



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103361602 B

(45)授权公告日 2017.12.12

(21)申请号 201310099563.6

(22)申请日 2013.03.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103361602 A

(43)申请公布日 2013.10.23

(30)优先权数据

13/433,980 2012.03.29 US

(73)专利权人 施乐公司

地址 美国纽约

(72)发明人 P·J·格勒瓦 D·W·范贝希

P·李

(74)专利代理机构 北京超凡志成知识产权代理

事务所(普通合伙) 11371

代理人 李丙林 曹桓

(51)Int.Cl.

G23C 14/20(2006.01)

G23C 14/34(2006.01)

G03G 9/08(2006.01)

(56)对比文件

JP 特开2011-197274 A, 2011.10.06,

US 4780390 A, 1988.10.25,

审查员 王蕾

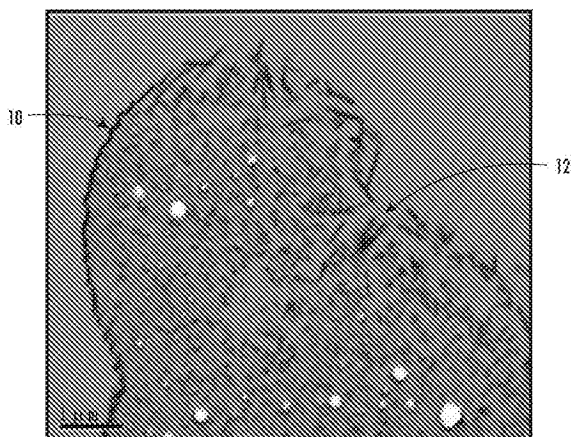
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

聚合物表面的化学钝化方法

(57)摘要

钝化聚合物颗粒以防止与环境进行不期望的相互作用的方法。具体而言,金属的溅射镀膜以及用水溶液表面处理显示出可有效钝化颗粒如调色剂颗粒,并且防止颗粒与环氧包埋树脂之间的相互作用,所述相互作用导致可通过透射电子显微镜(TEM)成像观察到的伪像。



1. 一种钝化聚合材料的方法,包括:
表面处理聚合材料,其中所述聚合材料是调色剂颗粒,所述调色剂颗粒包含结晶聚酯;
和
将经表面处理的聚合材料包埋于树脂中,其中将聚合材料钝化,
其中所述表面处理包括:
使用一种或多种金属溅射镀覆聚合材料以在聚合材料的表面上形成金属薄层;或
将聚合材料浸入四氧化钨或四氧化钼的水溶液中,和干燥聚合材料;或
将聚合材料浸入水溶液中,所述水溶液包含下列物质的一种:磷钨酸、溴、碘、氯磺酸、
硫化银、三氟乙酸汞、氯化锡、乙酸双氧铀、乙酸铅、柠檬酸铅、硝酸铅、碘化银、硝酸银及其
混合物
其中所述一种或多种金属包括重量比分别为90:10至50:50的铂和钯。
2. 权利要求1的方法,其中溅射镀覆在0.01毫巴至0.06毫巴的压力下喷射。
3. 权利要求1的方法,其中溅射镀覆施用10至600秒。
4. 权利要求1的方法,其中所述金属薄层的厚度为0.5nm至20nm。
5. 权利要求1的方法,其中所述水溶液包含溶液总重量的0.1重量%至10.0重量%的量的四氧化钨或四氧化钼。
6. 权利要求1的方法,其中将所述聚合材料浸入水溶液10分钟至4小时。
7. 权利要求1的方法,其中所述聚合材料干燥30分钟至24小时。
8. 权利要求1的方法,其中所述聚合材料在16℃至30℃的温度下干燥。
9. 权利要求1的方法,其中包埋树脂包括环氧树脂。
10. 一种将聚合材料包埋于包埋树脂中的方法,包括:
表面处理聚合材料,其中所述聚合材料是调色剂颗粒,所述调色剂颗粒包含结晶聚酯;
和
将经表面处理的聚合材料包埋于树脂中,其中聚合材料不与包埋树脂相互作用,
其中所述表面处理包括:
使用一种或多种金属溅射镀覆聚合材料以在聚合材料的表面上形成金属薄层;或
将聚合材料浸入四氧化钨、四氧化钼及其混合物的水溶液中,和干燥聚合材料
其中所述一种或多种金属包括重量比分别为90:10至50:50的铂和钯。

聚合物表面的化学钝化方法

背景技术

[0001] 本发明的实施方案涉及一种新的钝化聚合物颗粒以防止与环境进行不期望的相互作用的方法。在具体的实施方案中,钝化可防止调色剂颗粒中的粘合剂聚合物树脂和环氧包埋树脂之间的相互作用,该相互作用导致在调色剂颗粒的透射电子显微镜(TEM)成像中观察到了伪像。然而,本发明的实施方案旨在用于钝化任何聚合物表面。

[0002] 高性能标识材料的开发要求了解此类材料内各种组分——包括着色剂和特殊添加剂——的形态和纳米结构。例如,复合颗粒的微观结构以及粘合剂聚合物树脂内的组分材料的位置和分布可影响其性能。透射电子显微镜通常用于精确测定初级粒径、形态以及包括标识材料如调色剂内部结构的组分分布。为获得描绘标识材料——其直径通常小于10微米——的内部组成的“图像”,需要先将此类颗粒包埋在可固化树脂中并且随后切成薄片以进行TEM分析。良好的包埋树脂必须表现出下列特点:(1)包封但不渗入颗粒、(2)室温下固化以及(3)适于横向切片并且耐受电子束辐照而不明显减少质量。

[0003] 然而,在TEM成像过程中可以发现不期望的伪像。例如,可能的伪像可以并且经常由环氧包埋树脂和所分析的聚酯颗粒之间的相互作用导致。所研究的特定的相互作用被认为在环氧聚酯和存在于颗粒中的结晶聚酯之间发生。这种相互作用改变了所研究的调色剂颗粒中结晶聚酯的性质并且经常会导致对调色剂形态的理解不正确。已测试了几种包埋树脂,然而环氧树脂是唯一可作为包埋树脂起到令人满意的作用的树脂。因此,需要钝化颗粒的表面从而在将颗粒包埋于环氧树脂时获得精确的图像。

[0004] 因此,当需要使聚合物表面如颗粒表面不会与环境进行任何不期望的相互作用时,需要开发钝化所述表面的工艺。在特定情况下,需要开发工艺以钝化聚合物颗粒,从而有利于将含有结晶聚酯的颗粒如调色剂颗粒包埋至环氧树脂中同时防止出现不期望的伪像。

发明内容

[0005] 根据本文所述的实施方案,提供了一种钝化聚合材料的方法,包括:表面处理聚合材料,其中所述聚合材料不与环境相互作用。

[0006] 在实施方案中,表面处理还包括使用一种或多种金属溅射镀覆聚合材料以在聚合材料的表面上形成金属薄层。在其它实施方案中,表面处理还包括将聚合材料浸入水溶液——例如包含四氧化钨或四氧化钼的水溶液,然后洗涤并干燥聚合材料。

[0007] 具体而言,本发明的实施方案提供一种钝化聚合颗粒的方法,包括:表面处理聚合颗粒,然后将经表面处理的聚合颗粒包埋于树脂中,其中将聚合颗粒钝化。

[0008] 在其它实施方案中,提供了一种将聚合颗粒包埋于包埋树脂中的方法,包括:表面处理聚合颗粒,然后将经表面处理的聚合颗粒包埋于树脂中,其中聚合颗粒不与包埋树脂相互作用。

附图说明

[0009] 为了更好地理解本发明实施方案,可以参考附图进行说明。

[0010] 图1为TEM显微照片,其示出了包含结晶聚乙烯蜡的聚酯复合颗粒的横截面。

[0011] 图2为TEM显微照片,其示出了包含结晶聚酯的聚酯复合颗粒的横截面。

[0012] 图3为聚酯颗粒横截面的亮场透射电子显微镜图像,所述聚酯颗粒通过用铂/钯薄膜溅射镀覆预处理后包埋于环氧树脂中;和

[0013] 图4为聚酯颗粒横截面的亮场透射电子显微镜图像,所述聚酯颗粒通过在四氧化钨水溶液中搅拌预处理后包埋于环氧树脂中。

具体实施方式

[0014] 在以下说明中,应当理解在不背离本文公开的本发明实施方案的范围的情况下可以使用其它实施方案并且可以进行结构和操作上的改变。

[0015] 本发明的实施方案涉及钝化聚合物的表面以防止不期望的化学侵蚀的方法。具体而言,本发明的实施方案涉及使用金属氧化物或溅射镀覆铂/钯以钝化调色剂颗粒的表面以防止包埋树脂如环氧树脂与调色剂颗粒相互作用并且形成在透射电子显微镜(TEM)分析期间观察到的不期望的伪像的用途。在不进行钝化的情况下,环氧树脂导致聚合物粘合剂在调色剂中部分溶解,并且其随后进行再结晶从而导致由TEM图像中误解调色剂颗粒的形态。

[0016] 作为形态学研究的一部分,聚酯调色剂颗粒必须首先在环氧树脂中包封以有利于横向切片。近来,发现环氧树脂包埋介质和颗粒中的结晶聚酯之间发生相互作用并导致不期望的伪像。这种化学反应改变了所研究的颗粒中结晶聚酯的性质并且因此会导致对形态的理解不正确。几种包埋树脂被测试用于替换环氧树脂,然而未发现其它树脂起到令人满意的作用。因此,当将颗粒包埋于环氧树脂时,需要将颗粒的表面钝化以防止出现不期望的伪像。事实上,一般来讲钝化颗粒表面以防止与任何包埋树脂进行不期望的相互作用将非常有用。

[0017] 本发明人发现一种通过使用重金属表面镀覆颗粒从而有效钝化颗粒表面的工艺。可以使用本发明的实施方案包埋选自下列的聚合材料:聚酯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚(丙烯酸丁酯)、丁二烯、聚异戊二烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、天然橡胶、聚丙烯酸酯、聚(氯乙炔)、聚酰胺、尿素塑料、聚氨酯、酚醛塑料、聚(对苯二甲酸乙二酯)、丙烯腈、聚碳酸酯及其混合物。本发明的实施方案有助于钝化颗粒从而改善与颗粒环境进行不期望的相互作用。在实施方案中,经处理的颗粒与许多可能与颗粒表面接触或可能用于包埋颗粒的树脂都不会进行相互作用。例如,可以用于本发明实施方案的树脂包括环氧树脂或聚环氧树脂和环氧衍生物树脂、甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸二醇酯、三聚氰胺类、衍生自丙烯酸、甲基丙烯酸或其它相关化合物的任何丙烯酸树脂,及其混合物。其实施方案还包括具体的市售树脂,其包括:购自Ted Pella, Inc. (Redding, California) 的“Spurr”低粘度试剂盒,其包括ERL4221(二氧化乙烯基环己烯)、DER736(丙二醇的二缩水甘油醚)、NSA(壬烯基琥珀酸酐)和DMAE(二甲基氨基乙醇);购自Ted Pella, Inc. 的Araldite 502 Kit,其包括Araldite502——一种双酚-A的二缩水甘油醚(4,4'-亚异丙基联苯酚)、DDSA(十二烯基琥珀酸酐)和BDMA(苄基二甲胺)或DMP-30(2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚);购自Electron Microscopy Sciences (Hatfield, Pennsylvania) 的Araldite6005Kit,其包括

Araldite 6005、DDSA、BDMA 和 DBP (邻苯二甲酸二丁酯); 购自 Ted Pella, Inc. 的 Eponate 12™ Kit, 其包括 Eponate 12™——一种基于甘油的二缩水甘油醚和三缩水甘油醚的脂族环氧树脂、DDSA、NMA (甲基纳迪克酸酐 (Nadic Methyl Anhydride)) 以及 BDMA 或 DMP-30 或 Araldite 502; 购自 Ted Pella, Inc. 的甲基丙烯酸乙二醇酯 (GMA) Kit, 其包括 GMA、甲基丙烯酸正丁酯和过氧化苯甲酰; 购自 Ted Pella, Inc. 的 **JB-4®** 和 **JB-4 Plus® Kits**, 其基于 GMA 包埋树脂; 购自 SPI Supplies 的 Lowicryl Kits, 其为丙烯酸酯-甲基丙烯酸酯混合物; 购自 Ted Pella, Inc. 的 **Poly-Bed®-812 Kit**, 其包括 **Poly-Bed 812®**、DDSA、NMA 和 BDMA; 购自 Ted Pella, Inc. 的 LR Gold Resin Kit, 其包括 LR Gold——一种多羟基取代的双酚 A 二甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸十二酯以及促进剂 N,N-二甲基对甲苯胺、PVP (聚乙烯吡咯烷酮)、BPO——过氧化苯甲酰以及苯偶酰; 购自 Ted Pella, Inc. 的 LR White Resin Kit, 其包括 LR White——一种极性单体多羟基化芳族丙烯酸树脂以及 BPO (促进剂 N,N-二甲基对甲苯胺为任选的); 购自 SPI Supplies (West Chester, Pennsylvania) 的 Nanoplast™ FB101 Kit, 其包括 Nanoplast (三聚氰胺/甲醛树脂) 和催化剂 B52; 购自 Ted Pella, Inc. 的 Unicryl™ Kit, 其包括 Unicryl™ 树脂、苯乙烯单体、甲基丙烯酸甲酯和 BPO; 购自 SPI Supplies 的 **Durcupan® Kit**, 其包括 Durcupan A 树脂——一种脂族聚环氧化物、DDSA、DMP-30 和 DBP; 购自 SPI Supplies 的 **Durcupan® ACM Kit**, 其包括 Durcupan A/M 树脂——一种芳族聚环氧化物、DDSA、DMP-30 和 DBP; 购自 SPI Supplies 的 Maraglas 655 Kit, 其包括 Maraglas 655 树脂、Cardolite NC-513、DBP 和 BDMA; 购自 SPI Supplies 的 Maraglas 732 Kit, 其包括 Maraglas 655 树脂、D.E.R.™ 732、DBP 和 BDMA; 购自 SPI Supplies 的 Quetol 651-NSA Kit, 其包括 Quetol 651 (乙二醇二缩水甘油醚)、NMA、NSA 和 DMP-30; 以及购自 Electron Microscopy Sciences 的 Epo-Fix Kit, 其包括双酚-A-二缩水甘油醚树脂和三亚乙基四胺硬化剂。

[0018] 在一个具体的实施方案中, 用 RuO₄ 或 OsO₄ 的水溶液对包含结晶聚酯的颗粒有效进行表面处理。在其它实施方案中, 该溶液还可以包含磷钨酸、溴、碘、氯磺酸、硫化银、三氟乙酸汞、氯化锡、乙酸双氧铀、乙酸铅、柠檬酸铅、硝酸铅、碘化银、硝酸银及其混合物。然后将颗粒包埋至环氧树脂内而不产生不期望的伪像。在实施方案中, 水溶液可以包含的 RuO₄ 的量为溶液总重量的约 0.1 重量% 至约 2.0 重量%、或约 0.2 重量% 至约 1.0 重量%、或约 0.4 重量% 至约 0.6 重量%。在实施方案中, 水溶液可以包含的 OsO₄ 的量为溶液总重量的约 1.0 重量% 至约 10 重量%、或约 2.0 重量% 至约 8.0 重量%、或约 3.0 重量% 至约 5.0 重量%。在实施方案中, 通过将颗粒浸于溶液中约 10 分钟至约 4 小时、或约 15 分钟至约 3 小时、或约 30 分钟至约 2 小时以对其进行处理。将经处理的颗粒冲洗并在约 16°C 至约 30°C、或约 18°C 至约 28°C、或约 20°C 至约 25°C 的温度下干燥约 30 分钟至约 24 小时、或约 1 小时至约 16 小时、或约 2 小时至约 12 小时。

[0019] 颗粒还通过用铂/钯合金溅射镀覆以进行有效钝化。在其它实施方案中, 镀膜包含一种或多种选自下列的金属: 钯、铂、金、银、铬、钽、钨、铝、镍、钴、铜、铟、铁、钼、钛及其混合物。在其它实施方案中, 镀膜可以包含陶瓷材料以代替金属材料。镀膜材料可以包含的铂/钯重量比为约 90:10 至约 50:50、或约 85:15 至约 55:45、或约 80:20 至约 60:40。镀膜可以还包含硼、铁、金、硅、银、镁、铟、铅、铈、铜和铝。在实施方案中, 镀膜材料的原子在约 0.01 至约 0.06 毫巴、或约 0.02 至约 0.05 毫巴、或约 0.03 至约 0.04 毫巴的真空下于惰性气体中喷出。可

以在约20mA至约80mA的电流下实施溅射约10至约600秒、或约20至约480秒、或约30至约300秒。在实施方案中,颗粒溅射镀覆以厚度为约0.5至约20nm、或约1至约10nm、或约2至约8nm的铂/钯层。

[0020] 已发现溅射镀覆方法有效地仅将颗粒接触金属熔剂的一侧钝化。然而,该方法非常适于平面。水性处理方法非常适于在将包含结晶聚酯的颗粒包埋于环氧树脂之前将颗粒钝化从而进行显微镜分析。因此,本发明的实施方案提供了既包括溅射镀覆工艺又包括水性表面处理工艺的方法。在具体的实施方案中,提供了通过用铂/钯或用RuO₄或OsO₄水溶液及其混合物镀覆以钝化颗粒如调色剂颗粒的表面的方法。已显示包含结晶聚酯的颗粒用本发明的实施方案进行了有效的表面处理并随后可以包埋于环氧树脂中而不出现由聚酯聚合物和环氧树脂的相互作用而导致的不期望的伪像。实验数据已提供了经钝化处理和未经钝化处理的颗粒有说服力的TEM图像。因此,本发明的实施方案提供了钝化聚合材料的方法。本发明实施方案的益处包括步骤简化以及有效防止了聚合材料与其环境之间不期望的相互作用。

[0021] 颗粒或聚合表面还可以通过金属的热蒸发进行钝化,所述金属例如金、银、铂和钼。热蒸发在真空下进行并且包括两个过程:1)蒸发热的源金属如以上列出的金属和2)冷凝至基底如聚合表面上。

[0022] 因此,本发明提供了以下实施方案:

[0023] 1.一种钝化聚合材料的方法,包括:

[0024] 表面处理聚合材料,其中所述聚合材料不与环境相互作用。

[0025] 2.上述1的方法,其中所述表面处理还包括:

[0026] 使用一种或多种金属溅射镀覆聚合材料以在聚合材料的表面上形成金属薄层。

[0027] 3.上述2的方法,其中所述一种或多种金属包括铂和钯。

[0028] 4.上述3的方法,其中所述一种或多种金属包括重量比分别为约90:10至约50:50的铂和钯。

[0029] 5.上述2的方法,其中所述一种或多种金属包括选自下列的一种:钯、铂、金、银、铬、钽、钨、铝、镍、钴、铜、铌、铁、钼、钛及其混合物。

[0030] 6.上述2的方法,其中溅射镀覆在约0.01毫巴至约0.06毫巴的压力下喷射。

[0031] 7.上述2的方法,其中溅射镀覆施用约10至约600秒。

[0032] 8.上述2的方法,其中所述金属薄层的厚度为约0.5nm至约20nm。

[0033] 9.上述1的方法,其中所述表面处理还包括:

[0034] 将聚合材料浸入四氧化钨或四氧化钼的水溶液中,和

[0035] 干燥聚合材料。

[0036] 10.上述1的方法,其中所述表面处理还包括:

[0037] 将聚合材料浸入水溶液中,所述水溶液包含下列物质的一种:磷钨酸、溴、碘、氯磺酸、硫化银、三氟乙酸汞、氯化锡、乙酸双氧铀、乙酸铅、柠檬酸铅、硝酸铅、碘化银、硝酸银及其混合物。

[0038] 11.上述9的方法,其中所述水溶液包含溶液总重量的约0.1重量%至约10.0重量%的量的四氧化钨或四氧化钼。

[0039] 12.上述9的方法,其中将所述聚合材料浸入水溶液约10分钟至约4小时。

- [0040] 13.上述9的方法,其中所述聚合材料干燥约30分钟至约24小时。
- [0041] 14.上述9的方法,其中所述聚合材料在约16°C至约30°C的温度下干燥。
- [0042] 15.上述1的方法,其中所述聚合材料选自:聚酯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚(丙烯酸丁酯)、丁二烯、聚异戊二烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、天然橡胶、聚丙烯酸酯、聚(氯乙烯)、聚酰胺、尿素塑料、聚氨酯、酚醛塑料、聚(对苯二甲酸乙二酯)、丙烯腈、聚碳酸酯及其混合物。
- [0043] 16.一种钝化聚合颗粒的方法,包括:
- [0044] 表面处理聚合颗粒;和
- [0045] 将经表面处理的聚合颗粒包埋于树脂中,其中将聚合颗粒钝化。
- [0046] 17.上述16的方法,其中包埋树脂包括环氧树脂。
- [0047] 18.一种将聚合颗粒包埋于包埋树脂中的方法,包括:
- [0048] 表面处理聚合颗粒;和
- [0049] 将经表面处理的聚合颗粒包埋于树脂中,其中聚合颗粒不与包埋树脂相互作用。
- [0050] 19.上述18的方法,其中所述表面处理还包括:
- [0051] 使用一种或多种金属溅射镀覆聚合颗粒以在聚合颗粒的表面上形成金属薄层。
- [0052] 20.上述18的方法,其中所述表面处理还包括:
- [0053] 将聚合颗粒浸入四氧化钨、四氧化钼及其混合物的水溶液中,和干燥聚合颗粒。
- [0054] 应当理解,以上公开的各种和其它特征和功能、或其替代方案可以令人期望地与许多其它不同的系统或应用相结合。此外,其中许多目前无法预见或无法预期的替换、修饰、变型或改进可以由本领域技术人员随后进行,并且也旨在被以下权利要求所涵盖。
- [0055] 尽管以上说明提及了具体的实施方案,但应当理解可以在不背离其精神的情况下进行许多修饰。所附权利要求旨在涵盖所述变型,其落入本发明实施方案真正的范围和精神内。
- [0056] 因此,目前公开的实施方案在所有方面应被认为是例证性的而非限制性的由所附权利要求表明的实施方案的范围而并非前述说明。所有在权利要求等价的含义和范围内的改变均旨在被包括于其中。
- [0057] 实施例
- [0058] 实施例在下文中示出并且说明用于实施本发明实施方案的不同组合物和条件。除非另有说明,所有的比例均以重量计。然而,根据上文公开的内容并且如下文指出的那样,显然本发明的实施方案可以用许多类型的组合物进行实施并且可以具有不同的用途。
- [0059] 实施例1
- [0060] 材料
- [0061] 用于研究的标识材料包括其中分散有一种或多种结晶相的无定形聚酯基质。该配方中还包括着色剂。
- [0062] 样品制备的起始步骤是将聚酯颗粒包埋于环氧树脂中。包埋介质为由下列物质组成的两组分环氧树脂:分别以约12:1的比例混合的基于双酚A的高度粘稠的未改性树脂——其被称为ARALDITE GY6020(购自Huntsman Advanced Materials(The Woodlands, Texas))和硬化剂四亚乙基五胺(购自Sigma-Aldrich Corp.(St.Louis, Missouri))。
- [0063] 横截面使用具有Diatome超声刀(购自Diatome AG(Biel, Switzerland))的Leica

EM UC6Ultracut超薄切片机(购自LeicaMicrosystems Inc. (Buffalo Grove, Illinois)) 进行制备。显微镜法使用Philips/FEI CM20(购自FEI Company (Hillsboro, Oregon)) 和 JEOL2200FS透射电子显微镜(购自JEOL Ltd. (Tokyo, Japan)) 来完成。

[0064] 所使用的着色剂为:分别为4%和0.5%的四氧化钨和四氧化钼水溶液。当需要时,溅射镀膜使用Cressington镀膜机型号208HR(购自Cressington Scientific Instruments Ltd. (Watford, UK)) 完成。

[0065] 包埋树脂和聚酯颗粒之间的相互作用试验

[0066] 首先,制备两种聚酯颗粒的制品,每种制品中存在两种不同结晶组分中的一种。将聚酯复合颗粒包埋于环氧树脂中,固化后切得颗粒的横截面并收集于400目铜网上。对于包含结晶聚乙烯蜡的样品,通过TEM分析,晶域1显示完整且无变化(图1)。通过TEM分析,发现另一种包含结晶聚酯的聚酯复合颗粒在接近颗粒表面处出现针状的晶域5(图2)。

[0067] 通过扫描电子显微镜不能显示出在颗粒表面存在这些特征。这些结果明显显示出所用的环氧树脂与存在于颗粒中的结晶聚酯组分相互作用使得近表面晶域发生改变。其它包埋材料经试验没有获得成功。

[0068] 制备钝化颗粒

[0069] 使用两种方法钝化聚酯颗粒,然后包埋于环氧树脂中以抑制/防止与结晶聚酯的相互作用:(1)使用铂/钯薄膜将颗粒溅射镀膜,和(2)使用四氧化钼或四氧化钨的水溶液处理颗粒。

[0070] 溅射镀膜

[0071] 如下进行溅射镀膜:a)将调色剂颗粒轻撒在载玻片上,b)将载玻片固定至Cressington 208HR溅射镀膜机的室中的样品夹持器,c)启动溅射镀膜机并打开MTM-20石英晶体厚度监测器,d)室排空空气并用惰性气体氩“冲洗”3次,e)当真空达到约0.02-0.04毫巴时,具有附加的载玻片的样品夹持器开始旋转,f)按开始/停止键,g)当厚度监测器显示约4nm时,按开始/停止键,h)关闭厚度监测器、溅射镀膜器和样品旋转控制器,i)当室达到大气压之后,打开室并移除具有经处理的调色剂颗粒的载玻片,j)将经处理的调色剂颗粒与环氧树脂混合并加入圆锥形BEEM包埋管中。当环氧树脂完全固化后,该样品可进行切片。

[0072] 水性处理

[0073] 使用水溶液的处理如下进行:a)将少量(约0.02g)调色剂加入5mL小瓶中,b)将2mL去离子水加入小瓶并搅拌约15分钟,c)加入2mL的0.5%四氧化钼水溶液并且再继续搅拌30分钟,d)将经处理的颗粒浆料加入50mL去离子水中然后通过1微米Nuclepore(Whatman)过滤器过滤,e)使用约250mL去离子水彻底冲洗调色剂颗粒,f)使调色剂颗粒在室温下于通风橱中干燥,g)将经处理的调色剂颗粒与环氧树脂混合,然后加入圆锥形BEEM包埋管中。当环氧树脂完全固化后,该样品可进行切片。

[0074] 两种方法均表现出在聚酯颗粒的表面钝化中有效。然而,尽管溅射镀膜仅对镀有铂/钯薄膜的表面区域提供保护,但是使用RuO₄或OsO₄的溶液处理在颗粒周围产生屏障,因此为整个颗粒提供了保护以防止与环氧树脂进行相互作用。经处理的颗粒的横向切片通过透射电子显微镜进行测试。图3和图4示出了两种处理方法提供的保护效果。图3中提供了铂/钯的溅射镀膜,而图4中应用了使用RuO₄水溶液的表面处理。由所述附图所示,颗粒整体

仅使用溅射膜部分保护10,而未经镀覆的区域12表现出由环氧树脂-样品相互作用导致的针状伪像。假设环氧树脂包埋材料部分溶解了结晶聚酯,所述结晶聚酯在环氧树脂的固化时间内缓慢地再结晶以形成了针状特征。如图4所示,通过在四氧化钨或四氧化钼水溶液中分散以及与所述溶液混合来处理聚酯颗粒导致对整个表面15的完全保护或钝化。即使使用铂/钯对颗粒的溅射镀覆仅仅部分有效,但是该方法将对需要钝化的平面起到良好的作用。

[0075] 总结

[0076] 本发明的实施方案提供了钝化聚合材料以使所述材料不与环境相互作用的方法。在具体的实例中,显示出本发明的方法防止了环氧包埋树脂和某些聚合材料之间可导致图像伪像的相互作用的发生。为了解决这些问题,本发明的实施方案提供了先钝化颗粒表面然后包埋于环氧树脂中以防止颗粒和环氧树脂之间任何不期望的相互作用的方法。在本发明的实施方案中,使用薄金属层来实施对聚合物颗粒的保护,所述薄金属层通过在颗粒上物理溅射或(湿)化学方法被施用以包封颗粒。

[0077] 根据本文所述的实施方案,提供了一种新的钝化聚合材料表面的方法。具体而言,本发明的实施方案提供了所研究的一种钝化聚酯调色剂颗粒以防止包埋树脂和复合颗粒组分之间的任何化学作用的方法。在其它实施方案中,提供了一种钝化任何聚合表面以防止与其环境相互作用的方法。

[0078] 尽管在具体的实施方案中使用该方法以处理调色剂颗粒,然后进行TEM分析,但本发明所述的方法可以用于在科学和工业应用的不同范围内的宽范围的聚合材料。

[0079] 权利要求——如原始提交的以及可能被修改的——包括本文公开的实施方案以及教导的变型、替换、修饰、改进、等价物以及基本上等价物,包括目前无法预见或无法意识到的并且例如可以由申请人/专利权人或他人进行的变型、替换、修饰、改进、等价物以及基本上等价物。除非在权利要求中具体记载,权利要求中的步骤或组分不应由说明书或其它任何权利要求中隐含或引入任何特定的次序、数字、位置、大小、形状、角度、颜色或材料。

[0080] 本文引用的所有专利和专利申请在此以其现有说明书的全文通过引用具体并且全部并入本文。

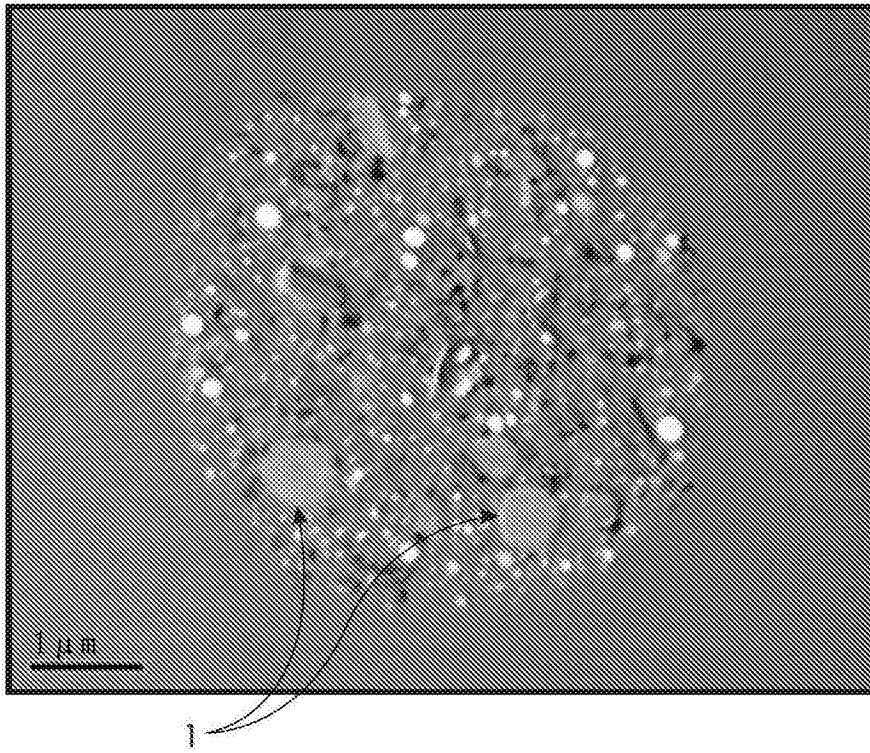


图1

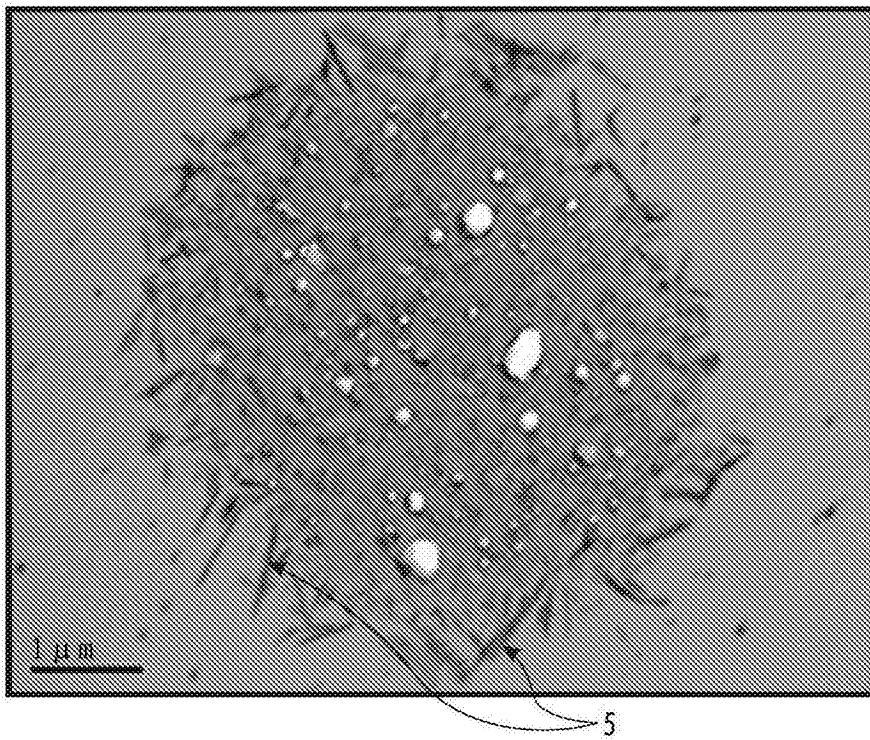


图2

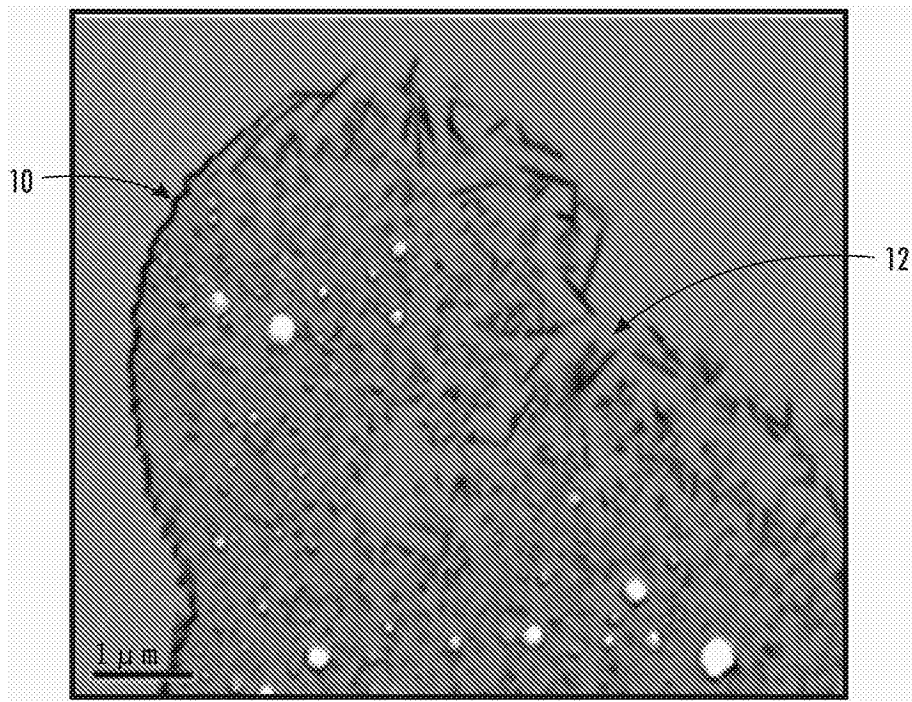


图3

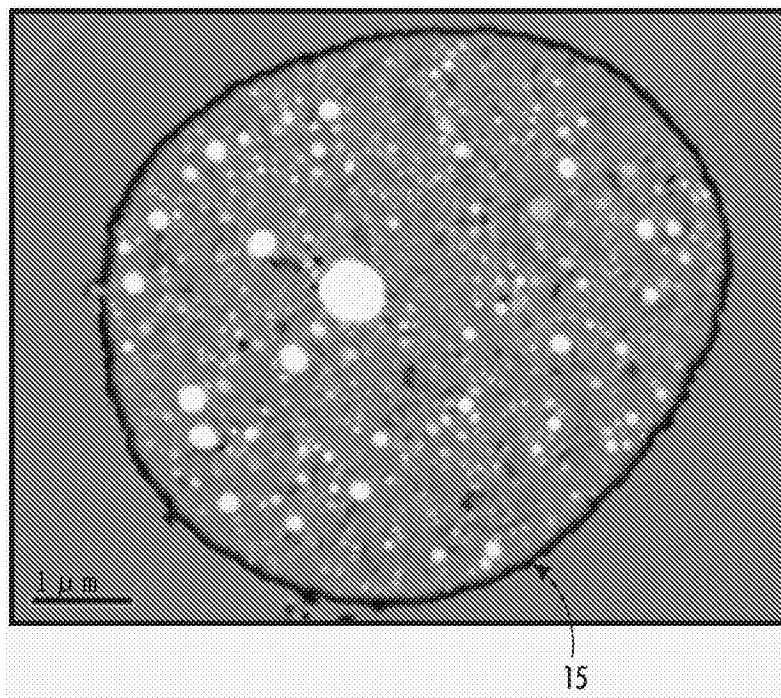


图4