照明，由反射镜(平凹反射镜)，反射外光线，经可变光栏导入聚光镜中，外来光线经聚光镜会聚成光束透射到被检标本上，便于观察，可变光栏是改变光栏孔径用的，可适当调节照明亮度，以便使用不同数值孔径的物镜，观察时获得清晰的物象。当用相衬及摄影时用人工照明，由集光镜和钨卤替代反射镜，同时可以通过平推钮适当改变光照强度，以适应观察需要。

当用相衬辅助目镜观察时，应用时看到环形光阑和相环的影像，并可调节相衬装置有关部分使之套合。

三、实验仪器设备

- (1)X SX-2型相衬显微镜一台
- (2)普通切片机一台(公用)
- (3)200×100×20mm 带盖小合一只
- (4)吸耳球一个
- (5)载玻片 10 块
- (6)脱脂棉小许
- (7)毛笔一支、擦镜纸 5 张
- (8)ABS 共混物一小块

(9)装有二氯乙烷的滴瓶一只

(10)不锈钢镊子一只

仪器规格:

1. 机械筒长: $160\pm 1\text{mm}$ 。

2. 物镜:

序号	型式	放大倍数	数值孔径	系 统	工作距离
1	相衬平场 消色差	XC gPCIOX	0.25	干	2.8
2		XC gPC40X	0.65		0.15
3		XC gPCI00X	1.25	油	0.1

3. 目镜:

序号	型 式	放大倍数	视场直径
1		5×	Ø20
2		10×	Ø16
3		16×	Ø11

4. 双目生物显微镜总的放大倍数 1600X

即目镜放大倍数乘双目镜放大倍数(放大倍数 1 X)乘物镜放大倍数

物 镜 总放大倍数 目 镜	PC10×	PC40×	PC100×
	(5X)×(1X)	50×	200×
(10X)×(1X)	100×	400×	1000×
(16X)×(1X)	160×	640×	1600×

5. a. 聚光镜为二透镜阿贝式 $NA=1.2$ ，并带有可变光栏。

b. 相衬聚光镜 $A=0.9$

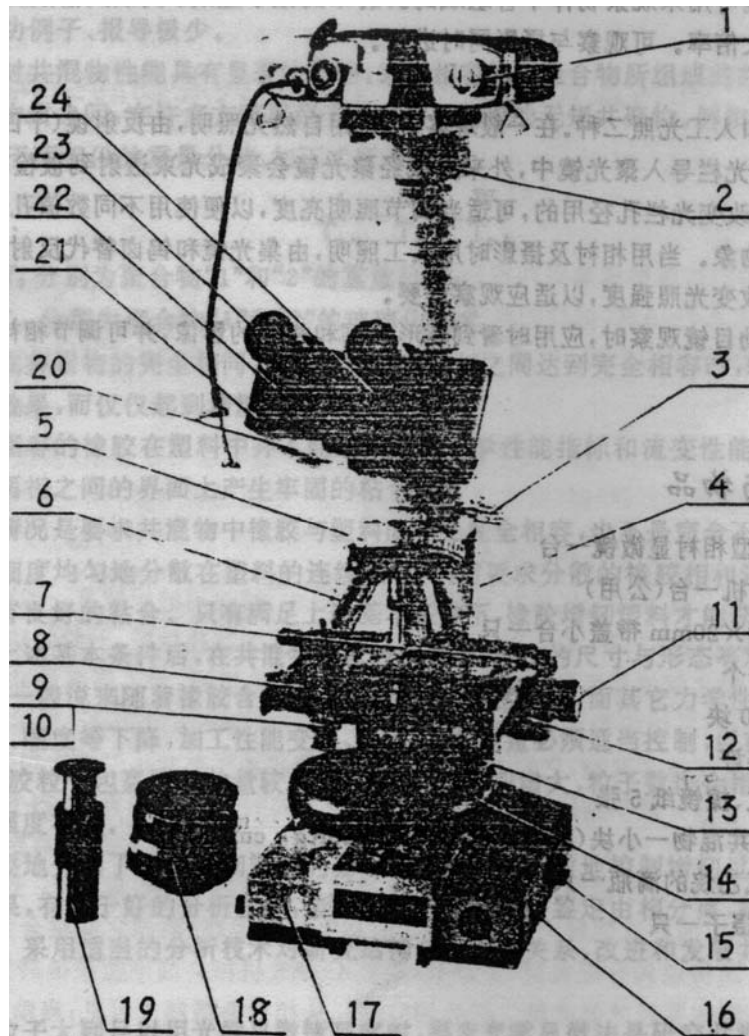
6. 工作台升降距离范围 20mm。

7. 微动调焦范围 20mm，手轮转动一周的升降值 0.2mm，格值为 0.002mm。

8. 工作台面积 $1261\times 148\text{mm}^2$ ，切片移动范围：横向 $X=\pm 31\text{mm}$ ，纵向 $Y=\pm 14\text{mm}$ 。

9. 反射镜直径=50mm，一面为平面镜，一面为凹面镜。

10. DF 相机



1. DF 机身 2. 摄影接筒 3. 双目紧固钉 4. 镜架 5. 物镜转换器 6. 物镜 7. 活动夹
 8. 工作台 9. 纵向移动手轮 10. 横向移动手轮 11. 微调手轮 12. 粗动手轮 13. 相衬升降手轮
 14. 相衬装置 15. 亮度调节钮 16. 电源开关 17. 底座 18. DF 镜头 19. 相衬辅助目镜
 20. 摄影变换拉杆 21. 眼距滑板 22. 刻度调节圈 23. 目镜 24. 双目镜筒

图 1 XSX-2 型相衬生物显微镜结构图

四、实验操作步骤

1. 试样制备

将共混物ABS锯成 $10 \times 6 \times 5$ mm长方形试块，然后用切片机切成薄片，合适的厚度在 $1-5 \mu\text{m}$ 之间，因为试样越薄透明度越好，只有透明的试样才能用透射相衬显微镜来观察。如果试验是半透明的，观察就很困难。在室温下切片上，通常薄片总是蜷曲的，这是在切片过程中引入的扭变所致，可将蜷曲的薄片放在载玻片上，滴数滴二氯乙烷使其体验弛，等二氯乙烷蒸发后标样即制成。

2. 调节相衬显微镜

1)用 10×物镜，其相衬光栏板盘较至“1”位，用 40×物镜时，相衬光栏板至“2”，用 100×物镜相衬光栏板转至“3”位。

2)打开电源(16)，并将亮度调节钮(15)移至适当位置，调节相衬光栏板与物镜相衬环重合，此时可调节微调混花钮及小旋钮，使相衬光栏作平面移动，注意这时在双目镜筒内装入相衬辅助目镜(19)，首先通过调节相衬辅助目镜中的相对位置，使相板成清晰影像，然后再看相板与相衬光栏的重合情况，调好后在另一个目镜中即可观察相衬效果。

3)将制备好标样的载玻片置于工作台(8)的中央，用活动夹(7)固定。

调节横向和纵向手轮(9)，(10)将需要观察的标本移至物镜下，转动粗动手轮(12)将活动载物台移动至见到需要观察的标本影像。再调节微动手轮(11)便可获得清晰的物像。

4)光亮度的选择，调节相衬升降手轮(13)，将相衬装置调至适当位置，调节可变光栏改变其孔径，以便获得最好的光亮照明下观察清晰的物象，(根据光源情况和观察的需要备有：淡黄、淡绿、淡蓝滤色片和毛玻片)，应根据光源的光亮度和观察的效果，可以选择不同良泽的滤色片，如用低倍物镜观察液体及用高倍物镜观察标本时，当感到光源太强时，可将毛玻片装上使用，可获得暗淡的光线。调节横向和纵向手轮(9)(10)使活动载物台同试样作前后，左右移动，将所需观察之标本移至衬场中心观察，然后拨动物镜转换器(5)，转换高倍物镜或油浸物镜进行观察。(用油浸物镜观察时，需加注香柏油于试样需观察处，但物镜不得碰着试样薄片)，被观察之物体仍看到物的影像，调节微动手轮(11)，即可见到清晰的物像。

5)测试完毕，可调粗动手轮(12)将活动载物台下降到底，将亮度调节平推钮(15)向后推，移到最小亮度处，再关上电源开关(16)。切断电源，取下载玻片，罩好仪器罩子。

6)如需摄影时，尤其是高倍摄影时，由于各人视力不一，首先必须调节取景目镜视度圈(22)，使清楚观察到分划板影像，并同时观察到试样影像，拉出及反射镜拉杆(20)，影像成像于DF摄影底片上，此时按照影像的明暗选择适当的曝光时间，即可摄得所观察到的标本影像。

五、X SX—2型相衬显微镜保养

1)保养与一般光学仪器相同，应放置在阴凉、干燥、无灰尘、酸碱、蒸汽的地方，不用时用罩子罩好。

2)所有镜头均经校验不得自行拆开，镜面上如有污秽，可用脱脂棉稍沾二甲苯溶液轻轻揩拭。如用乙醇，则不得让乙醇渗入物镜内部，以防酒精溶解透镜胶。镜面上的灰尘可用

吸耳球吹去或用干净的毛笔轻轻拭去(或用擦镜纸)。清洁机械部分及涂无腐蚀润滑剂和油时，特别注意不要碰到光学零件，尤其是物镜。

3)物镜、目镜用后应装入镜头盒内，将目镜筒盖罩在镜筒上，以防灰尘。100×物镜用后，立即用细软布、脱脂棉或擦镜纸沾二甲苯将油擦净。

4)摄影机身不用时应卸下，装上镜头保存好。

六、分析讨论题

1. 通过聚合物共混理论解释“海-岛结构”现象。
2. 加入助溶剂或低分子化合物的作用是什么？试举几个简单的例子。
3. 共混物中橡胶的含量、胶粒的尺寸与形态等对共混物性能有何影响？阐述其理由。

参考文献：

- [1] K.Friese, Plast and Kautsch. 18 (1971). NO12.881
- [2] T. G. Fox, Bull. Am, Phys, Soc. 1 (1956) 123
- [3] X SX-2 型相衬生物显微镜使用说明书，江南光学仪器厂

(执笔人：张玲)