

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 2/30 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03808317.5

[45] 授权公告日 2010 年 3 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100595215C

[22] 申请日 2003.2.12 [21] 申请号 03808317.5

[30] 优先权

[32] 2002. 2. 15 [33] US [31] 10/077,642

[86] 国际申请 PCT/US2003/004668 2003. 2. 12

[87] 国际公布 WO2003/070777 英 2003. 8. 28

[85] 进入国家阶段日期 2004. 10. 12

[73] 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 T·H·卡兰塔尔 Q.S.J. 牛

C·J·塔克 C·H·多姆克

[56] 参考文献

US5212273A 1993. 5. 18

US5965679A 1999. 10. 12

Synthesis of functionalized nanoparticles via copolymerization in microemulsions and surface reactions. Chantal Larpent et al. REACTIVE & FUNCTIONAL POLYMERS, Vol. 33 . 1997

审查员 白玉

[74] 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

代理人 程伟

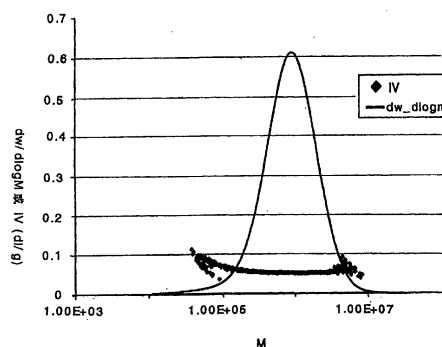
权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 1 页

[54] 发明名称

纳米级聚合的烃粒子以及制备和使用这样粒子的方法

[57] 摘要

本发明是交联的聚合烃粒子，其中组合物的特征在于粒子的平均直径小于 30nm，粒子的体积溶胀因子不大于 3.0，组合物基本没有金属离子，粒子的多分散性(聚苯乙烯相对的 M_w/M_n) 小于 3.0，和粒子的特征为对于峰值分子量范围，马克-豪温克图的斜率绝对值小于 0.4。本发明也是在离子组分基本不存在下，由乳液聚合制备重均直径小于 30nm 的纳米粒子的方法。最后，本发明是在制备多孔膜中使用这样的粒子作为可热降解组分的方法。



1. 一种交联的聚合的粒子，其由具有选自碳、氢、氧、或氮的原子的单体形成，该单体必须包含一个碳-碳双键，至少部分单体必须包含多于一个的碳-碳双键，其特征在于该交联的聚合的粒子的重均直径小于 30nm，该交联的聚合的粒子的体积溶胀因子不大于 3.0，该交联的聚合的粒子基本没有金属离子，该交联的聚合的粒子的多分散性 M_w/M_n 小于 3.0，

其中“基本没有金属离子”表示粒子包含小于百万分之 5 份任何一种金属离子污染物，以组分的重量计。

2. 一种组合物，包括分散在可交联基体前体中的如权利要求 1 所述的粒子。

3. 根据权利要求 2 所述的组合物，其中可交联基体前体选自聚亚芳基、聚亚芳基醚、基于苯并环丁烯的树脂或基于硅倍半氧烷的树脂或它们的单体或低聚物前体。

4. 根据权利要求 2 所述的组合物，其进一步包括溶剂。

5. 一种制备权利要求 1 所述的交联的聚合的粒子的方法，其包括结合至少一种非离子型表面活性剂和至少一种水相组分，加入至少一种能够进行自由基聚合的单体，加入选自如下的引发剂：2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二氢氯化物；或 H_2O_2 /抗坏血酸或过氧化氢叔丁基/抗坏血酸；或过氧化二叔丁基、过氧苯甲酸叔丁酯或 2,2'-偶氮异丁腈；和加热以形成重均直径小于 20nm 的交联聚合的粒子，其中在结合，加入，和加热的所有步骤，所述组合物基本没有离子型表面活性剂和基本没有包括碳、氢、氮和氧原子以外的任何原子的引发剂，和其中加入步骤和加热步骤可采用任何顺序进行，其中反应温度为 25-120°C，

其中“基本没有离子型表面活性剂”表示没有将离子型表面活性剂加入到聚合混合物中，并且以组分的重量计，任何离子型表面活性剂

可以作为杂质存在，其存在数量小于百万分之 50 份；

“基本没有包括碳、氢和氧和氮以外的任何原子的引发剂”表示没有将这样的引发剂加入到混合物中，并且任何这类引发剂可以作为杂质存在，其存在数量小于百万分之 50 份，以组分的重量计。

6. 根据权利要求 5 所述的方法，其进一步包括沉淀聚合的粒子。

7. 根据权利要求 5 所述的方法，其进一步包括在聚合之后精制组合物以除去离子物质。

8. 根据权利要求 5 所述的方法，其中结合水相组分、非离子型表面活性剂、和单体以形成乳液，加热该乳液到 25-90℃ 范围内的温度，并向加热的乳液中加入引发剂。

9. 根据权利要求 8 所述的方法，其中在初始反应之后，加入第二批单体和用于保持体系中流动性的足够含水组分，搅拌组合物以形成第二乳液，和加入另外的引发剂以形成另外的粒子。

10. 根据权利要求 5 所述的方法，其中将水相组分和非离子型表面活性剂结合并加热到 25-90℃ 范围内的温度，并且连续加入单体和引发剂。

11. 一种制备交联多孔膜的方法，其包括通过将权利要求 4 的组合物涂敷到基底上制备涂敷组合物，交联基体前体以形成交联的基体聚合物并加热到高于粒子热分解温度的温度以在膜中形成孔。

12. 一种膜，其包括权利要求 2 所述的组合物。

纳米级聚合的烃粒子以及制备和使用这样粒子的方法

本发明由美国政府支持在由 NIST 授予的合作协议 No.70NANB8H4013 下进行。美国政府在本发明中具有一定权利。

本发明涉及高纯度纳米级烃粒子，使用乳液技术制备这样粒子的方法，和在制备纳米多孔膜中使用这样粒子的方法。

可以由乳液聚合技术制备非常小的基于交联烃的聚合物粒子。尽管一些教导广泛地陈述可以使用任何表面活性剂：阴离子、阳离子、或非离子型的，具体的教导没有说明粒度 (particle size) (例如，Donescu 等人，单体对采用短链共表面活性剂的微乳液的影响，(The Influence of Monomers upon Microemulsions with Short Chain Cosurfactant), J. Dispersion Sci. and Tech., vol. 22, No. 2-3, 2001, pp. 231-244) 或陈述非离子型表面活性剂单独倾向于在制备非常小粒子时无效并需要加入少量阴离子型表面活性剂以获得所需的小粒度。参见，例如，合成树脂乳液的应用 (The Applications of Synthetic Resin Emulsions), H. Warson, Ernest Benn Ltd., 1972, p.88, 和 Larpent 和 Tadros, 使用水包油微乳液的微胶乳分散体制备 (Preparation of Microlatex Dispersions Using Oil-in-Water Microemulsions) Colloid Polym. Sci. 269, 1171-1183(1991)。Capek 等人在如下文献中教导了在采用非离子聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯表面活性剂时，离子引发剂可有助于达到小粒度 (约 44-80nm)：关于采用非离子乳化剂的苯乙烯细乳液聚合 (On the Fine Emulsion Polymerization of Styrene With Non-Ionic Emulsifier), Polymer. Bull., 43, 417-424(1999)。

与本领域中的教导相反，本发明人得到令人惊奇的发现即可以使用非离子型表面活性剂和非离子引发剂而没有任何离子添加剂，获得非常小的粒子 (重均直径小于 30nm)。

因此,根据第一实施方案,本发明是一种方法,该方法包括通过结合至少一种非离子型表面活性剂和至少一种水相组分制备组合物,加入至少一种能够进行自由基聚合的单体,加入基本由选自如下的原子组成的自由基引发剂:碳、氢、氧、和氮原子,并加热以形成重均直径小于 30nm 的聚合粒子,其中在结合、加入、和加热的所有步骤中,组合物基本没有离子型表面活性剂和基本没有包括碳、氢、氧和氮原子以外的任何原子的引发剂或引发剂残基,其中加入步骤和加热步骤可采用任何顺序进行。非必要地,该方法进一步包括如下另外步骤的一个或两个:沉淀粒子和精制以除去金属和/或离子。

根据第二实施方案,本发明是由以上方法制备的聚合烃粒子。

根据另一个实施方案,本发明是包括交联,聚合的烃粒子的组合物,该组合物的特征在于粒子的重均直径小于 30nm,粒子的体积溶胀因子不大于 3.0,粒子基本没有金属离子,和粒子的多分散性(M_w/M_n)小于 3.0,优选粒子的特征为对于峰值分子量范围,马克-豪温克图的斜率绝对值小于 0.4。

根据另一个实施方案,本发明是一种包括交联的聚合烃粒子的组合物,该组合物的特征在于粒子的重均直径小于 30nm,粒子的体积溶胀因子不大于 3.0,组合物基本没有金属离子,粒子的多分散性(聚苯乙烯相对的 M_w/M_n)小于 3.0。

根据仍然另一个实施方案,本发明是这样交联的聚合烃粒子在多孔的热固性膜制造中的用途。

换言之,本发明涉及一种包括交联的聚合粒子的组合物,该交联的聚合粒子由具有选自碳、氢、氧、或氮的原子的单体形成,该组合物的特征在于该交联的聚合粒子的重均直径小于 30nm,该交联的聚合粒子的体积溶胀因子不大于 3.0,组合物基本没有金属离子,该交联的聚合粒子的聚苯乙烯相对的多分散性 M_w/M_n 小于 3.0,

其中“基本没有金属离子”表示粒子包含小于百万分之 5 份任何一种金属离子污染物,以组分的重量计。

在一个优选方案中,本发明的组合物进一步包括分散在可交联基

体前体中的粒子。优选可交联基体前体选自聚亚芳基、聚亚芳基醚、基于苯并环丁烯的树脂和基于硅倍半氧烷的树脂和它们的单体或低聚物前体。

另一方面，本发明涉及一种制备本发明的组合物的方法，其包括结合至少一种非离子型表面活性剂和至少一种水相组分，加入至少一种能够进行自由基聚合的单体，加入由选自如下的原子组成的自由基引发剂：碳、氢、氮和氧原子，和加热以形成重均直径小于 20nm 的交联聚合粒子，其中在结合，加入，和加热的所有步骤，所述组合物基本没有离子型表面活性剂和基本没有包括碳、氢、氮和氧原子以外的任何原子的引发剂，和其中加入步骤和加热步骤可采用任何顺序进行，

其中“基本没有离子型表面活性剂”表示没有将离子型表面活性剂加入到聚合混合物中，并且以组分的重量计，任何离子型表面活性剂可以作为杂质存在，其存在数量小于百万分之 50 份；

“基本没有包括碳、氢和氧和氮以外的任何原子的引发剂”表示没有将这样的引发剂加入到混合物中，并且任何这类引发剂可以作为杂质存在，其存在数量小于百万分之 50 份，以组分的重量计。

在一个优选方案中，本发明的方法结合水相组分、非离子型表面活性剂、和单体以形成乳液，加热该乳液到 25-90℃ 范围内的温度，并向加热的乳液中加入引发剂。优选在初始反应之后，加入第二批次单体和用于保持体系中流动性的足够含水组分，搅拌组合物以形成第二乳液，和加入另外的引发剂以形成另外的粒子。

在另一个优选方案中，本发明的方法将水相组分和非离子型表面活性剂结合并加热到 25-90℃ 范围内的温度，并且连续加入单体和引发剂。

本发明还涉及一种制备交联多孔膜的方法，其包括通过将本发明的组合物涂敷到基底上制备涂敷组合物，交联基体前体以形成交联的基体聚合物并加热到高于粒子热分解温度的温度以在膜中形成孔。

“聚合的烃粒子”表示基本由碳、氢、氧、和氮原子组成的聚合物粒子。更优选聚合的烃粒子基本由碳，氢和氧原子组成。

“基本没有离子型表面活性剂”表示没有将离子型表面活性剂加入到聚合混合物中，并且以组分的重量计，任何离子型表面活性剂可

以作为杂质存在，其存在数量小于百万分之 50 份。更优选混合物没有离子型表面活性剂。

“基本没有包括碳、氢和氧和氮以外的原子的引发剂”表示没有将这样的引发剂加入到混合物中，并且任何这类引发剂可以作为杂质存在，其存在数量小于百万分之 50 份，以组分的重量计。更优选混合物没有包括碳、氢和氧以外的原子的引发剂。

“体积溶胀因子”表示溶剂中粒子体积除以当未溶胀时的粒子体积，对于基于相同单体的非交联聚合物，该溶剂是良溶剂。良溶剂是

一种溶剂,其中聚合物-溶剂相互作用的大小大于聚合物-聚合物相互作用的大小,并且因此在其中最大地伸展聚合物链。参见“聚合物科学教科书(textbook of polymer science)”F. W. Billmeyer, Jr., 第3版, John Wiley&Sons, 纽约, 1984, p.154。对于聚苯乙烯和许多其它烃粒子, 四氢呋喃(THF)是使用的优选溶剂。体积溶胀因子可方便地从详细描述中进一步说明的 SEC/DV 中确定。

“基本没有金属离子”表示粒子包含小于百万分之 5 份(ppm)任何一种金属离子污染物,以组分的重量计。更优选粒子包含小于 2ppm 任何一种金属离子。总金属离子含量优选小于 10ppm, 更优选小于 5ppm, 最优选小于 2ppm。

“峰值分子量范围”表示定义粒子第 25 到第 75 百分点的分子量。

图 1 是对于本发明的代表性粒子样品, 分子量分布图和马克-豪温克图(在对数刻度上特性粘数对分子量)。

由于由制备这样纳米级粒子的现有技术方法要求的离子型表面活性剂和它们相关金属离子的脱除是困难和无效的, 本发明的有益方法是生产纳米级聚合的烃粒子的有效措施, 而且该粒子是离子纯的。如果表面活性剂是离子型的, 则离子组分(例如金属离子,硫酸盐等)的残余物即使有可能除去, 也极难除去。本领域中给定的教导难以达到非常低的粒度而没有至少一些离子物质的存在, 令人惊奇的是本方法使用基本所有非离子型表面活性剂物质达到小于 30nm 的重均直径。

非离子型表面活性剂可以是在水或其它含水聚合介质中乳化单体混合物, 和优选微乳化单体混合物并在水相中稳定形成的纳米粒状产物的任何已知非离子型表面活性剂。这样非离子型表面活性剂的例子包括聚氧乙烯化烷基酚(烷基酚“乙氧基化物”或 APE)、聚氧乙烯化直链醇(醇“乙氧基化物”或 AE)、聚氧乙烯化仲醇、聚氧乙烯化聚氧丙二醇、聚氧乙烯化硫醇、长链羧酸酯、天然脂肪酸的甘油酯和多甘油酯、丙二醇和山梨醇和聚氧乙烯化山梨醇酯、聚氧乙烯二醇酯和聚氧乙烯化脂肪酸、链烷醇胺缩合物、链烷醇酰胺、烷基二乙醇胺、1:1 链烷醇胺

- 脂肪酸缩合物、2:1 链烷醇胺-脂肪酸缩合物、叔炔二醇(例如, $R_1R_2C(OH)C=C(OH)R_1R_2$)、聚氧乙烯化硅氧烷 (silicone)、n-烷基吡咯烷酮、聚氧乙烯化 1,2-烷二醇和 1,2-芳基烷二醇、和烷基多苷。优选是烷基聚乙氧基化物、聚氧乙烯化 1,2-烷二醇、和烷基芳基聚乙氧基化物。市售非离子型表面活性剂的例子包括 The Dow Chemical Company 的 Tergitol™ 表面活性剂, 和 The Dow Chemical Company 的 Triton™ 表面活性剂。使用的表面活性剂数量必须足以至少在水或其它含水聚合介质中基本稳定形成的纳米粒状产物。此精确数量会依赖于选择的表面活性剂以及其它组分的特性而变化。数量也会依赖于反应进行为间歇反应、半间歇反应或进行为连续反应而变化。间歇反应一般要求最高数量的表面活性剂。在半间歇和连续反应中, 当粒子生长时, 当表面对体积比降低时, 表面活性剂再次可利用, 因此可以需要更少的表面活性剂以制备与在间歇反应中相同数量的给定尺寸粒子。申请人已经发现 3:1 到 1:20, 更优选 2.5:1 到 1:15 的表面活性剂:单体重量比是有用的。有用的范围事实上可以比此范围宽。

水相组分可以是水或可以是水与亲水性溶剂的结合物或可以是亲水性溶剂。使用的水相数量优选是至少 40wt%, 更优选至少 50wt%, 最优选至少 60wt%, 以反应混合物的总重量计。使用的水相数量优选不大于 99wt%, 更优选不大于 95wt%, 更优选仍然不大于 90wt%, 和更优选不大于 85wt%。

引发剂可以是基本由碳, 氢, 氧和/或氮组成, 但更优选由碳, 氢, 和氧组成的任何自由基引发剂。在此使用的“基本由...组成”在通常意义上在 U.S. 专利法律下表示没有那些实质上改变化合物性能的组分可以以实质上有效的数量存在。合适的引发剂包括 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二氢氯化物、例如, 和氧化还原引发剂, 如 H_2O_2 /抗坏血酸或过氧化氢叔丁基/抗坏血酸, 或油溶性引发剂如过氧化二叔丁基、过氧苯甲酸叔丁酯或 2,2'-偶氮异丁腈。加入的引发剂数量优选是 0.01-5.0, 更优选 0.02-3.0, 和最优选 0.05-2.5 重量份, 每 100 重量份单体。

单体是能够进行自由基聚合的单体。单体优选是基本仅由选自碳、氢、氮和/或氧, 更优选选自碳、氢、和氧的原子组成的化合物。合适的单体包括包含至少一个不饱和碳-碳键的那些。可以使用单一类型的

单体或不同的单体可以一起使用。含有一个可用于反应的不饱和碳-碳键的单体的例子包括苯乙烯类(如苯乙烯、烷基取代的苯乙烯、芳基-烷基取代的苯乙烯、炔基芳基烷基取代的苯乙烯等)、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯(如丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯等)、乙烯基类(例如醋酸乙烯酯、烷基乙烯基醚等)、烯丙基化合物(例如丙烯酸烯丙酯)、烯炔(例如丁烯、己烯、庚烯等)。含有多于一个可用于反应的碳-碳双键的化合物的例子例如包括链二烯(例如丁二烯、异戊二烯)、二乙烯基苯或1,3-二异丙烯基苯、二丙烯酸亚烷基二醇酯等。

根据一个优选的实施方案,聚合的烃粒子是交联的。在这样的优选实施方案中,至少一些单体含有多于一个不饱和碳-碳键。使用苯乙烯单体与二乙烯基苯或1,3-二异丙烯基苯是特别优选的实施方案。当使用时,使用的交联单体(即,含有多于一个可用于反应的碳-碳双键的单体)数量优选小于约100wt%,更优选小于70wt%,最优选小于50wt%,以单体总重量计和优选大于1wt%,更优选大于5wt%。加入到组合物中的单体总数量范围是1-65wt%,优选3-45wt%,更优选5-35wt%,以组合物的总重量计。

非必要地,可以将另外的疏水性溶剂加入到单体中。合适溶剂的非限制性例子包括甲苯、乙苯、1,3,5-三甲基苯、环己烷、己烷、二甲苯、辛烷等,及其结合物。如果使用,疏水性溶剂的数量可以是疏水相的1-95wt%,优选2-70wt%,最优选5-50wt%。疏水相的总数量应当是总混合物的1-60%,优选3-45%,更优选5-35%。

用于制备本发明粒子的方法可以进行为歇方法、多间歇方法、半间歇方法、或进行为连续方法。合适的反应温度为25-120℃。

1.间歇乳液聚合:

可以采用几种方式进行间歇乳液聚合。例如,如果使用水相溶解性引发剂,可以从单体混合物、水相和表面活性剂形成乳液,加热到所需的聚合温度,和如果使用,将水溶性引发剂和氧化还原剂基本所有在聚合开始时加入。或者,可以将单体混合物在反应温度下同时加入到表面活性剂水溶液中,随后加入引发剂。如果使用油溶性引发剂,通常在乳化之前将它们溶于单体相。然后,可以从单体/引发剂混合物、

水相和表面活性剂形成乳液，加热到所需的聚合温度以进行聚合。或者，可以将单体/引发剂混合物在反应温度下同时加入到表面活性剂水溶液中。可以将获得的乳液保持在反应温度下几分钟到几小时直到达到所需的单体转化程度。可以加入另外的引发剂装料以完成聚合，可以在基本完成之后加热反应以进行更完全的聚合。

2.多间歇 (multibatch)

制备粒子的另一种方式是进行以上的聚合，然后在第二批次单体中加入足够的水以保持体系的流动性，搅拌以乳化，再次加入引发剂(如果使用水溶性引发剂和非必要地，氧化还原剂)，根据需要聚合和重复许多次。如果使用油溶性引发剂，可以将它溶于单体装料。以此方式，可以比另外的可能在聚合中达到更高的单体对表面活性剂比例。可以将获得的乳液保持在反应温度下几分钟到几小时直到达到所需的单体转化程度。可以加入另外的引发剂装料以完成聚合，可以在基本完成之后加热反应以进行更完全的聚合。

3.半间歇

制备这些粒子的另一种方式是在聚合温度下向表面活性剂溶液中连续加入单体和引发剂，采用半间歇模式聚合单体。如同间歇聚合，此模式可以采用许多方式实施。例如，可以将水溶性引发剂在不同于单体物流的另外物流中加入，可以将油溶性引发剂单独加入，或溶于单体物流。单体物流可包含一种或多种单体，或每种单体可以在单独的物流中加入(同时，或按顺序，或同时，但每种速率随时间变化)。也可以在聚合过程中加入水相组分和表面活性剂。可以将获得的乳液保持在反应温度下几分钟到几小时直到达到所需的单体转化程度。可以加入另外的引发剂装料以完成聚合，可以在基本完成之后加热反应以进行更完全的聚合。

4.连续

聚合也可以采用连续，或“活塞流”方式进行，其中将含水单体乳液和引发剂在所需的聚合温度下混合在一起，注入合适长度的管子，

并在足以完成聚合的时间内沿管子泵送下。可以将试剂如多种单体或引发剂等，以及多种表面活性剂或其它所需的水相组分在沿管子的各个点加入到聚合乳液中，和根据需要可以将管子的不同区域加热或冷却到不同的温度。可以从管子末端连续除去产物胶乳。

在由任何的以上方法制备粒子之后，可以通过混合胶乳与有机溶剂或溶剂混合物沉淀粒子，该有机溶剂或溶剂混合物至少部分溶于水，其中获得的水相-溶剂混合物，形成的聚合物基本不溶解。该溶剂的需要数量应当足以从胶乳基本沉淀所有的形成聚合物。这样溶剂的例子包括但不限于丙酮、甲乙酮、和甲醇。此步骤分离出粒子，该粒子然后可干燥使用或再分散于合适的有机溶剂如 γ 丁内酯、四氢呋喃、环己酮、1,3,5-三甲基苯、或双丙甘醇甲基醚乙酸酯(DPMA)用于随后的使用。沉淀也用于除去基本数量的表面活性剂残余物。

也可以采用本领域已知的各种方法如(1)在沉淀之前通过离子交换树脂床，(2)沉淀和采用去离子水和非必要地采用在其中它不溶解的溶剂充分洗涤，或(3)沉淀，在有机溶剂中分散粒子和在该溶剂中将分散体通过硅胶或氧化铝柱，从而精制粒子。

在沉淀之后，可以使用干燥步骤但重要的是不加热粒子到一定的温度，该温度可能引起粒子上的残余反应性基团反应并引起附聚和粒度的增加。

本发明的另一个实施方案是包括交联的聚合烃粒子的组合物，该组合物的特征在于粒子的重均直径小于 30nm，粒子的体积溶胀因子小于 3.0，组合物基本没有金属离子，和粒子的多分散性(M_w/M_n)小于 3.0，和粒子的特征为对于峰值分子量范围，马克-豪温克图的斜率绝对值小于 0.4。尽管可以由以上方法方便地制备这些粒子，也可行的是由常规方法使用一些离子型表面活性剂和/或离子引发剂制备这些粒子。然而，在这样的情况下，精制步骤会被需要和/或会更复杂。优选，粒子的进一步特征在于由热解重量分析(在 10°C/分钟的温度增加速率下从 25 到 600°C)测定的在惰性气氛中的热分解揭示残余物重量为小于样品初始重量的 10%，更优选小于 5%和最优选不大于 1%。

粒子的重均直径小于 30nm，更优选小于 25nm，和最优选小于 20nm。粒子的重均直径优选大于 1.5nm，更优选大于 1.7nm，和最优选

大于 2.0nm。

可以由尺寸排阻色谱采用普适标定和差示测粘检测(SEC/DV)测定平均直径。

SEC/DV 测试进行如下：选择用于样品和用于标准物，优选聚苯乙烯的良溶剂。四氢呋喃是优选的溶剂。用于 SEC 分离的柱子包含多孔，交联的 PS 粒子等，并特别适用于根据尺寸(流体力学体积)在溶液中分离聚苯乙烯和相似化合物。通常的高压液相色谱(HPLC)设备用于溶剂输送和样品引入。差示折光率检测器用于检测洗脱样品浓度。差示粘度计用于检测洗脱聚合物溶液的比粘度。这些检测器，例如可以型号 2410 差示折光率检测器购自 Waters 和以型号 H502 差示粘度计购自 Viscotek, Inc。由于在 SEC 系统上注射的浓度小，在每次 SEC 洗脱体积增加下比粘度对浓度的比例提供在特定体积增量中洗脱的聚合物特性粘数的合理预测。

SEC/DV 测试使得能够进行样品如下性能的测定：绝对分子量分布(和数均，重均和 z 均分子量)，皱缩和溶胀(即在溶剂中)粒度分布(和峰值和重均直径)，马克-豪温克图($\log[\eta]$ 对 $\log M$, 其中 $[\eta]$ 是特性粘数和 M 是分子量)，在测试溶剂中的体积溶胀因子(VSF)，和 PS-表观分子量分布(和分子量平均值和多分散性)。使用窄分子量分布聚苯乙烯(PS)和，更优选也使用窄分子量分布聚环氧乙烷(PEO)标准物测定普适标定曲线。曲线是 $\log([\eta]*M)$ 对洗脱体积的图。 $[\eta]*M$ 的乘积与流体力学体积成比例。由于理想 SEC 根据流体力学体积区分分子，因此独立于聚合物组成或构造获得单一普适标定曲线。因此，采用普适标定曲线和特性粘数的知识在每个 SEC 洗脱体积增量下，可以在每个洗脱体积增量下计算未知样品的绝对分子量。

干燥皱缩粒子的重均直径， D_w 计算如下：

在每个洗脱体积增量下的绝对 M 和聚合物浓度数据考虑到绝对分子量平均值和分布的计算。根据如下公式将绝对分子量轴转变成粒度轴：

$$D_w(\text{以 nm 计}) = 2 * [(M_w) * (L^{-1}) * (\text{密度}^{(-1)}) * (10^{21})] * 0.75 * (\pi^{-1})^{1/3}$$

其中 M_w 是以 g/mol 计的绝对重均分子量， L 是阿佛加德罗数，密度是干燥聚合物以 g/cm³ 计的密度， 10^{21} 是转化 cm³ 成 nm³ 的因子，并

假定球形形状($V=4/3\pi r^3$)。因子 2 转化 r (半径)成 D_w (重均直径)。

也方便地从 SEC/DV 测试确定体积溶胀因子(VSF)。具体地, VSF 定义为除以非溶胀体积的溶胀体积。由于 SEC/DV 试验在良溶剂中进行, 如在溶胀状态中进行在试验期间测量的体积特性粘数。可以通过 Einstein 公式预测球的非溶胀特性粘数:

$$[\eta](non-swollen) = (1/density) * \lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{((\frac{n}{n_0}) - 1)}{\phi} = \frac{2.5}{density}$$

non-swollen: 非溶胀

density: 密度

其中 ϕ 是粒子的体积分数。VSF 根据如下公式计算(将密度乘入以下公式以成为属类的):

$VSF = \text{溶胀体积} / \text{未溶胀体积} = [\eta](\text{溶胀的}) / [\eta](\text{非溶胀的}) = [\eta](\text{溶胀的}) * (\text{干燥聚合物的密度}) / 2.5$

其中 $[\eta](\text{溶胀的})$ 是在 SEC/DV 试验中测定的体积特性粘数(体积/溶质质量)。干燥 PS 的密度(1g/cm^3)用于本发明优选的交联聚苯乙烯粒子的情况。

测定生产的粒子重均直径的第二方法是由标准 SEC-激光光散射(SEC-LLS)方法。使用标准 SEC 方法, 和洗脱样品的检测是由静态激光光散射检测器, 该检测器在 3 个角度下测量散射强度。可以由此方法直接测量绝对重均分子量, 如在如下参考文献中所述: (1) 聚合物化学 (Polymer Chemistry), Malcolm P.Stevens, 第 2 版, Oxford University Press, 1990, 53-57 页; (2) 聚合物科学教科书 (Textbook of Polymer Science), Fred W. Billmeyer, Jr., 第 3 版, Wiley-Interscience Publishers, 1984, 199-204 页; (3) Philip Wyatt, “大分子的绝对表征 (Absolute Characterization of macromolecules)”, Analytica Chimica Acta, 272, 1-40 (1993), 和皱缩的重均直径, D_w 可以从其由以下公式计算:

$$D_w(\text{以 nm 计}) = 2 * [(M_w) * (L^{-1}) * (\text{密度}^{(-1)}) * (10^{21})] * 0.75 * (\pi^{-1})^{1/3}$$

其中 M_w 是以 g/mol 计的绝对重均分子量, L 是阿佛加德罗数, 密度是干燥聚合物以 g/cm^3 计的密度, 10^{21} 是转化 cm^3 成 nm^3 的因子, 密

度是干燥聚苯乙烯的密度, 1g/cm^3 , 和假定球形形状($V=4/3\pi r^3$)。因子 2 转化 r (半径)成 D_w (重均直径)。

测量 z 均粒径的第三种方法是在良溶剂, 如四氢呋喃(THF)中动态光散射的标准方法, 如在以上列出的参考文献中讨论的那样。从溶胀的 z 均直径, 由此方法测定的 $D_{z \text{ 良溶剂}}$, 皱缩的 z 均直径, D_z 可以从以下公式计算:

$$D_z(\text{以 nm 计})=D_{z \text{ 良溶剂}}*[VSF_{\text{良溶剂}}]^{-1/3}$$

其中 $VSF_{\text{良溶剂}}$ 是由差示粘度测定法, 在良溶剂中测量的该值, 如上所述。

可以由如下公式将 z 均皱缩粒径转化成重均皱缩粒径, D_w :

$$D_w(\text{以 nm 计})=D_z(\text{以 nm 计})*[M_w/M_z]^{1/3}$$

其中 M_w 和 M_z 是从上述 SEC DV 方法测量的绝对重均和 z 均分子量。

组合物基本没有金属离子。由标准电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)或中子活化分析(NAA)方法测定金属含量。

粒子的多分散性(M_w/M_n)小于 3.0, 优选小于 2.5, 更优选小于 2.0。从相对于绝对峰值分子量为 4,000,000-578 的线性聚苯乙烯标准物的分子量分布获得多分散性。多分散性提供组合物粒度变化的近似。

最后, 粒子的特征为对于峰值分子量范围, 马克-豪温克图的斜率绝对值小于 0.4, 优选小于 0.3, 更优选小于 0.2。马克-豪温克图的斜率给出粒子形状的指示, 斜率为 0.7 是基本线性聚合物的特性和斜率为 0 是三维牛顿型物体(例如球形)的特性。要检验的马克-豪温克图斜率是从相应于第 25 重量百分点的 M (绝对分子量)到第 75 重量百分点的 M 。

粒子可能在粒子内部和在表面上保持残余反应性乙烯基。此外, 粒子可在内部和/或在表面上包含残余烯烃以外的官能团。例如, 粒子可包含羟基、羧酸酯、卤素、胺、酰胺、酯、或乙炔官能团。这些官能团可以作为如下单体的残余组分存在: 如 α -氯甲基苯乙烯、氯苯乙烯、丙烯酸或甲基丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸或甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸或甲基丙烯酸 4-羟丁酯、苯基乙炔基苯乙烯、乙烯基苯甲酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、N-乙烯基甲酰胺、二乙烯基苯、1,3-二异丙烯基苯等, 或可以由如下方式加入: 通过残余乙烯基与官能化

化合物的反应如粒子中的乙烯基与氢在催化剂上的反应，或与含有至少一个氢-硼键的试剂的反应，随后获得的硼-碳键氧化以形成醇官能团。

本发明人发现本发明的粒子特别用作制备交联多孔膜中的成孔剂 (porogen)。在此情况下，将粒子与前体结合或混合成交联的基体材料。这样基体材料的例子包括基于苯并环丁烯的树脂，如购自 The Dow Chemical Company 的 CycloteneTM 树脂、聚亚芳基树脂和聚亚芳基醚树脂，如购自 The Dow Chemical Company 的 SiLKTM 聚亚芳基树脂、硅倍半氧烷 (silsesquioxane) 等。优选，将成孔剂接枝到基体前体上。当成孔剂上的残余烯键式不饱和基团可用于与单体上的反应性基团反应时，这可以由在 B-阶段(部分聚合)之前向单体中加入成孔剂完成。或者，一些 B-阶段可以在成孔剂的加入之前发生和可以通过将混合物经历如下条件而接枝成孔剂：该条件足以引起成孔剂上的残余烯键式不饱和基团与 B-阶段反应产物中的残余反应基团反应。然后将混合物涂敷到基底上(优选溶剂涂敷的,如例如由已知方法旋转涂敷)。交联基体并通过将其加热至超过它的热分解温度除去成孔剂。这些多孔膜用于制备集成电路制品，其中膜将导电材料线彼此分隔和电绝缘。

实施例

按接收时那样使用试剂：苯乙烯(S,99%,Aldrich)，二乙烯基苯(DVB,tech,80%,Aldrich)，1,3-二异丙烯基苯(DIB,96%,Aldrich)，4-丙烯酸羟丁酯(Aldrich)，H₂O₂(30%含水,Fisher)，过氧化氢叔丁基(TBHP,70%,Aldrich)，抗坏血酸(Aldrich)，1-戊醇(Fisher)，Aerosol-OTTM 离子型表面活性剂(AOT,10%含水,Sigma)，十二烷基硫酸钠(SDS,98%,Aldrich)，9-硼双环[3,3,1]壬烷(9-BBN,在四氢呋喃中的0.5M,Aldrich)，Tergitol NPTM 系列壬基酚乙氧基化物(The Dow Chemical Company)和 Tergitol 15-sTM(The Dow Chemical Company)系列仲醇乙氧基化物。在超纯去离子水(UPDI-H₂O,通过 Barnstead 净化器,电导率 <10⁻¹⁷Ω⁻¹)在氮气下进行所有的聚合。如接收时那样，在整个过程中使用 Fisher Scientific HPLC 级溶剂。

间歇聚合：采用轻度搅拌通过混合单体混合物，表面活性剂混合

物和水制备乳液。采用顶部搅拌(700-1000rpm)，将乳液引入合适尺寸的控制温度的 N_2 净化反应器(玻璃或不锈钢)。将乳液搅拌和采用氮气净化至少 20 分钟。在设定温度(除非另外说明 $30^\circ C$)下快速引入 30% H_2O_2 或 70%TBHP 和适当抗坏血酸溶液(通常 2wt%含水的)。除非在表 A 中另外说明，允许聚合持续 1 小时。典型地在引发之后 3-15 分钟观察到 $5-17^\circ C$ 的放热。

粒子分离：方法 1:向给定体积的胶乳中，加入等体积的甲乙酮(MEK)。将获得的悬浮液在 2000rpm 下离心 20 分钟(IEC Centra GP8R,1500G-力)。滗析液体和将固体在 1x 最初体积的 1:1UPDI H_2O :丙酮中再悬浮，离心，滗析(重复两次)和在干燥空气流中干燥固体~70 小时。

粒子分离：方法 2:向给定体积的胶乳中，加入等体积的 MEK。如上离心获得的悬浮液。滗析液体和然后将固体在 UPDI H_2O 中共混，然后加入到丙酮(等体积)中。然后将它过滤，采用几倍体积甲醇或 1:1UPDI H_2O :丙酮，然后 UPDI H_2O ，然后甲醇洗涤。在干燥空气流中干燥固体~70 小时。

粒子分离：方法 3:向给定体积的胶乳中，加入等体积的甲乙酮(MEK)。如上离心获得的悬浮液。滗析液体和将固体溶于最小量的 THF 溶剂，然后通过缓慢加入 THF 溶液到 5-10 倍过量甲醇沉淀，过滤，采用甲醇洗涤滤饼，并如上干燥。

实施例 1:

此实施例显示本发明方法中的代表性间歇聚合。根据以上的通用间歇聚合过程进行间歇聚合试验，根据表 A 中的配方制备初始乳液，该乳液的尺寸和粒子特性见表 A。由方法 2 分离粒子。

表 A

实施 例#	单体混合物		其它单体或 溶剂,g	表面活性剂混合物		UPDI	引发剂		SEC*	SEC	PS-相对
	苯 烯 g	DVB-80 g		Tergitol NP-15, g	Tergitol NP-4, g	H2O,g	70%TBHP ml	30%H2O2 ml	Dv, nm	VSF	PDI**
1	32.34		6.16g DIB	52.5		160		2.9	10.5	2.79	1.14
2	34.65	3.85		52.5		160	3.9	4.8	13.3	4.76	nd
2	36	4				+75	3	5	13.8	4.2	nd
2	36	4				+50	3	5	13.8	3.9	nd
2	36	4				+50	3	5	16.7	3.37	1.48
对 比	45	6.25		39.75	3.228	189.5		1.88	7.1	3.8	nd
例											
1+											
3	20.88	2.32	1.2g 甲苯	48.7	3.2	183.5		1.88	nd	nd	nd
4	15.6	0.83	0.177g 丙烯酸 4- 羟 丁 酯 , 16.1g 1-戊醇			423		1.23	14.4	3	1.2

+此实施例运行 90 分钟。

*使用仅对聚苯乙烯标定的柱获得 SEC DV 结果。申请人认识到这样的柱得到采用非离子型表面活性剂制备的粒子的重均直径，该重均直径在一定程度上低于由测定平均直径的其它方法获得的数值。使用对聚苯乙烯和聚环氧乙烷两者标定的柱获得与其它方法更一致的结果。

**使用仅对聚苯乙烯标定的柱获得 SEC DV 结果。申请人认识到这样的柱得到采用非离子型表面活性剂制备的粒子的多分散性，该多分散性在一定程度上低于由测定多分散性的其它方法获得的数值。使用对聚苯乙烯和聚环氧乙烷两者标定的柱获得更可靠的结果。

实施例 2:

此实施例显示本发明方法中的多间歇聚合。如在通用过程中所述, 在 30°C 下, 使用 3.9ml TBHP 和 4.8ml 2%抗坏血酸使乳液配方聚合 1 小时(第 1 样品), 该乳液配方包含 52.5g Tergitol™NP-15, 160g UPDI H₂O, 和 38.5g 90/10(w/w)苯乙烯/二乙烯基苯单体混合物。然后加入另外 75ml UPDI H₂O 和 40.0g 单体混合物, 将反应搅拌 1 小时, 然后采用 3.0ml TBHP 和 5.0ml 2%抗坏血酸在 30°C 下引发, 搅拌反应 1 小时(第 2 样品)。然后加入另外 50ml UPDI H₂O 和 40.0g 单体混合物, 然后采用 3.0ml TBHP 和 5.0ml 2%抗坏血酸在 30°C 下引发, 搅拌反应 1 小时(第 3 样品)。然后加入另外 50ml UPDI H₂O 和 40.0g 单体混合物, 然后采用 3.0ml TBHP 和 5.0ml 2%抗坏血酸在 30°C 下引发, 搅拌反应 1 小时(第 4 样品)。由方法 2 分离粒子。

对比例 1:

根据通用间歇过程使用表 A 中显示的反应物进行聚合, 由方法 3 分离粒子。由 NAA 将 Na⁺测定为 27+/-1 ppm。

实施例 3: 脱除金属的离子交换:

此实施例显示通过阳离子交换精制由本发明方法制备的粒子的方法。根据通用间歇过程进行聚合, 不分离粒子。将获得的胶乳分成两个等分试样, 空白未处理的等分试样和通过洗涤的(UPDI H₂O)Dowex 50-W XT 强酸(H⁺形式)阳离子交换树脂的 7"x3/4"直径柱而处理的等分试样。结果见下表:

样品	Ppm 钠	Ppm 钾
未处理的	2.3±0.1	140±7
处理的	N.D.@0.1	N.D.@0.5

N.D.=在规定的检测极限下检测不出。

实施例 4:

此实施例显示尽管可以精制采用离子型表面活性剂制备的粒子中

所保持的金属水平比本发明方法制备的粒子中的更高。然而这样精制的粒子可能满足本发明组合物的限制。

在烧瓶中采用在室温下搅拌混合如下物质：苯乙烯(15.6g)，二乙烯基苯(80%,0.83g)，十二烷基硫酸钠(45.1g)，1-戊醇(16.1g)，丙烯酸4-羟丁酯(0.177g)和 UPDI 水(423g)。搅拌混合物直到对眼睛清晰。将混合物采用氮气净化 20 分钟，和在氮气下加热到 30℃。加入过氧化氢(30%含水,1.23mL)和 2%抗坏血酸水溶液(2.05mL)。聚合继续 60 分钟。由方法 1 分离固体。SEC DV 分析指示粒子直径是 14.4nm，和体积溶胀因子是 3.0。精制：将 1.5g 获得的聚合物溶于 15mL CH₂Cl₂，在硅胶上进行层析(70-230 目)，采用 CH₂Cl₂ 洗脱，在溶剂蒸发之后回收 1.39g。金属含量由 ICP/MS 测定和在表 B 中给出。

实施例 5：

半间歇聚合：将 Tergitol™15-s-15 表面活性剂(52.8g)和水(211.2g)加入到氮气层保护的反应器中，搅拌并采用氮气净化 30 分钟，加热到设定温度(30℃)。在 90 分钟内连续加入由如下物质组成的单体混合物：苯乙烯(45.0g)，和二乙烯基苯-80(3.0g)，1,3-二异丙烯基苯(9.0g)，和 4-叔丁基苯乙烯(3.0g)，和两种引发剂物流，一种为 30wt%过氧化氢(9.0g)和一种为 2.0wt%含水抗坏血酸(3.0g)。对于单体混合物加入速率是 43.9ml/hr，对于 H₂O₂ 是 6.0ml/hr，对于抗坏血酸溶液是 2.0ml/hr。在加入完成之后允许反应进行 5 分钟。由 SEC DV 方法得到的重均直径是 15.4nm，体积溶胀因子是 2.10(使用对聚苯乙烯和聚氧乙烯标定的柱获得 SEC DV 结果)，PS 相对的多分散性是 1.30。由动态光散射测量的皱缩 z 均直径是 17.5nm。从由 SEC-LLS 方法测量的绝对重均分子量计算的皱缩重均直径是 16.6nm。由方法 2 分离粒子。在表 B 中报导金属水平。在氮气下在 500℃下在热处理之后的残余物由 TGA 分析测定为 0.37wt%。马克-豪温克图和分子量分布图见图 1。

在图 1 中，分子量分布图的 y 轴是关于 logM 的微分重量分数(dw/dlogM)，x 轴是在对数刻度上作图的分子量(M)。对于马克-豪温克图，y 轴是在对数刻度上以分升/克表示的特性粘数相对也在对数刻度上作图的 M。特性粘数值(称为 IV)由正方形表示而 dw/dlogM 值由平滑

黑线表示。

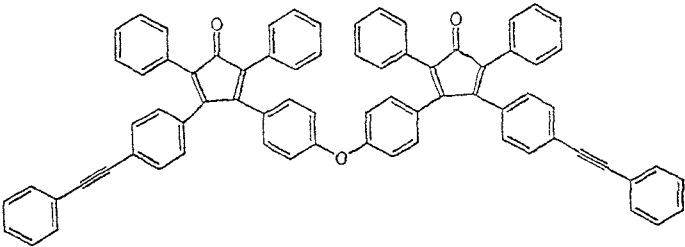
表 B-以十亿分之一份的金属含量

实施例	2	对比例 1	3	4	5
元素					
铝	110			320	300
镁	*			240	*
钙	510			1350	430
铜	*			660	110
铁	170			340	280
钾	*		ND@500ppb ¹	480	*
钠	290	27000 ¹	ND@100ppb ¹	100	220
锌	*			870	*
铬	*			*	*
钴	*			*	*
总计	1080	nd	nd	4360	1340

*=在或大于定量化水平(LOQ)未检测，通常 100ppb。在大于此 LOQ 下未检测的其它元素是：Ba、Be、Bi、Cd、Cs、Co、Ga、In、Pb、Li、Mn、Mo、Ni、Rb、Ag、Sr、Th、Sn、Ti，和 V.I.NAA 分析，仅 Na&/或 K。

实施例 6:

此实施例显示使用实施例 5 的粒子作为成孔剂制备多孔膜。向装配有侧臂气体入口阀的圆底烧瓶中加入 3.00 克如下结构式的单体，



1.28 克以上实施例 5 中所述的粒子，8.0mL γ 丁内酯溶剂，和特氟隆搅拌棒。在采用硅橡胶隔膜帽密封反应烧瓶之后，通过重复抽空和采用干燥的无氧氮气的净化将混合物脱气。然后在约 150℃下采用搅拌将它放入油浴中然后将浴的温度升高到并保持在 200-205℃下五小时的时

间。在反应完成时，通过将它从加热的油浴除去而冷却反应混合物并将 12.6mL 环己酮加入以稀释反应产物到 15wt%总固体。使用 0.45 μ m 尼龙过滤器膜过滤最终混合物并在清洁室环境中将一部分混合物旋转到硅片 (silicon wafer) 上。在氮气气氛下在 150 $^{\circ}$ C 下将该片放置在热板上 2 分钟以除去溶剂，然后冷却到室温。然后将涂敷的片放入加热炉并在 7 $^{\circ}$ C/分钟的加热速率下在氮气气氛中加热到 430 $^{\circ}$ C 并保持在该温度下 40 分钟。在冷却到室温时，通过测量它的折光率，光散射性能，和获得透射电子显微照片(TEM)以协助测定孔度，从而表征获得的交联多孔介电膜。与非多孔聚合物膜的 1.6335 相比，获得的折光率数值是 1.4691。这指示膜是真正多孔的。检验使用 TEM 的样品膜揭示大约 7-32nm 的孔度范围，平均孔度约 13nm。

实施例 7:

交联聚苯乙烯纳米粒子的硼氢化

此实施例显示获得含有另外官能团，在此情况下为羟基的纳米粒子的一种方法。将一克相似于实施例 1 那些的粒子与 10ml THF 和 9-硼双环壬烷(9-BBN)在 THF(0.5M,7ml)中的溶液混合。将反应混合物加热回流并在该温度下搅拌 1 小时。在冷却到 30 $^{\circ}$ C 之后，加入 NaOH(3M,5ml)。最后，将混合物采用 1.5ml 30%过氧化氢骤冷和采用二氯甲烷萃取。在蒸发溶剂之后，将交联的聚苯乙烯粒子混合物沉淀入甲醇以得到羟基官能化的交联聚苯乙烯粒子。羟基测量是由采用在四氢呋喃中的甲苯磺酰基异氰酸酯的滴定，如本领域已知的那样，得到 28 个 OH 基团每个交联聚苯乙烯分子和 IR 光谱显示在 3590 cm^{-1} 的 OH 伸展带。使用相同的方法，将采用二乙烯基苯作为交联剂而不是 1,3-二异丙烯基苯制备的交联聚苯乙烯纳米粒子转化成羟基官能化粒子。相对乙烯基含量在此情况下从 0.136 降低到 0.074，基于如下文献中公开的拉曼光谱方法：Sundell 等人，Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.) 1993,34,546。

实施例 8

八(8)克丙烯酸甲酯，8 克甲基丙烯酸甲酯和 4 克甲基丙烯酸烯丙

酯分别采用活化的碱性氧化铝(50-200 微米)处理以除去抑制剂然后结合。将 Tergitol NP30(乙氧基化壬基酚表面活性剂)(61.29g 的 70%活性)和来自 Rhodia Inc.的 6.87 克 Igepal CO-660 乙氧基化壬基酚表面活性剂溶于 200ml 去离子水并引入搅拌的带夹套反应器中。然后采用在 200rpm 工作的搅拌器,将反应器采用氮气净化 30 分钟。将 10ml 10%过氧化氢溶液和 10ml 1%抗坏血酸溶液连续引入反应器。通过注射泵将如下混合物注入反应器:

在 4ml/小时速率下的 16.9ml 单体混合物,在 2.0ml/小时下的 10ml 10%过氧化氢溶液和在 2.0ml/小时下的 10ml 1%抗坏血酸溶液。将反应器在 200rpm 下搅拌和采用氮气在 20ml/min 下净化并将温度保持恒定在 24°C。光子关联光谱(Photon correlation spectroscopy)用于测定获得产物的数目和体积平均粒度。数均粒度是 16.1nm 而体积平均粒度是 21.6nm。

将相等体积的甲醇加入到以上组合物并将获得的沉淀物在 2000rpm 和 5°C 下离心 30 分钟。滗析上清液并将固体在 100ml 丙酮中再悬浮。将悬浮液通过加入 200ml 去离子水沉淀,离心和滗析上清液。将固体干燥过夜。

可以采用此实施例的粒子根据实施例 6 中说明的过程制备多孔膜。

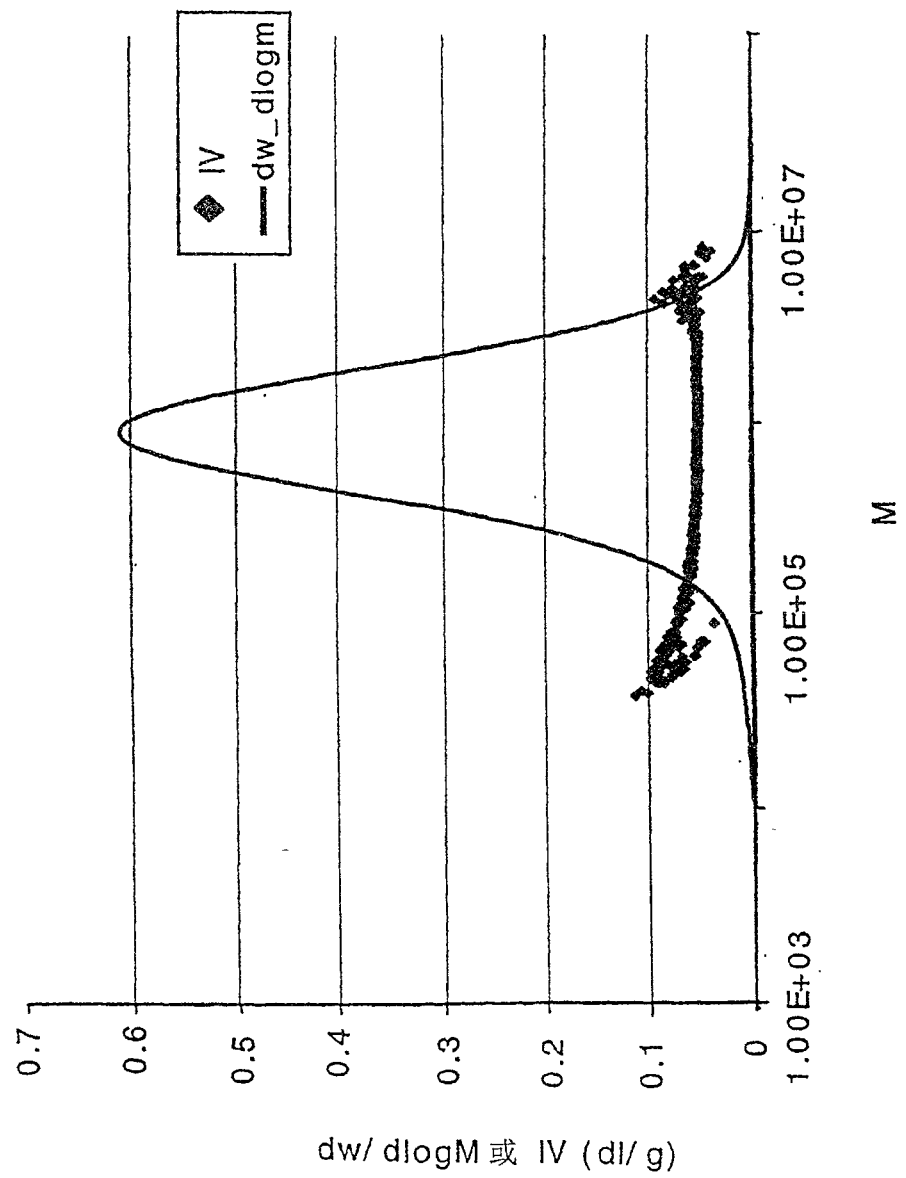


图1