

层状纤维素复合材料在扫描及透射电子显微镜下的 微观结构表征

曾红霞, 陈霞, 卢照, 丁雨葵, 宋武林, 赵健全

(华中科技大学分析测试中心, 湖北武汉 430074)

摘要: 高分子材料的结构决定其性能, 研究高分子材料的形态和结构十分重要。针对层状高分子复合材料的内部填料, 其分散性和界面结合状态的分析结果是否可靠, 与表征手段密切相关。采用液氮脆断-扫描电子显微镜和超薄切片-透射电子显微镜技术分别对纤维素纳米晶/还原氧化石墨烯(CNC/RGO)、纤维素纳米晶/氮化硼纳米片(CNC/BNNS)、纤维素纳米晶/银纳米线(CNC/AgNW)高分子复合材料进行断面形貌分析, 研究不同表征方法对材料微观结构分析的影响。结果表明, 超薄切片-透射电子显微镜技术可直观表征纳米填料的分布和界面状态, 进而为高分子复合材料的有序结构表征提供思路。

关键词: 高分子复合材料; 超薄切片; 透射电子显微镜; 有序结构

中图分类号: O656.9

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2025)01-0022-05

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2025.01.003

CSTR: 32263.14.j.1006-3757.2025.01.003

Microstructure Characterization of Layered Cellulose Nanocomposites Using Scanning Electron Microscope & Transmission Electron Microscope

ZENG Hongxia, CHEN Xia, LU Zhao, DING Yukui, SONG Wulin, ZHAO Jianquan

(Analytical and Testing Center, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The structure of polymer materials determines their properties. Studying the morphology and structure of polymer materials is crucial. The reliability of the analysis results on the dispersion and interfacial state of the internal fillers of polymer composites is closely related to the characterization methods. The liquid nitrogen brittle fractured-scanning electron microscopy and ultrathin section-transmission electron microscopy were used to characterize the section structure of layered polymer nanocomposite such as cellulose nanocrystal/reduced graphene oxide (CNC/RGO), cellulose nanocrystal/boron nitride nanosheet (CNC/BNNS), and cellulose nanocrystal/silver nanowire (CNC/AgNW), respectively. And the effect of different sample characterization methods on the microstructure analysis of materials was investigated. The results indicated that the ultrathin section-transmission electron microscopy can be used as a suitable method for researching the distribution and interface state of nanofillers, providing a guidance for the ordered-structure characterization of polymer nanocomposites.

Key words: polymer nanocomposite; ultrathin section; transmission electron microscope; ordered structure

收稿日期: 2024-08-31; 修订日期: 2024-12-24

基金项目: 湖北省自然科学基金面上项目(2023AFB502); 华中科技大学实验技术研究项目(202372)

作者简介: 曾红霞(1990—), 女, 工程师, 研究方向: 功能复合材料及透射电子显微镜的分析测试, E-mail:

hxzeng@hust.edu.cn

通信作者: 赵健全(1983—), 男, 高级工程师, 研究方向: 材料分析检测新技术研究, E-mail: jqzhao@hust.edu.cn

纳米复合技术是实现高分子材料高性能化和功能化的重要途径。高分子纳米复合材料是以聚合物为基体、无机纳米粒子为填料复合加工而成,是国防与国民经济建设中战略性的关键材料。扫描电子显微镜(SEM)是表征高分子纳米复合材料表面形貌结构的常用方法。通常,为进一步表征复合材料的内部结构,需要采取相关技术制备合适的样品横截面,例如液氮脆断、离子束切割和冲击断裂等技术^[1]。其中,离子束切割是通过高能离子束轰击刚性样品截面以获取材料断面,但该方法存在耗时较长、易引入污染、局部高温等问题,易导致样品损伤从而引起假象等。冲击断裂主要适用于制备脆性复合材料的横截面,通过 SEM 观察材料断面形貌进而阐述材料的断裂机制,分析材料力学性能。但断裂过程中冲击应力作用易导致横断面表面凹凸不平,形貌表征结果通常差异较大。相较而言,液氮脆断可用于制备部分韧性复合材料的横截面,结合 SEM 进行断面形貌分析可揭示材料的内部微观结构。然而,针对结构有序的韧性高分子复合材料,由于材料变形断裂过程中伴随裂纹萌生与扩展因素的影响,材料内部存在一定剪切力而断面呈现更加粗糙的形貌^[2]。这不利于 SEM 观察复合材料内部填料真实的分散和取向状态。同时,由于真空度和分辨率有限,单一的 SEM 无法满足高分子基复合材料内填料的表征需求。

近年来,透射电子显微镜(TEM)逐渐发展为表征纳米粒子分散度的主要手段^[3-4]。通过 TEM 可以在几万倍及几十万倍下直观观察纳米粒子的尺寸、形态及其在聚合物基体中的分布情况^[5-6]。然而,由于电子束穿透能力较弱,需将高分子材料制备为厚度小于 200 nm 的薄片以满足 TEM 对样品的厚度要求。超薄切片技术可提供厚度在 100 nm 以下的超薄样品,采用该技术可以避免样品经过强烈的化学处理及断裂时产生结构破坏,能够较好地保存复合材料内部结构。同时,受液氮冷阱和 TEM 高真空保护超薄切片样品稳定性提高,有利于研究高分子复合材料的固有结构形态^[7-9]。

纤维素纳米晶(CNC)凭借其高机械强度、良好生物相容性、优异热稳定性以及可降解等优点,可作为高分子基体与无机纳米粒子复合,进一步形成具有优异力学、热学和电化学性能的高分子复合材料,其在电子器件领域有着广泛的应用前景。目前,

大量研究聚焦于纳米功能相的界面设计与调控和有序结构构筑,以制备高性能纳米复合材料。研究表明,无机纳米粒子在纤维素基体中的尺度、分散性、界面结构和分布状态是分析复合材料性能强化和功能拓展的关键因素^[10]。纳米纤维素的理论玻璃化温度高于室温且结构中存在非晶区,具有良好的强度和韧性。层状结构的纤维素薄膜在液氮脆断过程中易受剪切应力影响导致断裂截面变形,从而限制了研究人员直接利用 SEM 观察该类材料真实的横断面,不利于进一步分析复合材料的性能增强机理。针对纳米纤维素复合材料的纳米填料分散以及界面状态表征仍然面临挑战。本研究选择 3 种纳米填料改性的 CNC 复合薄膜,分别采用液氮脆断和超薄切片制备横截面样品,并通过 SEM 和 TEM 分析复合材料的内部微观结构,阐述了导热纳米粒子在纤维素基体内的界面状态和有序网络结构,提出适合 CNC 层状复合材料的微观结构分析方法,以期为相关研究者提供参考。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Leica Ultracut UCT 型超薄切片机,玻璃刀,45° 钻石刀。FEI Titan G2 60-300 单球差校正透射电子显微镜。FEI Nova Nano SEM 450 型场发射扫描电子显微镜。纤维素纳米晶/石墨烯(CNC/RGO)复合薄膜,纤维素纳米晶/氮化硼纳米片(CNC/BNNS)复合薄膜和纤维素纳米晶/银纳米线(CNC/AgNW)复合薄膜根据作者前期报道的方法制备^[11]。SPI-812 环氧树脂由 SPI-812、DDSA、NMA 和 DMP-30 四种成分组成,且均购于申试试剂有限公司。按照表 1 所列配方制备 SPI-812 环氧树脂包埋剂。

表 1 SPI-812 环氧树脂包埋剂配方
Table 1 Formulas of SPI-812 resin

树脂成分	体积/mL
SPI-812	10.00
DDSA	3.00
NMA	7.00
DMP-30	0.32

1.2 树脂包埋

将 4 组分环氧树脂包埋剂按照表 1 比例混合

均匀后使用行星脱泡机除去气泡,将混合液倒入硅胶包埋模具至 1/2 深度处,在 60 °C 烘箱中固化 2 h. 然后将厚度 0.2 mm 左右的 CNC/RGO、CNC/BNNS 和 CNC/AgNW 复合薄膜裁剪为矩形样品并垂直放入模具前端,置于 60 °C 烘箱中反应 2 h 使薄膜固定在模具中. 继续添加树脂在烘箱中固化获得如图 1(a)所示包埋样品.

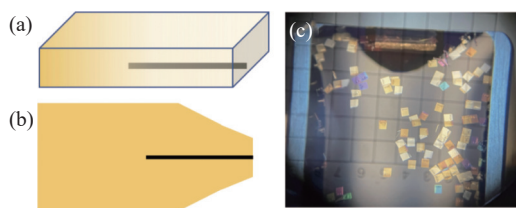


图 1 超薄切片流程图:(a)包埋,(b)修块和(c)捞片

Fig. 1 Schematic illustration of ultra-thin sectioning:

(a) embedding, (b) trimming and (c) picking up

1.3 超薄切片

(1)铣刀粗切:将样品固定在 Leica EM TRIM 精研一体机样品夹具上,调整样品尖端于夹具露出 6 mm 左右,利用铣刀依次将样品尖端切割为金字塔形状[图 1(b)所示],切割过程中通过光学显微镜观察确保树脂中复合薄膜完全露出,各个切割面基本平滑、无裂纹和缺陷.(2)玻璃刀粗修:铣刀完成粗修块后,将样品夹具取下安装于 Leica Ultracut UCT 超薄切片机上,使用玻璃刀头继续对样品修块至四棱台型,各切割面进一步光滑,最终样品切片矩形面应小于 $300\text{ }\mu\text{m}\times 300\text{ }\mu\text{m}$.(3)钻石刀切片:玻璃刀精修完成后使用 45°钻石刀完成对刀和切片.对刀步骤中,当样品切片面与钻石刀接近时,可见切片面出现阴影即表明对刀完成.随后将切片厚度控制在 60 ~ 100 nm 以内,设置切片速率为 3 ~ 8 mm/s,保证切片以平整无褶皱状态平铺在水面上.切片过程中若出现切片聚集在钻石刀口附近时需

用睫毛笔将切片剥离刀口.(4)样品捞片:捞片前需先后使用乙醇和去离子水冲洗超薄微栅铜网,清洗后的铜网置于干燥的滤纸上.根据经验在显微镜下淡黄色和银灰色超薄切片的厚度适中且不易破裂,使用捞片圈选择 3 ~ 4 片切片样品[图 1(c)]转移至铜网上,滤纸吸干水分后置于样品盒中等待测试.

1.4 液氮脆断

将上述 3 种复合薄膜裁减至矩形,用镊子夹住薄膜两端于液氮中浸泡 5 min,随后在液氮中将薄膜折断.将断裂样品取出并保持断面朝上,用导电胶将样品固定,使用 SEM 观察薄膜断口形貌.

2 结果与讨论

2.1 CNC/RGO 复合薄膜的微观结构分析

石墨烯纳米片具有优异的导热、导电和力学性能,作为理想的功能填料在高分子复合材料领域受到广泛关注.然而,石墨烯难分散、易团聚,促进石墨烯在分子基体中的分散,分析填料界面状态和有序结构是制备高性能复合材料的研究关键.图 2(a)为 CNC/RGO 复合薄膜照片,将薄膜裁剪至矩形后置于液氮中脆断以获取断裂横截面.图 2(b)为 CNC/RGO 复合薄膜横截面的 SEM 图像.可以看出,CNC 为层状结构基体,层与层之间结合紧密.值得注意的是,液氮中样品断裂时呈现十分粗糙的截面形貌,RGO 纳米片嵌合在层状的 CNC 基体中.同时受限于荷电效应和样品积碳影响,在高倍下无法清晰观察 RGO 与 CNC 间界面结构.研究表明,超薄切片技术制备的截面薄片可提高电子透射能力,减少样品对电子的吸收,有助于获得清晰的薄片截面形貌和真实的界面结构特征.从图 2(c) TEM 照片可以看出,薄膜经超薄切片后其横截面结构完整未见明显的孔洞.CNC 由 C、H、O 等元素组成,其对电子的散射能力较弱,因此图中浅色区域

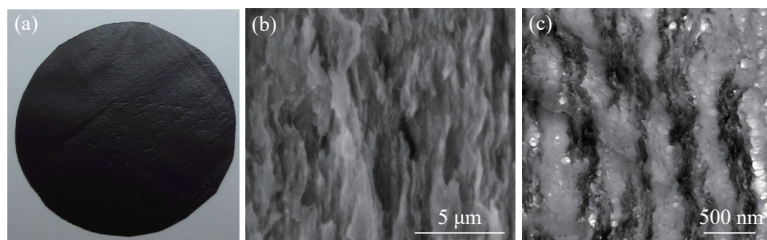


图 2 CNC/RGO 复合薄膜的(a)照片,(b)液氮脆断横截面的 SEM 和(c)超薄切片横截面的 TEM 图

Fig. 2 (a) Optical image, (b) SEM image of cross-section broken in liquid nitrogen and (c) TEM image of ultrathin section of CNC/RGO nanocomposite

为纤维素基体. RGO 具有良好的结晶结构在图中为深色区域. 可见 RGO 沿面内方向取向排列且相互搭接形成了厚度 100 ~ 200 nm 的填料层. RGO 纳米层与 CNC 基体紧密结合, 表明填料和基体间具有良好的界面相互作用. 以上结果表明, 超薄切片-TEM 技术可以较好地表征 RGO 在层状高分子基体中的界面结构和取向状态.

2.2 CNC/BNNS 复合薄膜的微观结构分析

BNNS 有“白色石墨”的称谓, 是热的良导体、又是典型的电绝缘体, 兼具高热、化学稳定性、低介电和易加工等优点, 是制备高导热、绝缘纤维素复合材料的理想填料. 但高的比表面积和强的层间作用导致 BNNS 在聚合物基体中极易团聚, 限制了复合材料性能的提升. 目前, 大量研究致力于改善 BNNS 在聚合物基体中的分散性, 以提升复合材料

性能. 图 3(a)为 CNC/BNNS 复合薄膜照片, 将薄膜置于液氮中折断获取结构完整的横截面. 由于样品不耐电子束辐照、表面易积碳, 在低倍下通过 SEM 观察样品内部形貌. 从图 3(b)可以看出, CNC/BNNS 复合薄膜呈现高度有序的层状结构, 且 BNNS 纳米片内嵌于 CNC 基体中, 无法直接表征 BNNS 在基体中的分布和界面状态. 图 3(c)为 CNC/BNNS 复合薄膜的横截面 TEM 图. 可以看出, BNNS 填料和 CNC 基体间存在明显衬度差异^[12], BNNS 在复合材料中沿面内方向取向排列且相互搭接, 部分 BNNS 形成厚度约 100 nm 纳米带. 此外, BNNS 和 CNC 基体界面未见明显的孔隙和缺陷, 表明形成紧密的界面结构. 基于此, 采用超薄切片-TEM 技术可以较好地表征二维 BNNS 在层状高分子基体中的界面结构和取向状态.

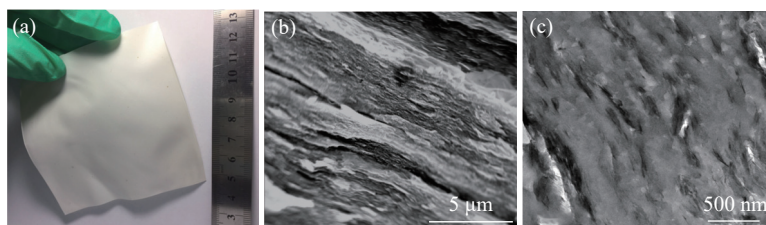


图 3 CNC/BNNS 复合薄膜的(a)照片, (b)液氮脆断横截面 SEM 和(c)超薄切片横截面 TEM 照片

Fig. 3 (a) Optical image, (b) SEM image of cross-section broken in liquid nitrogen and (c) TEM image of ultrathin section of CNC/BNNS nanocomposite

2.3 CNC/AgNW 复合薄膜的微观结构分析

高长径比 AgNW 具有优异的导热和导电性能, 是常用的一维导热填料, 但密度大以及和高分子之间的界面相互作用较弱. 改善高密度 AgNW 在分子复合材料中易沉积、聚集的现象是当前研究的热点. 如图 4(a)所示, CNC/AgNW 复合薄膜具有金属光泽且有一定的韧性、可卷曲. 图 4(b)为复合材料的液氮脆断横截面的 SEM 照片, 可看出复合薄膜

截面粗糙、呈现规整的层状结构. 同时, 由于 AgNW 填料完全嵌埋于层状结构的 CNC 基体中, 未见 AgNW 裸露于表面, 无法在低倍下直接表征一维 AgNW 在基体中的分布状态. 其次, 由于样品导电性差、易积碳, 难以获取清晰的高倍 SEM 照片. 为进一步表征分布和界面状态, 制备 CNC/AgNW 复合薄膜超薄切片. 图 4(c)为复合薄膜横截面的切片 TEM 图, 可以看出结晶性 AgNW 与非晶 CNC

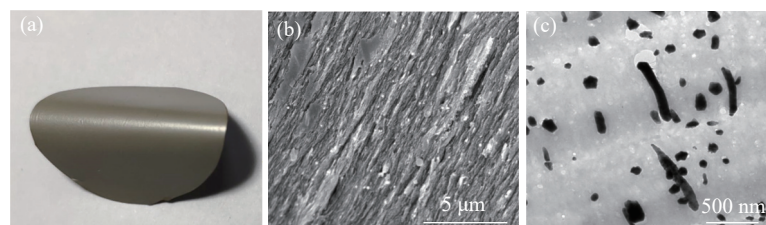


图 4 CNC/BNNS 复合薄膜的(a)照片, (b)液氮脆断横截面 SEM 和(c)超薄切片横截面 TEM 照片

Fig. 4 (a) Optical image, (b) SEM image of cross-section broken in liquid nitrogen and (c) TEM image of ultrathin section of CNC/AgNW nanocomposite

存在明显衬度差, AgNW 直径约为 100 nm, 在 CNC 基体中均匀分散. 填料-基体界面处未见明显的孔隙和缺陷, 表明 CNC 与 AgNW 间存在良好的界面相互作用. 同时, 一维 AgNW 主要呈现“点”状形貌, 表明 AgNW 在 CNC 基体中主要沿面内方向取向分布, 搭接形成了完整的填料网络. 与液氮脆断-SEM 的表征结果相比, 超薄切片-TEM 技术可以较好地表征一维 AgNW 在层状高分子基体中真实的界面结构和取向状态.

3 结论

对于高性能高分子复合材料的研制, 表征纳米填料的分散和界面结合状态具有重要的意义. TEM 是对纳米材料进行显微分析的关键技术手段. 针对层状结构纤维素复合材料中纳米填料表征面临的挑战, 利用超薄切片和液氮脆断技术, 制备结构完整的纤维素复合薄膜横截面样品, 采用 SEM 和 TEM 详细研究导热 RGO、BNNS 和 AgNW 在层状 CNC 基体中的取向分布和界面结合状态. 超薄切片-TEM 技术有助于获得清晰的薄膜横截面形貌和真实的填料界面结构特征, 满足取向分布纳米填料的表征需求, 可为结构有序高分子纳米复合材料的内部结构表征工作提供技术参考.

参考文献:

- [1] 周广荣, 童艳丽. 电子显微镜观察高聚物断面样品的制备方法[J]. 电子显微学报, 2014, 33(4): 377-381. [ZHOU Guangrong, TONG Yanli. Study on polymer sample section processing method by electron microscopic observation[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2014, 33(4): 377-381.]
- [2] 陈茜, 李少杰, 丛铁, 等. 基于扫描电镜表征膜截面样品的制样技巧[J]. 电子显微学报, 2022, 41(2): 194-198. [CHEN Xi, LI Shaojie, CONG Tie, et al. The sample preparation technique of the membrane section for scanning electron microscope analysis[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2022, 41(2): 194-198.]
- [3] 李新玥, 牟行翠. 扫描电子显微镜测试常见制样方法综述[J]. 纺织检测与标准, 2023, 9(6): 36-39. [LI Xinyue, MOU Xingcui. Review on common sample preparation methods for scanning electron microscopy[J]. Textile Testing and Standard, 2023, 9(6): 36-39.]
- [4] 卢照, 魏慧欣, 陈霞, 等. 透射电子显微镜样品的制备方法及技术综述[J]. 科学技术与工程, 2023, 23(19): 8039-8049. [LU Zhao, WEI Huixin, CHEN Xia, et al. Review of preparation methods and techniques of TEM samples[J]. Science Technology and Engineering, 2023, 23(19): 8039-8049.]
- [5] 杨卫亚, 凌凤香, 沈智奇, 等. 超薄切片与高角环形暗场像联用表征 Pd/Al₂O₃ 催化剂贵金属的分散性[J]. 精细石油化工, 2017, 34(4): 1-4. [YANG Weiya, LING Fengxiang, SHEN Zhiqi, et al. Characterization of noble metal dispersion of Pd/Al₂O₃ catalysts by ultrathin sections and HADDF image[J]. Speciality Petrochemicals, 2017, 34(4): 1-4.]
- [6] 张晓敏, 徐颖, 王华, 等. 几种橡胶和弹性体的冷冻超薄切片技术研究[J]. 高分子通报, 2022(8): 54-60. [ZHANG Xiaomin, XU Ying, WANG Hua, et al. Study on ultrathin cryo-section of several rubbers and elastomers[J]. Polymer Bulletin, 2022(8): 54-60.]
- [7] Ito E, Takase H, Yamamoto K. TEM observation of inorganic substances distributed in gel materials for medical devices using ultra-thin cryosectioning[J]. Microscopy, 2020, 69(6): 408-410.
- [8] 王小曼, 卢思, 梁正. 冷冻超薄切片技术用于高分子材料的透射电镜研究[J]. 电子显微学报, 2022, 41(2): 199-204. [WANG Xiaoman, LU Si, LIANG Zheng. Transmission electron microscopy (TEM) study of polymer materials by freezing ultrathin section technique[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2022, 41(2): 199-204.]
- [9] 朱燕华, 王戈, 刘彬鑫, 等. 用于材料样品的电镜超薄切片辅助定位装置[J]. 电子显微学报, 2019, 38(2): 171-174. [ZHU Yanhua, WANG Ge, LIU Binxin, et al. Auxiliary location equipment of TEM ultrathin section for material specimen[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2019, 38(2): 171-174.]
- [10] Sato K, Tominaga Y, Imai Y. Nanocelluloses and related materials applicable in thermal management of electronic devices: a review[J]. Nanomaterials, 2020, 10(3): 448.
- [11] Zeng H X, Wu J Y, Pei H J, et al. Highly thermally conductive yet mechanically robust composites with nacre-mimetic structure prepared by evaporation-induced self-assembly approach[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 405: 126865.
- [12] 王绍娟, 辛瑞, 扈健, 等. 透射电子显微镜在聚合物不同层次结构研究中的应用[J]. 高分子学报, 2022, 53(3): 289-306. [WANG Shaojuan, XIN Rui, HU Jian, et al. Applications of transmission electron microscopy in study of multiscale structures of polymers[J]. Acta Polymerica Sinica, 2022, 53(3): 289-306.]