(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111491991 A
(43)申请公布日 2020.08.04

(21)申请号 201880081394.4

(22)申请日 2018.11.15

(30)优先权数据
62/587,053 2017.11.16 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.06.16

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2018/059002 2018.11.15

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2019/097449 EN 2019.05.23

(71)申请人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 德里克·J·德纳
小克林顿·P·沃勒
珍妮·M·布鲁斯
巴拉特·R·阿查理雅
布兰东·A·巴特林
麦克尔·S·格拉夫
诺亚·O·山提
法比安·施托尔岑堡
萨蒂德尔·K·纳亚尔

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
代理人 郭国清 宫方斌

(51)Int.Cl.
C08J 9/28(2006.01)
C08J 9/00(2006.01)

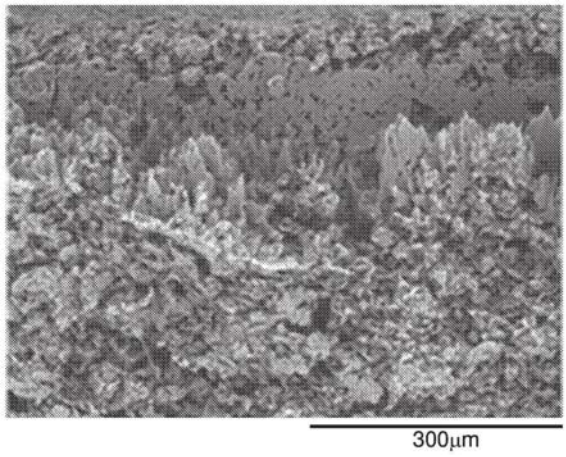
权利要求书2页 说明书50页 附图30页

(54)发明名称

制备聚合物基质复合材料的方法

(57)摘要

本发明提供了制备聚合物基质复合材料的方法,该聚合物基质复合材料包含多孔聚合物网络结构;以及分布在该聚合物网络结构内的多个颗粒,该方法包括:将热塑性聚合物、热塑性聚合物可溶于其中的溶剂和多个颗粒组合以提供浆液;使浆液成形为制品;在环境中加热该制品以保留基于浆液中溶剂的重量计至少90重量%的溶剂,以及诱导热塑性聚合物与溶剂相分离以提供聚合物基质复合材料。



CN 111491991 A

1.一种制备聚合物基质复合材料的方法,所述聚合物基质复合材料包含多孔聚合物网络结构;以及分布在所述聚合物网络结构内的多个颗粒,所述方法包括:

将热塑性聚合物、溶剂和多个导热颗粒组合以提供浆液;

使所述浆液成形为制品;

在环境中加热所述制品以在所述制品中保留基于所述制品中的所述溶剂的重量计至少90重量%的所述溶剂,并且溶解基于所述热塑性聚合物的总重量计至少50重量%的所述热塑性聚合物;以及

诱导所述热塑性聚合物与所述溶剂相分离以提供所述聚合物基质复合材料。

2.根据权利要求1所述的方法,所述方法还包括在诱导所述热塑性聚合物与所述溶剂相分离之后,从成形制品中去除所述溶剂的至少一部分。

3.根据权利要求2所述的方法,其中基于所述成形制品中的所述溶剂的重量计,去除至少90重量%的所述溶剂,其中基于所述成形制品中的所述溶剂的重量计,所述成形制品在去除至少90重量%的所述溶剂之前具有第一体积,其中基于所述成形制品中的所述溶剂的重量计,所述成形制品在去除至少90重量%的所述溶剂之后具有第二体积,并且其中所述第一体积和所述第二体积之间的差小于10%。

4.根据权利要求3所述的方法,其中所述制品具有第一主表面和第二主表面,其中端部垂直于所述第一主表面和所述第二主表面,并且其中所述端部在所述溶剂去除期间不受约束。

5.根据权利要求3或4所述的方法,其中所述成形且相分离的制品在所述溶剂去除之后具有至少5%的孔隙率。

6.根据权利要求1所述的方法,其中未从所述成形制品中去除溶剂。

7.根据任一项前述权利要求所述的方法,其中所述诱导相分离包括热诱导相分离中的至少一者。

8.根据任一项前述权利要求所述的方法,其中所述浆液中的所述聚合物具有熔点,其中所述溶剂具有沸点,并且其中组合是在低于所述浆液中的所述聚合物的所述熔点下并且在低于所述溶剂的所述沸点下进行。

9.根据任一项前述权利要求所述的方法,其中所述浆液中的所述聚合物具有熔点,并且其中所述诱导相分离是在低于所述浆液中的所述聚合物的所述熔点下进行。

10.根据任一项前述权利要求所述的方法,所述方法还包括拉伸或压缩所述聚合物基质复合材料中的至少一者。

11.根据权利要求1至9中的任一项所述的方法,所述方法还包括在施加压缩力的同时向所述聚合物基质复合材料施加振动能量。

12.根据任一项前述权利要求所述的方法,其中所述聚合物基质复合材料具有在0.05g/cm^{3}至10g/cm^{3}范围内的密度。

13.根据任一项前述权利要求所述的方法,其中所述聚合物基质复合材料具有至少5%的孔隙率。

14.根据任一项前述权利要求所述的方法,其中所述颗粒为声学活性颗粒。

15.根据权利要求14所述的方法,其中所述声学活性颗粒包括声学活性金属氧化物颗粒。

16.根据权利要求1至13所述的方法,其中所述颗粒为软磁颗粒。

17.根据任一项前述权利要求所述的方法,其中所述多孔聚合物网络结构包含以下中的至少一种:聚丙烯腈、聚氨酯、聚酯、聚酰胺、聚醚、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚砜、聚苯醚、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚烯烃、苯乙烯或苯乙烯基无规和嵌段共聚物、氯化聚合物、氟化聚合物或乙烯和氯三氟乙烯的共聚物。

18.根据任一项前述权利要求所述的方法,其中所述多孔聚合物网络结构包含多个互连形态。

19.根据任一项前述权利要求所述的方法,其中所述多孔聚合物网络结构包含数均分子量在5×10^4g/mol至1×10^7g/mol范围内的聚合物,并且其中所述聚合物基质复合材料呈厚度在50微米至7000微米范围内的片的形式。

20.根据任一项前述权利要求所述的方法,其中所述多孔聚合物网络结构是通过可混溶的热塑性聚合物-溶剂溶液的诱导相分离来制备。

21.根据权利要求20所述的聚合物基质复合材料,其中所述诱导相分离为热诱导相分离。

22.根据任一项前述权利要求所述的方法,其中基于所述聚合物基质复合材料的总重量计,所述颗粒以在15至99范围内的重量分数存在。

制备聚合物基质复合材料的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2017年11月16日提交的美国临时专利申请62/587053的权益，该临时专利申请的公开内容全文以引用方式并入本文。

背景技术

[0003] 通常，基于颗粒和粘结剂的体积，可在传统颗粒填充的复合材料(致密聚合物膜、粘合剂等)中实现的最大颗粒负载不超过约40体积％至60体积％。将超过60体积％的颗粒掺入传统的颗粒填充的复合材料中通常是不可实现的，因为此类高颗粒负载的材料不能经由涂布或挤出方法来加工并且/或者所得复合材料变得非常易碎。传统的复合材料通常还用粘结剂完全包封颗粒，从而防止进入颗粒表面并且最小化潜在的颗粒与颗粒接触。

[0004] 高分子量聚合物，诸如超高分子量聚乙烯(UHMWPE)和聚丙烯(UHMWPP)是期望的，因为它们提供优异的分子缠结和韧性。然而，诸如UHMWPE(即，平均分子量超过1,000,000g/mol的聚乙烯)的聚合物往往难以经由挤出来加工。即使在熔融状态下，UHMWPE也具有相对高的粘度，从而需要显著的机械功以成型。UHMWPE的熔融加工所需的机械功剪切聚合物并降低聚合物分子量。UHMWPE的熔融加工通常需要使用溶剂，通常为烃(例如矿物油、萘烷或煤油)作为加工助剂。在用挤出设备加工时，即使添加加工助剂，也可发生长链聚乙烯分子的机械撕裂。在聚合物熔体中掺入高负载的颗粒进一步扩大了挤出加工问题，诸如进料、混合、剪切、粘度和磨损。因此，常规方法在其制备具有高颗粒负载的制品的能力方面受到限制。

[0005] 期望能够制造高颗粒负载的制品的改善方法和工艺。

发明内容

[0006] 本公开描述了一种制备聚合物基质复合材料的方法，所述聚合物基质复合材料包含多孔聚合物网络结构；以及分布在所述聚合物网络结构内的多个颗粒，所述方法包括：

[0007] 将热塑性聚合物、溶剂和多个导热颗粒组合(例如，混合或共混)以提供浆液；

[0008] 使所述浆液成形为制品(例如，层)；

[0009] 在环境中加热所述制品以在所述制品中保留基于所述制品中所述溶剂的重量计至少90重量％(在一些实施方案中，至少91重量％、92重量％、93重量％、94重量％、95重量％、96重量％、97重量％、98重量％、99重量％或甚至至少99.5重量％)的所述溶剂，并且溶解基于所述热塑性聚合物的总重量计至少50％(在一些实施方案中，至少55％、60％、65％、70％、75％、80％、85％、90％、95％、96％、97％、98％、99％或甚至100％)的所述热塑性聚合物；以及

[0010] 诱导所述热塑性聚合物与所述溶剂相分离以提供所述聚合物基质复合材料。

[0011] 如本文所用，“可混溶的”是指物质以所有比例混合(即，以任何浓度彼此完全溶解)形成溶液的能力，其中对于某些溶剂-聚合物体系，可需要热使聚合物与溶剂混溶。相反，如果很大一部分没有形成溶液，则物质是不混溶的。例如，丁酮在水中是显著可溶的，但

这两种溶剂是不可混溶的，因为它们不能以所有比例溶解。

[0012] 如本文所用，“相分离”是指其中颗粒均匀地分散在均相聚合物-溶剂溶液中的过程，该均相聚合物-溶剂溶液(例如通过温度的变化)转变成连续的三维聚合物基质复合材料。在聚合物变得可与溶剂混溶之前形成期望的制品，并且相分离是热诱导相分离(TIPS)方法。

[0013] 在TIPS方法中，使用升高的温度使非溶剂变成聚合物的溶剂，然后降低温度，使溶剂返回到用于聚合物的非溶剂中。有效地，当去除足够的热时，热溶剂变成孔形成剂，并且失去溶剂化能力。用于TIPS方法中的溶剂可以是挥发性或非挥发性的。

[0014] 出乎意料的是，为了使用本文所述的方法制备聚合物基质复合材料，相对高的颗粒负载允许制备可成型为层的浆液，该浆液在溶剂被加热以变得与聚合物可混溶时保持其形式。所用的溶剂通常是挥发性的，并且随后蒸发。

[0015] 通常，基于颗粒和粘结剂的体积，可在传统颗粒填充的复合材料(致密聚合物膜、粘合剂等)中实现的最大颗粒负载不超过约40体积％至60体积％。将超过60体积％的颗粒掺入传统的颗粒填充的复合材料中通常是不可实现的，因为此类高颗粒负载的材料不能经由涂布或挤出方法来加工并且/或者所得复合材料变得非常易碎。传统的复合材料通常还用粘结剂完全包封颗粒，从而防止进入颗粒表面并且最小化潜在的颗粒与颗粒接触。通常，来自颗粒填充的复合材料的响应(例如，热、电、化学、生物)随着颗粒负载的增加而增加，从而使得可期望更高的颗粒负载。令人惊奇的是，用本文所述的方法获得的高含量的溶剂和相分离形态使得能够以相对较低量的高分子量粘结剂实现相对较高的颗粒负载。多通孔的相分离形态还允许样品在相对较低至相对较高的颗粒浓度下是可透气的。高颗粒负载也有助于最小化可在相分离期间形成的薄无孔聚合物层的形成。此外，使用本文所述的方法制备的聚合物基质复合材料是相对柔性的，并且倾向于不脱落颗粒。虽然不想受到理论的限制，但据信使用本文所述的方法制备的聚合物基质复合材料的实施方案的另一个优点在于，颗粒不用粘结剂完全涂布，从而能够实现高度的颗粒表面接触，而不会由于粘结剂的多孔性质而掩蔽。应当指出的是，层的压缩可显著增强颗粒与颗粒接触。即使在升高的温度(例如，135℃)下，高分子量粘结剂也不易于在不存在溶剂的情况下流动。

[0016] 本文所述方法的实施方案可允许在加工成期望的可用制品的情况下具有相对高的颗粒负载。由本文所述方法的实施方案提供的相对高度填充的制品的实施方案可具有与填料颗粒的相对低的粘结剂接触，从而允许相对高孔隙度的制品。此类开放性可显著降低常规颗粒结合体系中存在的掩蔽效应，以及有利于相对高的表面活性颗粒或多孔制品中的活性颗粒暴露于液体或气体。

[0017] 通过本文所述的方法制备的聚合物基质复合材料的实施方案可用于例如导热或绝热膜；声音有源器件；导电装置；电绝缘装置；具有高介电效率的电绝缘装置；磁导介质；物理膨胀介质；吸收介质；过滤器；整料；超低密度(刚性或柔性)介质；催化剂载体；色谱介质；传感器；指示剂；发光介质；吸热介质和阻火材料。

附图说明

[0018] 图1为本文所述的示例性聚合物基质复合材料的示意图。

[0019] 图2为本文所述的另一种示例性聚合物基质复合材料的示意图。

[0020] 图3为本文所述的另一种示例性聚合物基质复合材料的示意图。

[0021] 图4-10为本文所述的示例性聚合物基质复合材料(分别为实施例1、2、3、4、5、8和10)的横截面的扫描电镜(SEM)显微图。

[0022] 图11-13为本文所述的示例性聚合物基质复合材料(分别为实施例12、13和14)的横截面的扫描电镜(SEM)显微图。

[0023] 图14、图16和图18示出了本文所述的示例性聚合物基质复合材料(分别为实施例15、16和17)的横截面的扫描电镜(SEM)显微图。

[0024] 图15A、图17A和图19A示出了本文所述的示例性未膨胀的聚合物基质复合材料(分别为实施例15、16和17)的顶视图的数字光学相机照片。

[0025] 图15B、图17B和图19B示出了本文所述的示例性膨胀的聚合物基质复合材料(分别为实施例15、16和17)的顶视图的数字光学相机照片。

[0026] 图20A和图20B示出了本文所述的示例性聚合物基质复合材料(实施例18)的横截面的扫描电镜(SEM)显微图。

[0027] 图21A和图21B示出了本文所述的示例性聚合物基质复合材料(实施例19)的横截面的扫描电镜(SEM)显微图。

[0028] 图22示出了本文所述的示例性聚合物基质复合材料(实施例20)的横截面的扫描电镜(SEM)显微图。

[0029] 图23示出了本文所述的示例性聚合物基质复合材料(实施例21)的横截面的扫描电镜(SEM)显微图。

[0030] 图24为示出了本文所述的示例性聚合物基质复合材料(实施例22)的横截面的扫描电镜(SEM)显微图的示意图。

[0031] 图25为示出了本文所述的示例性聚合物基质复合材料(实施例34)的横截面的扫描电镜(SEM)显微图的示意图。

[0032] 图26为示出了本文所述的示例性聚合物基质复合材料(实施例35)的横截面的扫描电镜(SEM)显微图的示意图。

[0033] 图27和28示出了本文所述的示例性聚合物基质复合材料(分别为实施例38和39)的横截面的扫描电镜(SEM)显微图。

[0034] 图29、图30A、图30B、图32和图33示出了本文所述的示例性聚合物基质复合材料(分别为实施例42、43、44和45)的横截面的扫描电镜(SEM)显微图。

[0035] 图31示出了在将本文所述的聚合物基质复合材料(实施例43)的圆盘置于100mL水中之后水吸收的数字图像。

[0036] 图34-37示出了本文所述的示例性聚合物基质复合材料(分别为实施例46、47、48和49)的横截面的扫描电镜(SEM)显微图。

[0037] 图38为测定本文所述的包含声学活性颗粒的聚合物基质复合材料的声压水平(SPL)的测试构型的示意图。

[0038] 图39为示出了本文所述的示例性聚合物基质复合材料(实施例50)的横截面的扫描电镜(SEM)显微图的示意图。

[0039] 图40为示出了本文所述的示例性聚合物基质复合材料(实施例53)的横截面的扫描电镜(SEM)显微图的示意图。

具体实施方式

[0040] 本公开描述了一种制备聚合物基质复合材料的方法，所述聚合物基质复合材料包含多孔聚合物网络结构；以及分布在所述聚合物网络结构内的多个颗粒，所述方法包括：

[0041] 将热塑性聚合物、溶剂和多个颗粒组合(例如，混合或共混)以提供浆液；

[0042] 使所述浆液成形为制品(例如，层)；

[0043] 在环境中加热所述制品以在所述制品中保留基于所述制品中所述溶剂的重量计至少90重量％(在一些实施方案中，至少91重量％、92重量％、93重量％、94重量％、95重量％、96重量％、97重量％、98重量％、99重量％或甚至至少99.5重量％)的所述溶剂，并且溶解基于所述热塑性聚合物的总重量计至少50％(在一些实施方案中，至少55％、60％、65％、70％、75％、80％、85％、90％、95％、96％、97％、98％、99％或甚至100％)的所述热塑性聚合物；以及

[0044] 诱导所述热塑性聚合物与所述溶剂相分离以提供所述聚合物基质复合材料。

[0045] 在一些实施方案中，聚合物网络结构可包括至少一种热塑性聚合物，或者基本上由其组成或由其组成。示例性热塑性聚合物包括聚氨酯、聚酯(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚乳酸)、聚酰胺(例如尼龙6、尼龙6,6和多肽)、聚醚(例如聚环氧乙烷和聚环氧丙烷)、聚碳酸酯(例如双酚A聚碳酸酯)、聚酰亚胺、聚砜、聚醚砜、聚苯醚、聚丙烯酸酯(例如由一种或多种包含丙烯酸酯官能团的单体的加成聚合形成的热塑性聚合物)、聚甲基丙烯酸酯(例如由一种或多种包含甲基丙烯酸酯官能团的单体的加成聚合形成的热塑性聚合物)、聚烯烃(例如聚乙烯和聚丙烯)、苯乙烯和苯乙烯基无规和嵌段共聚物、氯化聚合物(例如聚氯乙烯)、含氟聚合物(例如聚偏二氟乙烯；四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物；乙烯和四氟乙烯的共聚物；六氟丙烯；和聚四氟乙烯)，以及乙烯和氯三氟乙烯的共聚物。在一些实施方案中，热塑性聚合物包括均聚物或共聚物(例如嵌段共聚物或无规共聚物)。在一些实施方案中，热塑性聚合物包括至少两种热塑性聚合物类型的混合物(例如聚乙烯和聚丙烯的混合物或聚乙烯和聚丙烯酸酯的混合物)。在一些实施方案中，聚合物可为聚乙烯(例如超高分子量聚乙烯)、聚丙烯(例如超高分子量聚丙烯)、聚乳酸、聚(乙烯共氯三氟乙烯)和聚偏二氟乙烯中的至少一种。在一些实施方案中，热塑性聚合物为单一热塑性聚合物(即它不是至少两种热塑性聚合物类型的混合物)。在一些实施方案中，热塑性聚合物基本上由聚乙烯(例如超高分子量聚乙烯)组成或由聚乙烯组成。

[0046] 在一些实施方案中，用于制备本文所述的聚合物基质复合材料的热塑性聚合物是粒度小于1000微米(在一些实施方案中，在1微米至10微米、10微米至30微米、30微米至100微米、100微米至200微米、200微米至500微米、500微米至1000微米范围内)的颗粒。

[0047] 在一些实施方案中，多孔聚合物网络结构包含以下中的至少一种：聚丙烯腈、聚氨酯、聚酯、聚酰胺、聚醚、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚砜、聚苯醚、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚烯烃、苯乙烯或苯乙烯基无规和嵌段共聚物、氯化聚合物、氟化聚合物或乙烯和氯三氟乙烯的共聚物。在一些实施方案中，多孔聚合物网络结构包含数均分子量在5×10^4g/mol至1×10^7g/mol范围内的聚合物(在一些实施方案中，数均分子量在1×10^6g/mol至8×10^6g/mol、2×10^6g/mol至6×10^6g/mol，或甚至3×10^6g/mol至5×10^6g/mol的范围内)。出于本公开的目的，数均分子量可通过本领域的已知技术测量(例如凝胶渗透色谱法(GPC))。GPC可在用于热塑性聚合物的合适溶剂中进行，连同使用窄分子量分布聚合物标准(例如窄分子

量分布聚苯乙烯标准)。热塑性聚合物通常表征为部分结晶的,表现出熔点。在一些实施方案中,热塑性聚合物的熔点可以在120℃至350℃的范围内(在一些实施方案中,在120℃至300、120℃至250℃或甚至120℃至200℃的范围内)。热塑性聚合物的熔点可通过本领域已知的技术测量(例如在用5mg至10mg样品在10℃/min的加热扫描速率下进行的差示扫描量热法(DSC)测试中测量的起始温度,同时样品处于氮气气氛下)。

[0048] 在一些实施方案中,聚合物网络结构是连续的网络结构(即聚合物相包括作为具有连续空隙或在空隙之间形成互连并延伸贯穿整个结构的孔的开孔的结构)。在一些实施方案中,按体积计至少2%(在一些实施方案中,至少5%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、95%或甚至100%)的聚合物网络结构可以是连续的聚合物网络结构。应当指出的是,出于本公开的目的,由颗粒构成的聚合物基质复合材料的体积部分不被认为是聚合物网络结构的一部分。在一些实施方案中,聚合物网络在两个颗粒之间延伸,从而形成互连颗粒的网络。

[0049] 选择溶剂(例如第一溶剂),使得其形成可混溶的聚合物-溶剂溶液。溶剂可以是至少两种单独溶剂的共混物。在一些实施方案中,当聚合物为聚烯烃(例如聚乙烯和聚丙烯中的至少一种)时,溶剂可以是例如以下中的至少一种:矿物油、四氢化萘、十氢化萘、邻二氯苯、环己烷甲苯混合物、十二烷、石蜡油/蜡、煤油、异链烷烃流体、邻二甲苯/环己烷混合物(1/1wt/wt)、茨烯、1,2,4三氯苯、辛烷、橙油、植物油、蓖麻油或棕榈仁油。在一些实施方案中,当聚合物为聚偏二氟乙烯时,溶剂可以是例如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯或1,2,3-三乙酰氧基丙烷中的至少一种。可以去除溶剂,例如通过蒸发去除。高蒸气压溶剂尤其适于这种去除方法。然而,如果第一溶剂具有低蒸气压,则可期望具有较高蒸气压的第二溶剂来萃取第一溶剂,随后蒸发第二溶剂。例如,在一些实施方案中,当矿物油用作第一溶剂时,处于升高的温度(例如约60℃)的异丙醇或甲基九氟丁基醚($C_4F_9OCH_3$)、乙基九氟丁基醚($C_4F_9OC_2H_5$)和反式-1,2-二氯乙烯(例如可以商品名NOVEC 72DE购自明尼苏达州圣保罗市的3M公司(3M Company,St.Paul,MN))的共混物可用作萃取第一溶剂的第二溶剂,随后蒸发第二溶剂。在一些实施方案中,当将植物油或棕榈仁油中的至少一种用作第一溶剂时,处于升高的温度(例如约60℃)下的异丙醇可用作第二溶剂。在一些实施方案中,当碳酸亚乙酯用作第一溶剂时,水可用作第二溶剂。

[0050] 在一些实施方案中,可以将少量其他添加剂添加到聚合物基质复合材料中以赋予附加功能或充当加工助剂。这些添加剂包括粘度调节剂(例如热解法二氧化硅、嵌段共聚物和蜡)、增塑剂、热稳定剂(例如,诸如例如以商品名“Irganox 1010”购自德国路德维希港的巴斯夫公司(BASF,Ludwigshafen,Germany))、抗微生物剂(例如银和季铵)、阻燃剂、抗氧化剂、染料、颜料和紫外线(UV)稳定剂。

[0051] 通常将浆液连续混合或共混,以防止或减少聚合物和/或颗粒与溶剂的沉降或分离。在一些实施方案中,使用本领域已知的技术对浆液脱气以去除残留的空气。

[0052] 可使用本领域已知的技术将浆液形成为制品,所述技术包括刮涂、辊涂(例如通过限定的辊隙进行辊涂)以及通过具有合适尺寸或轮廓的任何数量的不同模具进行涂布。

[0053] 在本文所述方法的一些实施方案中,组合在低于聚合物的熔点并且低于溶剂的沸点的温度下进行。

[0054] 在本文所述方法的一些实施方案中,加热在高于可混溶的热塑性聚合物-溶剂溶

液的熔点并且低于溶剂的沸点的至少一个温度下进行。

[0055] 在本文所述方法的一些实施方案中，诱导相分离在低于浆液中的聚合物的熔点的至少一个温度下进行。虽然不想受到束缚，但据信在一些实施方案中，用于制备与聚合物的可混溶共混物的溶剂可导致聚合物中的熔点降低。本文所述的熔点包括低于聚合物溶剂体系的任何熔点降低。

[0056] 在本文所述方法的一些实施方案中，可在相分离期间形成聚合物网络结构。在一些实施方案中，可通过可混溶的热塑性聚合物-溶剂溶液的诱导相分离来提供聚合物网络结构。在一些实施方案中，(例如，经由淬火至比加热期间使用的温度低的温度的热诱导相分离(TIPS))热诱导相分离。可以例如在空气、液体中或在固体界面上提供冷却，并且冷却可变化以控制相分离。聚合物网络结构可以固有地是多孔的(即，具有孔)。孔结构可以是开放的，使得能够从聚合物网络结构的内部区域到聚合物网络结构的外表面和/或在聚合物网络结构的第一表面和聚合物网络结构的对置的第二表面之间进行流体连通。

[0057] 在本文所述方法的一些实施方案中，溶剂与聚合物的重量比为至少9:1。在一些实施方案中，颗粒与聚合物的体积比为至少9:1。在一些实施方案中，为了便于制造，可期望在室温下形成层。通常，在使用相分离的层形成期间，相对小的孔特别容易在溶剂萃取期间塌缩。通过本文所述的方法可实现的相对高的颗粒与聚合物负载可减少孔塌缩并产生更均匀的无缺陷聚合物基质复合材料。

[0058] 在如本文所述制备的聚合物基质复合材料的一些实施方案中，基于聚合物基质复合材料(不包括任何溶剂)的总重量计，颗粒在1重量％至99重量％的范围内(在一些实施方案中，在15重量％至99重量％、25重量％至98重量％、50重量％至98重量％、75重量％至98重量或甚至93重量％至97重量％的范围内)存在，并且可取决于例如所用的具体的颗粒。

[0059] 聚合物网络结构可被描述为多孔聚合物网络或多孔相分离的聚合物网络。一般来讲，(如此制备的)多孔聚合物网络包括互连的多孔聚合物网络结构，所述结构包含多个互连形态(例如，原纤、结节、节点、开孔、闭孔、叶状花边、股线、节点、球体或蜂窝结构中的至少一种)。互连的聚合结构可直接粘附到颗粒的表面，并充当颗粒的粘结剂。就这一点而言，相邻颗粒(例如，颗粒或附聚物颗粒)之间的空间可包括聚合物结构，而不是固体基质材料，从而提供期望的孔隙率。

[0060] 在一些实施方案中，聚合物网络结构可包括三维网状结构，其包括聚合原纤的互连网络。在一些实施方案中，单个原纤的平均宽度在10nm至100nm的范围内(在一些实施方案中，在100nm至500nm的范围内，或甚至在500nm至5微米的范围内)。

[0061] 在一些实施方案中，颗粒分散在聚合物网络结构内，使得颗粒(例如，单个颗粒或单个附聚物颗粒)的单个单元的外表面大部分不与聚合物网络结构接触或未被涂布。就这一点而言，在一些实施方案中，基于单个颗粒的外表面的总表面积，聚合物网络结构在单个颗粒的外表面上的平均面积覆盖百分比(即，与聚合物网络结构直接接触的外表面面积的百分比)不大于50％(在一些实施方案中，不大于40％、30％、25％、20％、10％、5％或甚至不大于1％)。

[0062] 在一些实施方案中，聚合物网络结构不渗透内部孔隙或者单个颗粒(例如，单个颗粒或单个附聚物颗粒)的内部表面积大部分不与该聚合物网络结构接触或未被涂布。

[0063] 示例性颗粒包括声学活性颗粒、软磁颗粒、导热颗粒、绝热颗粒、膨胀材料颗粒、功

能性颗粒、介电颗粒、指示剂颗粒、极性溶剂可溶性颗粒、极性溶剂可溶胀颗粒或吸热颗粒。

[0064] -声学活性颗粒

[0065] 如本文所用，“声学活性颗粒”是指材料与冲击在其上或穿过其传播的时间变化的压力波(例如，声波)相互作用以引起波特性(例如，频率、波长、振幅、速度)的变化的能力，这表现为包含所述材料的声音产生装置(例如，扬声器)的谐振频率和/或声压水平输出的变化。这些变化可根据本文的标题分别为“阻抗测试”(参见下文实施例)和“声压水平(SPL)测试”(参见下文实施例)的测试方法来测量。如本文所用，“声学活性”材料为这样的材料，根据阻抗测试或声压水平(SPL)测试，该材料在平均在200Hz至500Hz的频率范围内将具有1cm^{3}后部体积的扬声器系统的谐振频率(F_0)降低至少10Hz，或者将具有1cm^{3}后部体积的扬声器系统的声压水平(SPL)改善至少0.1dB。

[0066] 在一些实施方案中，基于声学活性颗粒和聚合物(不包括任何溶剂)的总重量计，声学活性颗粒在50重量％至99重量％的范围内(在一些实施方案中，在70重量％至98重量％、80重量％至95重量％或甚至94重量％至98重量％的范围内)存在于聚合物基质复合材料中。

[0067] 示例性声学活性颗粒包括分子筛、富勒烯和碳纳米管，以及包含金属氧化物(例如二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、氧化锆(ZrO_3)、氧化镁(MgO)和氧化铁黑(Fe_3O_4))的颗粒。在一些实施方案中，声学活性材料可具有不含或基本上不含沸石和活性炭的组合物。

[0068] 在一些实施方案中，声学活性材料可具有内部孔隙率。如本文所用，“内部孔隙率”可指声学活性材料颗粒或声学活性材料的附聚物内的一个或多个连续或不连续的空隙体积。一个或多个空隙体积可与声学活性材料颗粒或声学活性材料颗粒的附聚物的表面相交，或者可完全包含在声学活性材料颗粒或声学活性材料颗粒的附聚物内。一个或多个空隙体积可在大气压、低于大气压的压力或高于大气压的压力下填充有空气或另一种气体或气体的混合物。在一些实施方案中，声学活性材料可具有在介于1nm和100微米之间的范围内的平均孔径。在一些实施方案中，活性材料的孔径可具有双峰分布，具有在1纳米至100纳米范围内的小孔以及在100纳米至100微米范围内的大颗粒间孔。常规孔径分析技术(包括横截面的成像(例如，光学显微镜、扫描电子显微镜或原子力显微镜)以及使用适当的软件，例如ImageJ软件(开源软件，可在例如http://imagej.net上在线获得))分析图像)可用于统计分析孔径和孔径分布。X射线显微断层摄影术和压汞法也可用于分析孔径和/或孔径分布。在一些实施方案中，声学活性材料可具有大于50m^2/g(在一些实施方案中，大于500m^2/g；在一些实施方案中，在50m^2/g至1000m^2/g、300m^2/g至1000m^2/g、500m^2/g至1000m^2/g或甚至300m^2/g至500m^2/g范围内)的比表面积。常规比表面积分析技术(包括布鲁诺尔-埃米特-泰勒(Brunauer-Emmett-Teller)(BET)表面积或油吸收)可用于统计分析比表面积。

[0069] 在一些实施方案中，声学活性材料是疏水的。该材料可被表面处理或改性，以赋予其他亲水材料疏水性。在一些实施方案中，表面处理剂包括硅烷或氟基表面处理剂。在一些实施方案中，疏水表面处理剂以使活性表面位点的消耗最小化同时仍赋予疏水性的浓度施加。在一些实施方案中，基于根据所述表面位点的理论分布和测量的表面积计算的活性表面位点的总数目或者通过诸如O_2化学吸附、醇吸收或本领域技术人员已知的类似技术测量的活性表面位点的总数目，将疏水表面处理剂附接到在0.1％至10％范围内(在一些实施方案中，在0.1％至5％、0.1％至3％或甚至0.5％至3％范围内)的活性表面位点。如本文所用，

术语“活性表面位点”是指可用于离子或共价键合至改性化学物质(例如,孤立的氧原子)的声学活性材料的表面上的化学位点。

[0070] 在一些实施方案中,声学活性材料可为电绝缘的(即,具有至少$1\times10^{10}\Omega\cdot m$的电阻率)。

[0071] 在一些实施方案中,声学活性颗粒具有在100nm至20微米范围内(在一些实施方案中,在500nm至10微米、100nm至2微米、500nm至2微米、1微米至10微米或甚至1微米至5微米范围内)的平均粒度(最长尺寸的平均长度)。在一些实施方案中,声学活性材料可以是由例如内聚力、无机粘结剂或有机粘结剂粘结在一起的多个较小颗粒组成的附聚物颗粒的形式。

[0072] 包含声学活性颗粒的聚合物基质复合材料可作为声学装置(例如扬声器或麦克风)的一部分用于例如电子装置(例如移动电话、平板电脑和笔记本电脑)中。当谐振频率在例如约50Hz至约1500Hz的范围内时,聚合物基质复合材料的实施方案能够降低腔体的谐振频率。在一些实施方案中,聚合物基质复合材料可以例如可为电绝缘且疏水的膜或垫的形式存在于腔体中。聚合物基质复合材料也可用作例如医疗装置、汽车装置和通信装置诸如耳机和音频视频装置中的声学活性材料。对于更多细节,参见例如2017年6月14日提交的具有美国序列号62/519,560的临时申请,该临时申请的公开内容以引用方式并入本文。

[0073] -软铁磁颗粒

[0074] 如本文所用,“软铁磁颗粒”是指磁场定向材料。描述铁磁颗粒材料的术语“软”在本领域中具有其传统含义,并且涉及非磁性材料在被放置在磁场(例如,弱磁场)内时变成磁性的能力。当移除磁场时,软铁磁颗粒材料的感应磁性将基本上消失(即材料在施加的磁场中表现出可逆磁性)。在一些实施方案中,软磁性颗粒材料的矫顽磁性Hc不大于1000A/m(在一些实施方案中,在1A/m至1000A/m的范围内(在一些实施方案中,在10A/m至1000A/m或甚至30A/m至1000A/m的范围内))。软铁磁材料可具有窄磁滞回线(即,如上所述的低矫顽磁性值连同超过300mT(在一些实施方案中,500mT或甚至1.0T)的高磁饱和感应、大于100μ_0的高磁导率(在一些实施方案中,大于1000μ_0或甚至10,000μ_0),其中μ_0=真空的渗透性,$4\pi\times10^{-7}$H/m,并且具有足够低的电导率以便施加的场在操作频率下可接受地穿透到软铁磁颗粒中。这种可允许的最大水平的电导率取决于颗粒中辐射的表层深度,其在大多数情况下应小于软铁磁颗粒的厚度的约两倍。以米为单位的表层深度δ可由以下公式(全部使用MKS单位,并且其中□等于薄片的电导率(以西门子/米为单位))来计算

[0075] $$\delta=\sqrt{1/\pi\mu\sigma f}$$

[0076] 在一些实施方案中,基于软铁磁颗粒和聚合物(不包括任何溶剂)的总重量计,软铁磁颗粒在50重量%至99重量%的范围内(在一些实施方案中,在70重量%至98重量%、80重量%至95重量%或甚至94重量%至98重量%的范围内)存在于聚合物基质复合材料中。

[0077] 在一些实施方案中,软铁磁颗粒材料包括以下中的至少一种:铁、Fe-Cr合金、Fe-Si合金(例如,Fe-Si-Al(例如,以商品名“SENDUST”购自中国天津的天津爱科特克商贸有限公司(TianJin Ecotech Trade Co.,Ltd.,Tianjin,China)),以及Fe-Si-Cr)、FeCoB、铁基无定形合金、纳米晶铁基氧化物、纳米晶铁基氮化物、镍基合金(例如,Ni-Fe合金和Ni-Si合金)、CoNbZr或硼基无定形合金。

[0078] 在一些实施方案中，软铁磁颗粒材料呈薄片形状。薄片可被认为是不规则形状的板状结构，其具有第一主表面和第二主表面和基本上垂直于第一主表面和第二主表面中的至少一者的厚度。在一些实施方案中，软铁磁颗粒材料为软铁磁颗粒薄片材料，其中每个薄片具有第一主表面和垂直于薄片的第一主表面的最大厚度T。在一些实施方案中，软铁磁颗粒薄片材料可通过中值直径D_{50}(其涉及长度尺寸L)和最大厚度T来表征。在一些实施方案中，软铁磁颗粒材料可为各向异性的软铁磁颗粒材料。各向异性的软铁磁颗粒的纵横比可被定义为如例如通过粒度分析测定的中值直径D_{50}除以如例如由图像分析测定的各向异性颗粒的最大厚度。对于一组特定的软铁磁颗粒材料，最大厚度的值可被视为中值T_m。比率$D_{50}:T_m$为中值纵横比。在一些实施方案中，中值纵横比$D_{50}:T_m$在5:1至1000:1的范围内(在一些实施方案中，在10:1至1000:1、20:1至1000:1、5:1至500:1、10:1至500:1、20:1至500:1、5:1至200:1、10:1至200:1或甚至20:1至200:1的范围内)。

[0079] 在一些实施方案中，如在聚合物复合材料的横截面图像中观察和测量的薄片的图像长度Li可被视为薄片的长度，并且薄片的图像厚度Ti可被视为如在聚合物复合材料的横截面图像中观察和测量的薄片的最大厚度。图像可为例如光学显微图或扫描电子显微图(SEM)。对于一组特定的软铁磁颗粒薄片，可以使用标准的统计分析方法，将Li和Ti的值视为薄片的子集的平均值Lia(平均图像长度)和Tia(平均图像厚度)。在一些实施方案中，Lia/Tia在5:1至1000:1、10:1至1000:1、20:1至1000:1、5:1至500:1、10:1至500:1、20:1至500:1、5:1至200:1、10:1至200:1或甚至20:1至200:1的范围内。

[0080] 在一些实施方案中，D_{50}在5微米至5000微米的范围内(在一些实施方案中，在5微米至1000微米、5微米至500微米、5微米至200微米、10微米至5000微米、10微米至1000微米、10微米至500微米、10微米至200微米、25微米至5000微米、25微米至1000微米、25微米至500微米或甚至25微米至200微米的范围内)。

[0081] 在一些实施方案中，软铁磁颗粒薄片材料的薄片具有中值直径D_{50}，并且热塑性聚合物网络结构具有平均孔径P，并且$D_{50}>2P$。在一些实施方案中，D_{50}在25微米至5000微米的范围内，P介于50纳米至25微米之间，并且$D_{50}>2P$(在一些实施方案中，D_{50}在10微米至5000微米的范围内，P在50纳米至25微米的范围内，并且$D_{50}>2P$；D_{50}在25微米至5000微米的范围内，P在50纳米至25微米的范围内，并且$D_{50}>4P$；D_{50}在10微米至5000微米的范围内，P在50纳米至25微米的范围内，并且$D_{50}>4P$；D_{50}在25微米至5000微米的范围内，P在50纳米至25微米的范围内，并且$D_{50}>6P$，或者甚至D_{50}在10微米至5000微米的范围内，P在50纳米至25微米的范围内，并且$D_{50}>6P$)。

[0082] 包含软磁颗粒的聚合物基质复合材料可用于例如无线电力改变应用或其中需要引导或保持磁场远离敏感电子部件和电池的任何其他电子应用。对于更多细节，参见例如2016年12月19日提交的具有美国序列号15/382,834的申请，2018年6月21日公布的美国专利公布2018/0174723，其公开内容以引用方式并入本文。

[0083] -导热颗粒

[0084] 如本文所用，“导热颗粒”是指具有大于2W/(m*K)的热导率的颗粒。在一些实施方案中，基于导热颗粒和聚合物(不包括任何溶剂)的重量计，导热颗粒在15重量％至99重量％的范围内(在一些实施方案中，在25重量％至98重量％、50重量％至98重量％、75重量％至98重量％或甚至93重量％至97重量％的范围内)存在于聚合物基质复合材料中。

[0085] 示例性导热颗粒包括金属、半导体和陶瓷。示例性导热颗粒包含以下中的至少一种:铝、铜、银、石墨、金刚石、SiC、Si_3N_4、AlN、BeO、MgO、Al_2O_3、氢氧化铝、羟基氧化铝、六方氮化硼(h-BN)、立方氮化硼(c-BN)、ZnO、天然硅铝酸盐、或合成硅铝酸盐。

[0086] 导热颗粒的示例性尺寸在数百纳米至数百微米尺寸的范围内。导热颗粒的示例性形状包括不规则、板状、针状、球形形状,以及附聚形式。附聚物的尺寸可在例如几微米至最多并且包括几毫米的范围内。可将颗粒混合以具有多峰尺寸分布,其可例如允许最佳堆积密度。

[0087] 在一些实施方案中,导热颗粒包含非导电颗粒(例如,包含氮化硼、三水合铝、碳化硅和金属氧化物(例如,氧化铝和氧化铁)的陶瓷颗粒)。

[0088] 在一些实施方案中,导热颗粒包含导电颗粒(例如,包含铝、铜、镍和金的金属颗粒)。

[0089] 在一些实施方案中,导热颗粒具有在100nm至2mm的范围内(在一些实施方案中,在200nm至1000nm范围内)的平均粒度(最长尺寸的平均长度)。

[0090] 在一些实施方案中,导热颗粒具有双峰或三峰分布。颗粒的多峰分布可允许更高的堆积效率,改善的颗粒与颗粒接触,并且从而改善热导率。

[0091] 如此制备的包含导热颗粒的聚合物基质复合材料(即,在任何压缩或其他后形成致密化之前)通常具有至少0.3g/cm^3(在一些实施方案中,至少0.4g/cm^3、0.5g/cm^3、1g/cm^3、2g/cm^3、3g/cm^3或甚至至少4g/cm^3;在一些实施方案中,在0.3g/cm^3至7g/cm^3、1g/cm^3至6g/cm^3、2g/cm^3至5g/cm^3或甚至3g/cm^3至4g/cm^3范围内)的密度。

[0092] 在一些实施方案中,包含导热颗粒的聚合物基质复合材料的热导率通过压缩聚合物基质复合材料从而增加聚合物基质复合材料的密度来改善。在一些实施方案中,压缩可在升高的温度(例如,高于聚合物基质的玻璃化转变温度,或甚至在一些实施方案中,高于聚合物基质的熔点)下进行。在一些实施方案中,压缩的聚合物基质复合材料具有至少1g/cm^3(在一些实施方案中,至少2g/cm^3、3g/cm^3、4g/cm^3、5g/cm^3、6g/cm^3、7g/cm^3、8g/cm^3、9g/cm^3或甚至至少10g/cm^3;在一些实施方案中,在1g/cm^3至10g/cm^3、1g/cm^3至9g/cm^3、3g/cm^3至8g/cm^3或甚至4g/cm^3至7g/cm^3范围内)的密度。

[0093] 在一些实施方案中,聚合物基质复合材料的热导率通过压缩聚合物基质复合材料从而增加聚合物基质复合材料的密度来改善。在一些实施方案中,压缩可在升高的温度(例如,高于聚合物基质的玻璃化转变温度,或甚至在一些实施方案中,高于聚合物基质的熔点)下进行。在一些实施方案中,压缩的聚合物基质复合材料具有至少1g/cm3(在一些实施方案中,至少2g/cm^3、3g/cm^3、4g/cm^3、5g/cm^3、6g/cm^3、7g/cm^3、8g/cm^3、9g/cm^3或甚至至少10g/cm^3;在一些实施方案中,在1g/cm^3至10g/cm^3、1g/cm^3至9g/cm^3、3g/cm^3至8g/cm^3或甚至4g/cm^3至7g/cm^3范围内)的密度。

[0094] 在一些实施方案中,包含导热颗粒的聚合物基质复合材料具有小于80%(在一些实施方案中,在0%至80%、0%至70%、0%至60%、10%至80%、10%至70%、10%至60%、10%至50%、10%至40%、10%至30%或甚至5%至20%范围内)的孔隙率。

[0095] 在一些实施方案中,包含导热颗粒的聚合物基质复合材料为层的形式,该层具有在50微米至7000微米范围内的厚度,其中该厚度不包括从该层的基底延伸的任何突出部的高度。

[0096] 在一些实施方案中，在压缩之后，压缩的聚合物基质复合材料的密度为至少1g/cm^3(在一些实施方案中，至少2g/cm^3、3g/cm^3、4g/cm^3、5g/cm^3、6g/cm^3、7g/cm^3、8g/cm^3、9g/cm^{3}或甚至至少10g/cm^3；在一些实施方案中，在1g/cm^{3}至10g/cm^3、1g/cm^{3}至9g/cm^3、3g/cm^{3}至8g/cm^{3}或甚至4g/cm^{3}至7g/cm^{3}的范围内)。

[0097] 在一些实施方案中，压缩包含导热颗粒的聚合物基质复合材料通过增加颗粒与颗粒接触而增加其密度和热导率。如果使用诸如铜的导电颗粒，则可通过作为增加压缩的函数的减小电阻来测量增大的颗粒与颗粒接触。在一些实施方案中，未压缩聚合物基质复合材料的电阻在14兆欧姆至至少100兆欧姆的范围内。在一些实施方案中，压缩的聚合物基质复合材料的电阻在0.5欧姆至13,000欧姆的范围内。在一些实施方案中，压缩聚合物基质复合材料降低其电阻(在一些实施方案中，至少8×10^9％(在一些实施方案中，2.5×10^9％))。

[0098] 压缩增加密度，这固有地降低包含导热颗粒的聚合物基质复合材料的绝缘空气体积(或孔隙率)，因此将增加热导率。同样，与导热颗粒增加的颗粒与颗粒接触可通过增加的热导率来测量。

[0099] 在一些实施方案中，包含导热颗粒的未压缩聚合物基质的贯通平面热导率在0.2W/(m*K)至0.8W/(m*K)的范围内，并且平面内热导率为0.73W/(m*K)至2.5W/(m*K)。在一些实施方案中，压缩的聚合物基质复合材料的贯通平面热导率在0.4W/(m*K)至11.4W/(m*K)的范围内；平面内热导率在0.87W/(m*K)至74W/(m*K)的范围内。

[0100] 在一些实施方案中，压缩包含导热颗粒的聚合物基质复合材料在贯通平面内增加其热导率至少25％(在一些实施方案中，至少100％、1000％、2000％、3000％或甚至至少3500％)，并且在平面内增加至少84％(在一些实施方案中，至少1000％、2000％、3000％、4000％、5000％或甚至至少5400％)。

[0101] 包含导热颗粒的聚合物基质复合材料可用作例如热界面材料(例如，电子器件(例如，电池、马达、冷藏机、电路板、太阳能电池和加热器)中的热导体))。有关通过本文所述方法制备的包含导热颗粒的聚合物基质复合材料的更多细节，还可参见具有美国临时专利申请62/587031(2017年11月16日提交)的共同待审的申请，该专利的公开内容以引用方式并入本文。

[0102] -绝热颗粒

[0103] 如本文所用，“绝热颗粒”是指具有不大于0.1W/(m*K)的热导率的颗粒。在一些实施方案中，基于绝热颗粒和聚合物(不包括任何溶剂)的总重量计，绝热颗粒在15重量％至99重量％的范围内(在一些实施方案中，在5重量％至98重量％、50重量％至98重量％、75重量％至98重量％或甚至84重量％至91重量％的范围内)存在于聚合物基质复合材料中。

[0104] 示例性绝热颗粒包括陶瓷(包括玻璃、结晶陶瓷和玻璃陶瓷)、聚合物和金属。示例性绝热颗粒包括陶瓷(例如，玻璃泡)、蛭石、珍珠岩、硅藻土、气凝胶或聚合物中的至少一种。

[0105] 绝热颗粒的示例性尺寸在数百纳米至数千微米尺寸的范围内。绝热颗粒的示例性形状包括不规则、板状、针状、球形形状，以及附聚形式。附聚物的尺寸可在例如几微米至最多并且包括几毫米的范围内。在一些实施方案中，绝热颗粒为中空、气泡或多孔材料的形式，以捕集更多的空气，从而提供更好的绝热性。

[0106] 在一些实施方案中，绝热颗粒具有在100nm至2mm范围内(在一些实施方案中，在15

微米至125微米或甚至30微米至60微米范围内)的平均粒度(最长尺寸的平均长度)。

[0107] 在一些实施方案中,包含绝热颗粒的聚合物基质复合材料具有至少25%(在一些实施方案中,在25%至50%、30%至60%或甚至40%至90%范围内)的孔隙率。

[0108] 在一些实施方案中,包含绝热颗粒的聚合物基质复合材料为层的形式,该层具有在50微米至7000微米范围内的厚度,其中该厚度不包括从该层的基底延伸的任何突出部的高度。

[0109] 包含绝热颗粒的聚合物基质复合材料可用于例如夹套、冷藏机和管道涂料中。有关通过本文所述方法制备的包含绝热颗粒的聚合物基质复合材料的更多细节,还可参见具有美国临时专利申请62/587035(2017年11月16日提交)的共同待审的申请,该专利的公开内容以引用方式并入本文。

[0110] -膨胀材料颗粒

[0111] 如本文所用,"膨胀材料颗粒"是指当暴露于热时溶胀的颗粒。暴露于热的结果是颗粒体积的增加和颗粒密度的减小。颗粒体积和密度的变化可根据ASTM标准E2786(2015)进行测试,该标准的公开内容以引用方式并入本文。

[0112] 在一些实施方案中,基于膨胀材料颗粒和聚合物(不包括任何溶剂)的总重量计,膨胀材料颗粒在15重量%至99重量%的范围内(在一些实施方案中,在25重量%至98重量%、50重量%至98重量%、75重量%至98重量%或甚至93重量%至97重量%的范围内)存在于聚合物基质复合材料中。

[0113] 膨胀材料颗粒可采用能够由于暴露于高于其活化温度的热而显著增加体积的聚合物材料或无机材料中的至少一种的形式。示例性膨胀材料颗粒包括硅酸钠、嵌入石墨、氢氧化铝、氢氧化镁、多磷酸铵、粘土或蛭石中的至少一种。

[0114] 膨胀材料颗粒的选择可根据例如期望的最终用途而变化。例如,对于约500℃的温度,未膨胀的蛭石材料是期望的,因为它们通常在约300℃至约340℃范围内的温度下开始膨胀,以填充例如膨胀的金属外壳和催化转化器中的整料之间的膨胀间隙。对于在低于约500℃下使用(例如,在柴油整料或颗粒过滤器中使用),可能期望可膨胀石墨或可膨胀石墨与未膨胀蛭石材料的混合物,因为可膨胀石墨通常在约210℃下开始膨胀或鼓胀。经处理的蛭石也是可用的,并且通常在约290℃的温度下膨胀。

[0115] 可用的膨胀材料还包括未膨胀的蛭石矿石、经处理的未膨胀的蛭石矿石、部分脱水的蛭石矿石、可膨胀的石墨(例如,以商品名"GRAFOIL GRADE 338-50"购自俄亥俄州克利夫兰的UCAR炭素有限公司(UCAR Carbon Co.,Inc.,Cleveland,OH)的可膨胀石墨薄片)、可膨胀石墨与经处理和/或未经处理的未膨胀蛭石矿石的混合物、处理后的可膨胀硅酸钠(例如,以商品名"EXPANTROL"购自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company,St.Paul,MN)的不溶性硅酸钠)以及它们的混合物。

[0116] 经处理的未膨胀蛭石薄片或矿石包括通过诸如通过用离子交换盐(例如磷酸二氢铵、硝酸铵、氯化铵、氯化钾和如本领域已知的其他合适的化合物)进行离子交换的方法处理的未膨胀蛭石。

[0117] 掺入聚合物基质复合材料中的膨胀材料的量和类型可显著增加产品的成本。未经处理的膨胀材料,诸如未膨胀的蛭石,通常比经处理的膨胀材料便宜,但可提供不同的膨胀温度以及膨胀量和膨胀速率。

[0118] 在一些实施方案中，膨胀材料颗粒具有允许容易剥落的层状结构。在颗粒的各个层内，可引入流体(例如硫酸)并将其紧密地保持到层的表面(嵌入层中)。当此类材料暴露于热时，保持在层内的流体膨胀。流体的膨胀推压各个层，将它们进一步分离(剥落)。该行为观察到的结果是本体膜体积膨胀。膨胀度和发生膨胀的温度取决于例如嵌入层中的流体的类型。

[0119] 在一些实施方案中，膨胀材料是主要为固相的颗粒，该固相转变为包括固相和气相两者。例如，膨胀材料颗粒可包含在加热时挥发的表面吸附物质。此类颗粒的示例包括与水缔合的那些(例如，脱水硫酸钙)。当这种类型的材料被加热时，与颗粒的表面缔合的水分子中的一些从吸附物质变成蒸气相。吸附物质的释放导致包含颗粒的聚合物基质复合材料的体积变化。所产生的蒸气推压周围的基质，从而导致结构的体积增加。

[0120] 在一些实施方案中，膨胀材料颗粒包括不同(即，不同的活化温度、组成和/或微结构)的第一膨胀材料颗粒和第二膨胀材料颗粒。在一些实施方案中，第一膨胀材料颗粒包括硅酸钠、嵌入石墨、氢氧化铝、氢氧化镁、多磷酸铵、粘土或蛭石中的至少一种。在一些实施方案中，第二膨胀材料颗粒包括硅酸钠、嵌入石墨、氢氧化铝、氢氧化镁、多磷酸铵、粘土或蛭石中的至少一种。组合两种不同的膨胀材料颗粒类型可提供更宽的热活化范围，并且允许具有较低起始温度的更多膨胀。

[0121] 在一些实施方案中，第一膨胀材料颗粒具有在500nm至7000微米范围内(在一些实施方案中，在70微米至300微米、300微米至800微米、800微米至1500微米或甚至1500微米至7000微米范围内)的平均粒度(最长尺寸的平均长度)。在一些实施方案中，第二膨胀材料颗粒具有在500nm至1500微米范围内(在一些实施方案中，在70微米至300微米、300微米至800微米或甚至1500微米至7000微米范围内)的平均粒度(最长尺寸的平均长度)。

[0122] 在一些实施方案中，基于第一膨胀材料颗粒和第二膨胀材料颗粒的总重量计，第一膨胀材料颗粒在15重量％至99重量％的范围内(在一些实施方案中，在25重量％至98重量％、50重量％至98重量％、75重量％至98重量％或甚至93重量％至97重量％的范围内)存在，并且第二膨胀材料颗粒在15重量％至99重量％的范围内(在一些实施方案中，在25重量％至98重量％、50重量％至98重量％、75重量％至98重量％或甚至93重量％至97重量％的范围内)存在。

[0123] 膨胀材料颗粒的示例性尺寸在数百纳米至数千微米尺寸的范围内。膨胀材料颗粒的示例性形状包括不规则和板状、球形以及附聚形式。附聚物的尺寸可在例如几微米至最多并且包括若干毫米的范围内。可将颗粒混合以具有多峰尺寸分布，其可例如允许最佳堆积密度。

[0124] 如此制备的包含膨胀材料颗粒的聚合物基质复合材料(即，在任何压缩或其他后形成致密化之前)通常具有至少0.3g/cm^3(在一些实施方案中，在0.3g/cm^{3}至2.3g/cm^3、0.3g/cm^{3}至2.1g/cm^3、0.3g/cm^{3}至1.5g/cm^{3}或甚至0.3g/cm^{3}至1g/cm^{3}范围内)的密度。

[0125] 在一些实施方案中，包含膨胀材料颗粒的压缩的聚合物基质复合材料具有至少0.3g/cm^3(在一些实施方案中，在0.3g/cm^{3}至2.3g/cm^3、0.3g/cm^{3}至2.1g/cm^3、0.3g/cm^{3}至1.5g/cm^{3}或甚至0.3g/cm^{3}至1g/cm^{3}范围内)的密度。

[0126] 在一些实施方案中，包含膨胀材料颗粒的聚合物基质复合材料具有至少5％(在一些实施方案中，在10％至80％、20％至70％或甚至30％至60％范围内)的孔隙率。

[0127] 在一些实施方案中，包含膨胀材料颗粒的聚合物基质复合材料为层的形式，该层具有在50微米至11000微米范围内的厚度，其中该厚度不包括从该层的基底延伸的任何突出部的高度。

[0128] 包含膨胀材料颗粒的聚合物基质复合材料可用作例如填料、热活化熔丝和阻火装置。关于阻火装置的更多细节一般来讲参见例如美国专利6,820,382(Chambers等人)，该专利的公开内容以引用方式并入本文。关于填料的更多细节一般来讲参见例如美国专利6,458,418(Langer等人)和8,080,210(Hornback，III)，该专利的公开内容以引用方式并入本文。有关通过本文所述方法制备的包含膨胀材料颗粒的聚合物基质复合材料的更多细节，还可参见具有美国临时专利申请62/587039(2017年11月16日提交)的共同待审的申请，该专利的公开内容以引用方式并入本文。

[0129] -功能性颗粒

[0130] 如本文所用，“功能性颗粒”是指包含至少一个能够为颗粒提供吸收、吸附、络合、催化、分离或试剂功能中的至少一者的官能团G的颗粒。

[0131] 由于一个或多个官能团G的存在，功能性颗粒能够与它们所接触的流体或气体内存在的目标物质相互作用。根据它们预期的最终用途“功能”，颗粒可以是有机的或无机的、多孔的或无孔的、以及球形的或非球形的、或者它们的组合。颗粒通常为聚合物的，尽管不一定如此(例如，它们可为金属或玻璃)。一个或多个官能团G可直接附接到颗粒表面或可附接到连接基团，该连接基团继而附接到颗粒。一个或多个基团G可在其合成期间掺入颗粒中，或者可在其制备之后通过本领域熟知的多种方法附接到颗粒。

[0132] 在一些实施方案中，基于功能性颗粒和聚合物(不包括任何溶剂)的总重量计，功能性颗粒在1重量％至99重量％的范围内(在一些实施方案中，在5重量％至99重量％、10重量％至99重量％、5重量％至98重量％、10重量％至98重量％、25重量％至98重量％、50重量％至98重量％、60重量％至98重量％、70重量％至98重量％、80重量％至98重量％、90重量％至98重量％、93重量％至98重量％或甚至95重量％至98重量％的范围内)存在于聚合物基质复合材料中。

[0133] 示例性功能性颗粒包括色谱颗粒(例如，可用于纯化化学或生物物质的那些)。示例性色谱颗粒包括包含可用于离子交换、亲和力、反相、正相、尺寸排阻、多峰、疏水相互作用、金属亲和力、金属螯合物和手性分离的官能团的有机和无机颗粒。示例性功能性颗粒(包括色谱颗粒)购自例如加利福尼亚州赫尔克里的伯乐公司(Bio-Rad,Hercules,CA)(例如，以商品名“UNOSPHERE”、“AFFIGEL”、“AFFI-PREP”、“MACRO-PREP”、“CFT”和“CHT”)；宾夕法尼亚州匹兹堡的通用电气医疗集团(GE Healthcare,Pittsburgh,PA)(例如，以商品名“CAPTO”、“HITRAP”、“MABSELECT”、“SEPHACRYL”、“SEPHADEX”、“SEPHAROSE”、“SUPERDEX”和“SUPEROSE”)；密苏里州圣路易斯的密理博西格玛公司(Millipore Sigma,St.Louis,MO)(例如，以商品名“ESHMUNO”、“PROSEP”、“FRACTOGEL”、“PHARMPREP”、“LICHROPREP”和“FLORISIL”，以及标准硅胶和氧化铝颗粒)；日本东京的东曹生命科学事业部(Tosoh Biosciences,Tokyo,Japan)(例如，以商品名“TSKGEL”和“TOYOPEARL”)；纽约州华盛顿港的颇尔公司(Pall,Port Washington,NY)(例如，以商品名“HYPERD”、“HYPERCEL”、“KANEKA”、“TRISACRYL”和“ULTRAGEL”)；日本东京的三菱化学株式会社(Mitsubishi Chemical Corporation,Tokyo,Japan)(例如，以商品名“DIAION”)；以及马萨诸塞州沃尔瑟姆的赛默-

飞世尔公司(Thermo-Fisher,Waltham,MA)(例如,以商品名“POROS”、“CAPTURESELECT”和“ULTRALINK”)。

[0134] 色谱颗粒也可通过本领域已知的技术制备(参见例如美国专利5,292,840(Heilmann等人)、6,379,952(Rasmussen等人)、7,674,835(Rasmussen等人)、7,674,836(Rasmussen等人)、8,367,198(Wickert等人)、8,592,493(Shannon等人)、8,710,111(Wickert等人)、9,018,267(Shannon等人)和9,056,316(Lawson等人),这些专利的公开内容以引用方式并入本文。示例性功能性颗粒还包括直接共价反应性颗粒(参见例如美国专利5,993,935(Rasmussen等人),其公开内容以引用方式并入本文)。

[0135] 示例性功能性颗粒还包括可用于防污应用的保水两性离子凝胶电解质官能化的颗粒。官能化的颗粒可用正电荷物质和负电荷物质两者接枝以形成高分子电解质分析物。

[0136] 示例性功能性颗粒还包括以沉积的纳米金催化剂为特征的高表面积催化颗粒。沉积在高表面积TiO_2颗粒上的纳米金将催化一氧化碳至二氧化碳、催化氢至水、以及催化甲醛至二氧化碳和水。

[0137] 示例性功能性颗粒还包括以沉积的纳米金催化剂为特征的低表面积催化颗粒,该沉积的纳米金催化剂将优先地将一氧化碳氧化成二氧化碳。此类选择性反应可用于其中期望氧化CO但不氧化H_2的甲醇重整(例如,用于燃料电池)(参见例如美国专利8,314,046(Brady等人)和7,955,570(Insley等人),这些专利的公开内容以引用方式并入本文)。

[0138] 示例性功能性颗粒还包括将具有抗微生物特性的纳米银或纳米银涂布的颗粒。它们还可通过在硫化氢的存在下变黑而用作指示剂。

[0139] 其他示例性功能性颗粒包括胍功能性颗粒。胍功能性颗粒可用于捕集生物物质,因为它们即使在高离子强度的存在下也保持离子相互作用。可用的胍功能性颗粒包括由胍功能性硅烷(参见例如美国专利9,657,038(Griesgraber等人,美国专利公布2018/0038862(Kshirsagar等人),公布于2018年2月8日;和通过交联胍功能性聚乙烯亚胺G-PEI制备的那些(参见例如美国专利公布2017/0049926(Langer-Anderson等人)),这些专利的公开内容以引用方式并入本文)。

[0140] 在功能性颗粒为多孔的那些实施方案中,可能有利的是使用平均粒度在1微米至20微米尺寸范围内的颗粒,因为这倾向于缩短目标物质扩散成与官能团G接触所需的停留时间。

[0141] 功能性颗粒的示例性尺寸在数百纳米至数百微米尺寸的范围内。功能性颗粒的示例性形状包括不规则、板状、针状和球形形状,以及附聚形式。附聚物的尺寸可在例如几微米至最多并且包括几毫米的范围内。

[0142] 在一些实施方案中,功能性颗粒具有在0.1微米至5000微米范围内(在一些实施方案中,在1微米至500微米、1微米至120微米、40微米至200微米或甚至5微米至60微米范围内)的平均粒度(最长尺寸的平均长度)。具有内部孔隙率的颗粒可为非常期望的,因为表面积增加并且G部分具有更大的活性以供纯化的可能性。此类大孔宏观颗粒的示例包括例如美国专利6,423,666(Liao等人)中所述的那些。容量可通过测量可吸附在离子交换颗粒上的带电材料的量来测定。使用大孔宏观颗粒的优点可为在过滤期间较高的通量和减少的停留时间。

[0143] 在一些实施方案中,功能性颗粒包括形成混合模式分离介质的不同的第一功能性

颗粒和第二功能性颗粒(即,疏水相互作用或阳离子或阴离子或亲和力)。在一些实施方案中,第一功能性颗粒包括衍生自氨基(甲基)丙烯酸酯单体或其衍生物的涂层或颗粒,并且第二功能性颗粒包含存在于色氨酸、苯丙氨酸和亮氨酸的氨基酸中的疏水官能团。在一些实施方案中,第一功能性颗粒包括阴离子交换颗粒,并且第二功能性颗粒包括阳离子交换颗粒。在一些实施方案中,混合模式官能团可涂布或聚合在同一颗粒上。在一些实施方案中,包含弱碱、强碱、弱碱盐、强碱盐或它们的组合的离子单体可用于离子交换颗粒的制备中。与仅具有一种相互作用模式的介质相比,混合模式介质有时可为目标物质提供增加的保留或分离能力。有时可使用多于一种不同的功能性颗粒来同时与两种或更多种不同的靶物质相互作用。

[0144] 在一些实施方案中,第一功能性颗粒具有在0.1微米至5000微米范围内(在一些实施方案中,在1微米至500微米、1微米至120微米、40微米至200微米或甚至5微米至60微米范围内)的平均粒度(最长尺寸的平均长度),并且第二功能性颗粒具有在0.1微米至5000微米范围内(在一些实施方案中,在1微米至500微米、1微米至120微米、40微米至200微米或甚至5微米至60微米范围内)的平均粒度(最长尺寸的平均长度)。

[0145] 在一些实施方案中,基于第一功能性颗粒和第二功能性颗粒的总重量计,第一功能性颗粒在1重量%至99重量%的范围内(在一些实施方案中,在5重量%至99重量%、10重量%至99重量%、5重量%至98重量%、10重量%至98重量%、25重量%至98重量%、50重量%至98重量%、60重量%至98重量%、70重量%至98重量%、80重量%至98重量%、90重量%至98重量%、93重量%至98重量%或甚至95重量%至98重量%的范围内)存在,并且第二功能性颗粒在1重量%至99重量%的范围内(在一些实施方案中,5重量%至99重量%、10重量%至99重量%、5重量%至98重量%、10重量%至98重量%、25重量%至98重量%、50重量%至98重量%、60重量%至98重量%、70重量%至98重量%、80重量%至98重量%、90重量%至98重量%、93重量%至98重量%或甚至95重量%至98重量%的范围内)存在。

[0146] 在一些实施方案中,包含功能性颗粒的聚合物基质复合材料还包含非功能性颗粒(即,不是功能性颗粒)。在一些实施方案中,非功能性颗粒包括聚酰胺颗粒(例如,以商品名“ORGASOL”购自宾夕法尼亚州普鲁士王市的阿科玛公司(Arkema,Inc.,King of Prussia,PA)以用作隔离物,从而防止与对烃稀释剂或溶解聚合物粘结剂所需的热敏感的颗粒一起在加热或干燥步骤中发生孔塌缩。非功能性颗粒通常不参与从流体流或气体流中的至少一者去除目标部分。

[0147] 在一些实施方案中,非功能性颗粒具有在0.1微米至5000微米范围内(在一些实施方案中,在1微米至500微米、1微米至120微米、40微米至200微米或甚至5微米至60微米范围内)的平均粒度(最长尺寸的平均长度)。

[0148] 在一些实施方案中,基于聚合物基质复合材料中的功能性颗粒的总重量计,非功能性颗粒在1重量%至99重量%的范围内(在一些实施方案中,在5重量%至99重量%、10重量%至99重量%、5重量%至98重量%、10重量%至98重量%、25重量%至98重量%、50重量%至98重量%、60重量%至98重量%、70重量%至98重量%、80重量%至98重量%、90重量%至98重量%、93重量%至98重量%或甚至95重量%至98重量%的范围内)存在。

[0149] 在一些实施方案中,对于包含功能性颗粒的聚合物基质复合材料,如通过实施例中所述的“气流阻力测试”所测量,该聚合物基质复合材料在25℃下的气流阻力小于300秒/

$50cm^3$/500微米(在一些实施方案中,小于250秒/$50cm^3$/500微米、200秒/$50cm^3$/500微米、100秒/$50cm^3$/500微米、50秒/$50cm^3$/500微米、25秒/$50cm^3$/500微米、20秒/$50cm^3$/500微米、15秒/$50cm^3$/500微米、10秒/$50cm^3$/500微米或甚至小于5秒/$50cm^3$/500微米)。

[0150] 在一些实施方案中,包含功能性颗粒的聚合物基质复合材料具有在至少0.1g/cm^3范围内(在一些实施方案中,至少0.15g/cm^3、0.2g/cm^3、0.25g/cm^3、0.5g/cm^3或甚至至少1g/cm^3;在一些实施方案中,在0.1g/cm^3至2g/cm^3、0.1g/cm^3至1.5g/cm^3、0.1g/cm^3至1g/cm^3或甚至0.1g/cm^3至0.5g/cm^3范围内)的密度。

[0151] 在一些实施方案中,包含功能性颗粒的聚合物基质复合材料具有至少5%(在一些实施方案中,在5%至90%、10%至90%、20%至80%或甚至30%至60%范围内)的孔隙率。

[0152] 在一些实施方案中,包含功能性颗粒的聚合物基质复合材料具有至少1m^2/g(在一些实施方案中,至少5m^2/g、10m^2/g、15m^2/g、20m^2/g、30m^2/g、40m^2/g或甚至至少50m^2/g;在一些实施方案中,在50m^2/g至500m^2/g或甚至200m^2/g至800m^2/g范围内)的表面积。较大表面积的优点可为增加的结合容量。具有相对较大可用表面积的示例性颗粒包括在美国专利7,582,684(Rasmussen等人)中报道的那些,该专利的公开内容以引用方式并入本文。

[0153] 包含功能性颗粒的聚合物基质复合材料可用作例如过滤器或纯化装置(例如,吸收剂、吸附剂、络合剂、酶或其他蛋白质承载载体)或色谱制品。根据具体应用,包含功能性颗粒的聚合物基质复合材料可以是可重复使用的或一次性的。有关通过本文所述方法制备的包含功能性颗粒的聚合物基质复合材料的更多细节,还可参见共同待审的美国临时专利申请62/587041(2017年11月16日提交),该专利的公开内容以引用方式并入本文。

[0154] -介电颗粒

[0155] 如本文所用,“介电颗粒”是指具有1.2至1800的固有相对介电常数的颗粒。

[0156] 在一些实施方案中,基于介电颗粒和聚合物(不包括任何溶剂)的总重量计,介电颗粒在5重量%至98重量%的范围内(在一些实施方案中,在10重量%至98重量%、20重量%至98重量%、25重量%至98重量%、50重量%至98重量%、75重量%至98重量%、80重量%至98重量%、90重量%至98重量%或甚至95重量%至98重量%的范围内)存在于聚合物基质复合材料中。

[0157] 示例性介电颗粒包括无机颗粒,或者涂布有金属和金属氧化物(在一些实施方案中涂布有铝和氧化铝)的玻璃微球或玻璃泡。示例性介电颗粒包括无机(例如,陶瓷)介电颗粒,该无机介电颗粒包含钛酸钡、氧化铝、二氧化钛或$CaCu_3Ti_4O_{12}$中的至少一种。

[0158] 介电颗粒的示例性尺寸在数十纳米至数百微米的范围内。介电颗粒的示例性形状包括不规则、板状、针状、球形形状,以及附聚形式。附聚物的尺寸可在例如几微米至最多并且包括几毫米的范围内。可将颗粒混合以具有多峰尺寸分布,其可例如允许最佳堆积密度。

[0159] 在一些实施方案中,介电颗粒具有在10nm至120微米范围内(在一些实施方案中,在50nm至100nm、15微米至125微米或甚至30微米至60微米范围内)的平均粒度(最长尺寸的平均长度)。

[0160] 在一些实施方案中,介电颗粒具有双峰或三峰分布。颗粒的多峰分布可允许更高的堆积效率,改善的颗粒与颗粒的接触。

[0161] 虽然不想受到理论的限制,但据信填料对聚合物基质的相对介电常数的影响可通过混合物规则来预测(参见例如材料科学与工程聚合物,Oswald等人,第494-496页,2012年

(Materials Science and Polymers for Engineers,Oswald et al.,pp.494-496,2012))。

[0162] $$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m \left(1 - 3\emptyset \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_p}{2\varepsilon_m + \varepsilon_p}\right)$$

[0163] 其中ø为基质中的介电颗粒的体积分数，ε_{eff}、ε_m和ε_p分别为聚合物基质复合材料、聚合物基质和介电颗粒的相对介电常数。

[0164] 如此制备的包含介电颗粒的聚合物基质复合材料(即，在任何压缩或其他后形成致密化之前)通常具有在0.05g/cm^{3}至6g/cm^{3}范围内(在一些实施方案中，在0.05g/cm^{3}至3g/cm^3、0.05g/cm^{3}至2.5g/cm^3、0.05g/cm^{3}至2g/cm^3、0.05g/cm^{3}至1g/cm^{3}或甚至0.05g/cm^{3}至0.2g/cm^{3}范围内)的密度。

[0165] 在一些实施方案中，包含介电颗粒的压缩的聚合物基质复合材料具有至少1g/cm^3(在一些实施方案中，至少4g/cm^{3}或甚至至少6g/cm^3；在一些实施方案中，在1g/cm^{3}至6g/cm^{3}或甚至4g/cm^{3}至6g/cm^{3}范围内)的密度。

[0166] 在一些实施方案中，包含介电颗粒的聚合物基质复合材料具有至少5％(在一些实施方案中，至少10％、20％、30％、35％、40％、45％、50％、55％、60％、65％、70％、75％、80％、85％或甚至至少90％；在一些实施方案中，在25％至90％范围内)的孔隙率。

[0167] 包含介电颗粒的聚合物基质复合材料可用作例如电场绝缘体。关于通过本文所述方法制备的包含介电颗粒的聚合物基质复合材料的更多细节，还可参见具有美国临时专利申请62/587045(2017年11月16日提交)的共同待审的申请，该专利的公开内容以引用方式并入本文。

[0168] -指示剂颗粒

[0169] 如本文所用，“指示剂颗粒”是指在暴露于刺激物(例如，湿度、pH、蛋白质、温度、压力或气体)之后，提供光学、紫外(UV)、红外(IR)、机械、化学或电特性中的至少一者的可检测变化的颗粒。

[0170] 在一些实施方案中，基于指示剂颗粒和聚合物(不包括任何溶剂)的总重量计，指示剂颗粒在1重量％至99重量％的范围内(在一些实施方案中，在1重量％至99重量％的范围内(在一些实施方案中，在5重量％至99重量％、10重量％至99重量％、5重量％至98重量％、10重量％至98重量％、25重量％至98重量％、50重量％至98重量％、60重量％至98重量％、70重量％至98重量％、80重量％至98重量％、90重量％至98重量％、93重量％至98重量％或甚至95重量％至98重量％的范围内)存在于聚合物基质复合材料中。

[0171] 示例性指示剂颗粒包括变色颗粒(例如，酚酞(pH指示剂))、盐(例如，氯化钴(湿度指示剂)、硫酸铜II(蛋白质指示剂)、乙酸铅(硫化氢气体检测器))、金属(例如，银(硫化氢气体检测器))、金属涂布的颗粒(例如，银涂布的颗粒(硫化氢气体检测器))、沸石和活性炭(化学吸收，然后使用高效液相色谱(HPLC)和气相色谱(GC)进行分析测量以定量)。变色在普通可见光的条件下可以可见，或在可见光条件之外可以可见(例如在紫外线的条件下)。例如，一些变色指示剂引起只有在紫外光下可见的荧光。

[0172] 指示剂颗粒的示例性尺寸在数百纳米至数百微米尺寸的范围内。指示剂颗粒的示例性形状包括不规则、板状、针状、球形形状，以及附聚形式。附聚物的尺寸可在例如几微米至最多并且包括几毫米的范围内。

[0173] 在一些实施方案中，指示剂颗粒具有在1微米至5000微米范围内(在一些实施方案中，在5微米至100微米、10微米至50微米或甚至20微米至40微米范围内)的平均粒度(最长尺寸的平均长度)。

[0174] 在一些实施方案中，指示剂颗粒包括不同(即，不同的组成或微结构，或粒度)的第一指示剂颗粒和第二指示剂颗粒。可能期望不同的指示剂颗粒以允许更广泛的应用检测范围(例如，测量其中期望具有基于不同pH范围的不同颜色响应的pH)。在一些实施方案中，期望的是指示剂响应来自多种分析物(例如，用作呼吸器滤筒的使用寿命终止指示剂的有机蒸气和酸性气体)的暴露。

[0175] 在一些实施方案中，第一指示剂颗粒包括变色颗粒(例如，酚酞(pH指示剂))、盐(例如，氯化钴(湿度指示剂)、硫酸铜II(蛋白质指示剂))、乙酸铅(硫化氢气体检测器)、金属(例如，银(硫化氢气体检测器))、金属涂布的颗粒(例如，银涂布的颗粒(硫化氢气体检测器))、沸石和活性炭(化学吸收)，并且其中第二指示剂颗粒包括变色颗粒(例如，酚酞(pH指示剂))、盐(例如，氯化钴(湿度指示剂)、硫酸铜II(蛋白质指示剂))、金属(例如，银(硫化氢气体检测器))、金属涂布的颗粒(例如，银涂布的颗粒(硫化氢气体检测器)、沸石和活性炭(化学吸收))。

[0176] 在一些实施方案中，第一指示剂颗粒具有在1微米至5000微米范围内(在一些实施方案中，在5微米至100微米、10微米至50微米或甚至20微米至40微米范围内)的平均粒度(最长尺寸的平均长度)，并且第二指示剂颗粒具有在1微米至5000微米范围内(在一些实施方案中，在5微米至100微米、10微米至50微米或甚至20微米至40微米范围内)的平均粒度(最长尺寸的平均长度)。

[0177] 在一些实施方案中，基于第一指示剂颗粒和第二指示剂颗粒的总重量计，第一指示剂颗粒在1重量％至99重量％的范围内(在一些实施方案中，在5重量％至99重量％、10重量％至99重量％、5重量％至98重量％、10重量％至98重量％、25重量％至98重量％、50重量％至98重量％、60重量％至98重量％、70重量％至98重量％、80重量％至98重量％、90重量％至98重量％、93重量％至98重量％或甚至95重量％至98重量％的范围内)存在，并且第二指示剂颗粒在99重量％至1重量％的范围内(在一些实施方案中，在95重量％至1重量％、90重量％至1重量％、95重量％至2重量％、90重量％至2重量％、75重量％至2重量％、50重量％至2重量％、40重量％至2重量％、30重量％至2重量％、20重量％至2重量％、10重量％至2重量％、7重量％至2重量％或甚至5重量％至2重量％的范围内)存在。

[0178] 在一些实施方案中，聚合物基质复合材料包含指示剂颗粒，还包含非指示剂颗粒。在一些实施方案中，非指示剂颗粒包含在暴露之后不提供可检测的变化的无机材料或有机材料中的至少一种。非指示剂颗粒可用作隔离物以防止在加热或干燥步骤中发生孔塌缩。它们还可用于稀释指示剂颗粒的响应。它们还可用作增稠剂以增加成形期间的粘度。

[0179] 在一些实施方案中，非指示剂颗粒具有在0.005微米至5000微米范围内(在一些实施方案中，在0.005微米至500微米、0.1微米至200微米或甚至5微米至60微米范围内)的平均粒度(最长尺寸的平均长度)。

[0180] 在一些实施方案中，基于聚合物基质复合材料的总重量计，非指示剂颗粒以在1至99范围内(在一些实施方案中，1至90、1至50、1至20或甚至1至10范围内)的重量分数存在。

[0181] 如此制备的包含指示剂颗粒的聚合物基质复合材料(即，在任何压缩或其他后形

成致密化之前)通常具有在0.05g/cm^{3}至4g/cm^{3}范围内(在一些实施方案中,在0.05g/cm^{3}至3g/cm^3、0.05g/cm^{3}至2.5g/cm^3、0.05g/cm^{3}至2g/cm^3、0.05g/cm^{3}至1g/cm^{3}或甚至0.05g/cm^{3}至0.2g/cm^{3}范围内)的密度。

[0182] 在一些实施方案中,包含指示剂颗粒的压缩的聚合物基质复合材料具有至少1g/cm^3(在一些实施方案中,至少4g/cm^{3}或甚至至少6g/cm^3;在一些实施方案中,在1g/cm^{3}至6g/cm^{3}或甚至4g/cm^{3}至6g/cm^{3}范围内)的密度。

[0183] 在一些实施方案中,包含指示剂颗粒的聚合物基质复合材料具有至少5%(在一些实施方案中,至少10%、20%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%或甚至至少90%;在一些实施方案中,在25%至90%范围内)的孔隙率。

[0184] 包含指示剂颗粒的聚合物基质复合材料可用作例如传感器(例如,用于呼吸器滤筒的使用寿命终止指示剂、蛋白质检测、pH测量、压力感测或湿度传感器)。关于通过本文所述方法制备的包含指示剂颗粒的聚合物基质复合材料的更多细节,还可参见共同待审的美国临时专利申请62/587046(2017年11月16日提交),该专利的公开内容以引用方式并入本文。

[0185] -极性溶剂可溶性颗粒和极性溶剂可溶胀颗粒

[0186] 如本文所用,“可溶性颗粒”是指完全溶于水或至少形成水凝胶的颗粒。可溶性颗粒也可仅部分溶于水(即,在20℃下至少75重量%可溶于水)。如本文所用,“可溶胀颗粒”是指在暴露于水后交联或形成水凝胶的颗粒。例如,在去离子水和蒸馏水中,可溶胀颗粒可吸收其重量的至多300倍(其自身体积的30至60倍),并且可变成至多99.9%的液体。在离子溶液中,吸收性可降至其重量的大约50倍。总吸收性和溶胀能力受用于制备凝胶的交联剂的类型和程度控制。低密度、交联的可溶胀颗粒一般具有较高的吸收容量并且溶胀至较大程度。高度密度、交联的可溶胀聚合物颗粒表现出较低的吸收容量和较小的溶胀性,但颗粒凝胶强度更高并且即使在适度的压力下也可保持颗粒形状。

[0187] 在一些实施方案中,一些颗粒可能不可溶,但随着温度或pH的变化而变得可溶。聚合物基质复合材料中的一些颗粒还可因离子复分解反应、化学反应或与表面活性剂的接触而改变溶解度。

[0188] 在一些实施方案中,可从含有可溶性或可溶胀颗粒的纳米颗粒中释放纳米颗粒,即使纳米颗粒本身可能不可溶。

[0189] 在一些实施方案中,基于可溶性颗粒或可溶性颗粒中的至少一种和聚合物(不包括任何溶剂)的总重量计,极性溶剂可溶性颗粒或极性溶剂可溶胀颗粒中的至少一种在1重量%至99重量%的范围内(在一些实施方案中,在25重量%至98重量%、50重量%至98重量%、60重量%至98重量%、70重量%至98重量%、80重量%至98重量%、93重量%至98重量%或甚至95重量%至98重量%的范围内)存在于聚合物基质复合材料中。

[0190] 示例性可溶性颗粒包括水溶性树脂、盐、无机和有机材料。示例性可溶性颗粒包含以下中的至少一种:氨基酸、蛋白质、盐、碳水化合物、水溶性聚合物、药物、芳香剂、染料、维生素、肥料、杀虫剂、洗涤剂、润滑剂、吸收剂(例如超级吸收剂)、水凝胶、凝结剂、防腐剂、絮凝剂、腐蚀抑制剂、营养物质、酸或碱。

[0191] 示例性极性溶剂可溶胀颗粒包括具有各种交联密度的吸收性和超吸收性聚合物和盐。示例性极性溶剂可溶胀颗粒包括聚丙烯腈的淀粉接枝共聚物、聚(丙烯酸)、部分钠盐

接枝的聚(环氧乙烷)、聚丙烯酰胺共聚物、乙烯马来酸酐共聚物、交联羧甲基纤维素、聚乙烯醇共聚物、交联聚环氧乙烷。

[0192] 可溶性颗粒或可溶胀颗粒的示例性尺寸在数百纳米至数百微米尺寸的范围内。可溶性颗粒或可溶胀颗粒的示例性形状包括不规则、板状、针状、球形形状,以及附聚形式。附聚物的尺寸可在例如几微米至最多并且包括几毫米的范围内。

[0193] 在一些实施方案中,可溶性颗粒或可溶胀颗粒具有在0.1微米至5000微米范围内(在一些实施方案中,在1微米至500微米、1微米至120微米、40微米至200微米、或甚至5微米至60微米范围内)的平均粒度(最长尺寸的平均长度)。

[0194] 在一些实施方案中,可溶性颗粒或可溶胀颗粒中的至少一种包括不同的第一类型和第二类型的(例如,可溶性盐和可溶胀水凝胶)颗粒。可能有利的是,具有多于一种类型的颗粒,例如,对于绷带,可能期望具有吸收体液的可溶胀水凝胶颗粒和为伤口消毒的第二可溶性颗粒,诸如防腐剂。

[0195] 在一些实施方案中,第一可溶性颗粒包含氨基酸、蛋白质、盐、碳水化合物、水溶性聚合物、药物、芳香剂、染料、维生素、肥料、杀虫剂、洗涤剂、润滑剂、吸收剂、凝结剂、絮凝剂、腐蚀抑制剂、营养物质、酸或碱中的至少一种,并且不同的第二可溶性颗粒包含氨基酸、蛋白质、盐、碳水化合物、水溶性聚合物、药物、芳香剂、染料、维生素、肥料、杀虫剂、洗涤剂、润滑剂、吸收剂、凝结剂、絮凝剂、腐蚀抑制剂、营养物质、酸或碱中的至少一种。

[0196] 在一些实施方案中,第一可溶胀颗粒包含吸收剂(例如,超吸收剂)或水凝胶中的至少一种,并且不同的第二可溶胀颗粒包含吸收剂(例如,超吸收剂)或水凝胶中的至少一种。

[0197] 在一些实施方案中,第一可溶性颗粒包含氨基酸、蛋白质、盐、碳水化合物、水溶性聚合物、药物、芳香剂、染料、维生素、肥料、杀虫剂、洗涤剂、润滑剂、吸收剂、凝结剂、絮凝剂、腐蚀抑制剂、营养物质、酸或碱中的至少一种,并且第二可溶胀颗粒包含吸收剂(例如,超吸收剂)或水凝胶中的至少一种。

[0198] 在一些实施方案中,第一可溶性颗粒或可溶胀颗粒具有在0.1微米至5000微米范围内(在一些实施方案中,在1微米至500微米、1微米至120微米、40微米至200微米或甚至5微米至60微米范围内)的平均粒度(最长尺寸的平均长度),并且第二可溶性颗粒或可溶胀颗粒具有在0.1微米至5000微米范围内(在一些实施方案中,在1微米至500微米、1微米至120微米、40微米至200微米或甚至5微米至60微米范围内)的平均粒度(最长尺寸的平均长度)。

[0199] 在一些实施方案中,基于第一指示剂颗粒和第二指示剂颗粒的总重量计,第一可溶性颗粒在1重量%至99重量%的范围内(在一些实施方案中,在25重量%至98重量%、50重量%至98重量%、60重量%至98重量%、70重量%至98重量%、80重量%至98重量%、93重量%至98重量%或甚至95重量%至98重量%的范围内)存在,并且其中第二可溶性颗粒在1重量%至99重量%的范围内(在一些实施方案中,在25重量%至98重量%、50重量%至98重量%、60重量%至98重量%、70重量%至98重量%、80重量%至98重量%、93重量%至98重量%或甚至95重量%至98重量%的范围内)存在。

[0200] 在一些实施方案中,包含极性溶剂可溶性颗粒或极性溶剂可溶胀颗粒中的至少一种的聚合物基质复合材料还包含不溶性和不可溶胀两者的颗粒。在一些实施方案中,不溶

性/不可溶胀颗粒包括纳米颗粒中，例如蛋白质、生物标签和药物的至少一种。可能期望在较大的可溶性颗粒内捕集例如小的水不溶性颗粒以用作递送机制。当可溶性颗粒溶解时，它将释放不溶性纳米颗粒。

[0201] 在一些实施方案中，不溶性/不可溶胀颗粒具有在0.1微米至5000微米范围内(在一些实施方案中，在1微米至500微米、1微米至120微米、40微米至200微米、或甚至5微米至60微米范围内)的平均粒度(最长尺寸的平均长度)。多孔颗粒例如可呈多种形状中的任一种，包括中空的、凝聚的、管状的和杆状的。在一些实施方案中，多孔颗粒具有在中孔到大孔范围内的孔，并且表面积为至少$1m^2/g$。

[0202] 如此制备的包含极性溶剂可溶性颗粒或极性溶剂可溶胀颗粒中的至少一种(即，在任何压缩或其他后形成致密化之前)的聚合物基质复合材料通常具有至少$0.5g/cm^3$(在一些实施方案中，至少$0.5g/cm^3$、$1.0g/cm^3$、$2.0g/cm^3$、$3.0g/cm^3$或甚至至少$4g/cm^3$；在一些实施方案中，在$0.5g/cm^3$至$4g/cm^3$、$0.5g/cm^3$至$3g/cm^3$、$0.5g/cm^3$至$2g/cm^3$或甚至$0.5g/cm^3$至$1.0g/cm^3$范围内)的密度。

[0203] 在一些实施方案中，包含极性溶剂可溶性颗粒或极性溶剂可溶胀颗粒中的至少一种的聚合物基质复合材料具有至少5％(在一些实施方案中，至少10％、20％、30％、35％、40％、45％、50％、55％、60％、65％、70％、75％、80％、85％或甚至至少90％；在一些实施方案中，在25％至90％范围内)的孔隙率。

[0204] 包含极性溶剂可溶性颗粒或极性溶剂可溶胀颗粒中的至少一种的聚合物基质复合材料可用于例如包含聚合物基质复合材料的递送装置中，其中可溶性颗粒或可溶胀颗粒中的至少一种包含试剂材料(例如，活性剂或释放(或可释放)剂中的至少一种)，诸如以下中的至少一种：氨基酸、蛋白质、盐、碳水化合物、水溶性聚合物、药物、芳香剂、染料、维生素、肥料、杀虫剂、洗涤剂、表面活性剂、润滑剂、吸收剂(例如，超吸收剂)、水凝胶、凝结剂、絮凝剂、腐蚀抑制剂、营养物质、酸、碱、防腐剂、指示标记物，或用作微生物生长介质。包含极性溶剂可溶性颗粒或极性溶剂可溶胀颗粒中的至少一种的聚合物基质复合材料具有足够的通用性以用作独立式介质或装配到装置中。

[0205] 具体地讲，包含极性溶剂可溶性颗粒或极性溶剂可溶胀颗粒中的至少一种的聚合物基质复合材料能够使多孔隔膜层中存在多于一种功能(例如，分析物、营养物质、指示剂或用于细胞培养物生长的结构)。此外，包含极性溶剂可溶性颗粒或极性溶剂可溶胀颗粒中的至少一种的聚合物基质复合材料的实施方案能够吸收流体并释放用于伤口敷料中的组分，诸如防腐剂。例如嵌入聚合物基质复合材料中的75％硝酸银和25％硝酸钾颗粒的组合将引起化学反应，该化学反应在与出血伤口接触时烧灼组织并破坏细菌。

[0206] 关于包含极性溶剂可溶性颗粒或极性溶剂可溶胀颗粒中的至少一种的聚合物基质复合材料中硝酸银颗粒的其他用途包括引入常用于提取卤化物的离子：

[0207] Ag^+(水溶液)+X^-(水溶液)→AgX(固体)

[0208] 其中X^-为Cl^-、Br^-或I^-。

[0209] 沉淀物的颜色随卤化物而变化：白色(氯化银)、淡黄色/奶油色(溴化银)、黄色(碘化银)。

[0210] 由高分子量级的水溶性树脂(诸如以商品名“UCARFLOC”或“POLYOX”购自密歇根州米德兰的陶氏化学公司(The Dow Chemical Company,Midland,MI))制成的聚合物基质复

合材料可有效地吸附到许多胶态材料上并用作有效的絮凝剂。所述颗粒可表现出对多种材料的高亲和力，包括二氧化硅、粘土、氧化细煤粉、木质素和细纸屑。关于通过本文所述方法制备的包含极性溶剂可溶性颗粒或极性溶剂可溶胀颗粒中的至少一种的聚合物基质复合材料的更多细节，还可参见共同待审的美国临时专利申请62/587048(2017年11月16日提交)，该专利的公开内容以引用方式并入本文。

[0211] -吸热颗粒

[0212] 如本文所用，“吸热颗粒”是指包含结合水的颗粒，其中结合水在至少90℃的温度下解吸。

[0213] 在一些实施方案中，基于吸热颗粒和聚合物(不包括任何溶剂)的总重量计，吸热颗粒在15重量％至99重量％的范围内(在一些实施方案中，在15重量％至99重量％、25重量％至98重量％、50重量％至98重量％、75重量％至98重量％或甚至93重量％至97重量％的范围内)存在于包含吸热颗粒的聚合物基质复合材料中。

[0214] 示例性吸热颗粒包含吸热材料，该吸热材料包含固相，该固相在加热时转变成固相和气相两者，这导致吸热。在一些实施方案中，颗粒在吸收期间分解。“吸热材料”是指吸收热量的化合物，通常通过释放水合水、通过经历吸收热量的相变(即，液体到气体)、或通过其中反应需要发生净热量吸收的其他化学变化。通常，吸热颗粒具有至少200J/g的吸热。示例性吸热颗粒包含以下中的至少一种：碳酸氢钠、二水合硫酸钙、三水合铝、八水合硫酸镁、草酸铵或硅酸钠。

[0215] 吸热颗粒的示例性尺寸在数百纳米至数百微米尺寸的范围内。吸热颗粒的示例性形状包括不规则、板状、针状、球形形状，以及附聚形式。附聚物的尺寸可在例如几微米至最多并且包括几毫米的范围内。可将颗粒混合以具有多峰尺寸分布，其可例如允许最佳堆积密度。

[0216] 在一些实施方案中，吸热颗粒具有在300nm至700微米范围内(在一些实施方案中，在5微米至300微米、5微米至150微米或甚至1微米至300微米范围内)的平均粒度(最长尺寸的平均长度)。

[0217] 在一些实施方案中，吸热颗粒包括不同(即，不同的组成或微结构，或粒度)的第一吸热颗粒和第二吸热颗粒。在一些实施方案中，第一吸热颗粒包含碳酸氢钠、二水合硫酸钙、三水合铝、八水合硫酸镁、草酸铵或硅酸钠，并且其中第二吸热颗粒包含碳酸氢钠、二水合硫酸钙、三水合铝、八水合硫酸镁、草酸铵或硅酸钠。

[0218] 在一些实施方案中，第一吸热颗粒具有在300nm至700微米范围内(在一些实施方案中，在5微米至300微米、5微米至150微米、或甚至1微米至300微米范围内)的平均粒度(最长尺寸的平均长度)，并且第二吸热颗粒具有在300nm至700微米范围内(在一些实施方案中，在5微米至300微米、5微米至150微米、或甚至1微米至300微米范围内)的平均粒度(最长尺寸的平均长度)。

[0219] 在一些实施方案中，基于第一吸热颗粒和第二吸热颗粒的总重量计，吸热颗粒在15重量％至99重量％的范围内(在一些实施方案中，在25重量％至98重量％、50重量％至98重量％、75重量％至98重量％、或甚至93重量％至97重量％的范围内)存在，并且第二吸热颗粒在15重量％至99重量％的范围内(在一些实施方案中，在25重量％至98重量％、50重量％至98重量％、75重量％至98重量％、或甚至93重量％至97重量％的范围内)存在。

[0220] 如此制备的包含吸热颗粒的聚合物基质复合材料(即,在任何压缩之前)通常具有至少0.3g/cm^3(在一些实施方案中,在0.3g/cm^{3}至2g/cm^3、0.3g/cm^{3}至1.5g/cm^{3}或甚至0.3g/cm^{3}至1g/cm^{3}范围内)的密度。

[0221] 在一些实施方案中,压缩的聚合物基质复合材料具有0.3g/cm^{3}至2.5g/cm^3、或甚至1.5g/cm^{3}至4g/cm^{3}的密度。

[0222] 在一些实施方案中,包含吸热颗粒的聚合物基质复合材料具有至少5%(在一些实施方案中,至少10%、20%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%或甚至至少90%;在一些实施方案中,在25%至90%范围内)的孔隙率。

[0223] 包含吸热颗粒的聚合物基质复合材料可用作例如填料、热能吸收剂和无源电池安全部件。关于通过本文所述方法制备的包含吸热颗粒的聚合物基质复合材料的更多细节,还可参见共同待审的美国临时专利申请62/587054(2017年11月16日提交),该专利的公开内容以引用方式并入本文。

[0224] 在一些实施方案中,聚合物基质复合材料所吸收的能量通过压缩聚合物基质复合材料从而增加聚合物基质复合材料的密度来改善。

[0225] 在一些实施方案中,本文所述的方法还包括在诱导热塑性聚合物与溶剂相分离之后,从成形制品中去除溶剂的至少一部分(在一些实施方案中,基于成形制品中溶剂的重量计,去除至少5重量%、10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、45重量%、50重量%、55重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%、90重量%、95重量%、96重量%、97重量%、98重量%、99重量%、99.5重量%或甚至100重量%的溶剂)。

[0226] 在本文所述方法的一些实施方案中,基于成形制品中溶剂的重量计,去除至少90重量%的溶剂,基于成形制品中溶剂的重量计,成形制品在去除至少90重量%的溶剂之前具有第一体积,基于成形制品中溶剂的重量计,成形制品在去除至少90重量%的溶剂之后具有第二体积,并且第一体积和第二体积之间的差(即(第一体积减去第二体积)除以第一体积乘以100)小于10%(在一些实施方案中,小于9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、1%、0.75%、0.5%或甚至小于0.3%)。挥发性溶剂可例如通过使溶剂从聚合物基质复合材料的至少一个主表面蒸发而从聚合物基质复合材料中去除。可以例如通过添加热、真空或气流中的至少一种来辅助蒸发。易燃溶剂的蒸发可在溶剂级烘箱中实现。然而,如果第一溶剂具有低蒸气压,则可使用具有高蒸气压的第二溶剂萃取第一溶剂,随后蒸发第二溶剂。例如,在一些实施方案中,当矿物油用作第一溶剂时,处于升高的温度(例如约60℃)的异丙醇或甲基九氟丁基醚($C_4F_9OCH_3$)、乙基九氟丁基醚($C_4F_9OC_2H_5$)和反式-1,2-二氯乙烯(可以商品名NOVEC 72DE购自明尼苏达州圣保罗市的3M公司(3M Company,St.Paul,MN))的共混物可用作萃取第一溶剂的第二溶剂,随后蒸发第二溶剂。在一些实施方案中,当将植物油或棕榈仁油中的至少一种用作第一溶剂时,处于升高的温度(例如约60℃)下的异丙醇可用作第二溶剂。在一些实施方案中,当碳酸亚乙酯用作第一溶剂时,水可用作第二溶剂。

[0227] 在所述方法的一些实施方案中,制品具有第一主表面和第二主表面,其中端部垂直于第一主表面和第二主表面,并且在溶剂去除期间,端部不受约束(即,在萃取或拉伸期间不需要约束)。例如,这可以通过在烘箱中不受约束地干燥层的一部分来完成。连续干燥可以例如通过将支撑在带上的层的一部分在输送通过烘箱时干燥来实现。另选地,例如为

便于去除非挥发性溶剂，可以将层的一部分连续地输送通过相容性挥发性溶剂浴，从而交换溶剂，并随后允许对该层进行干燥而不受约束。然而，在溶剂交换期间，并不是所有的非挥发性溶剂都需要从层中去除。少量的非挥发性溶剂可保留并充当聚合物的增塑剂。

[0228] 在所述方法的一些实施方案中，成形且相分离的制品在溶剂去除之后具有至少5％(在一些实施方案中，至少10％、20％、30％、35％、40％、45％、50％、55％、60％、65％、70％、75％、80％、85％或甚至至少90％；在一些实施方案中，在25％至90％范围内)的孔隙率。该孔隙率是由聚合物与溶剂的相分离引起的，所述相分离最初不留下未填充的空隙，因为聚合物基质复合材料中的孔填充有溶剂。在完全或部分去除溶剂，或拉伸制品之后，使聚合物基质复合材料中的空隙空间暴露。颗粒与颗粒的交互作用可以使多孔聚合物基质复合材料因溶剂干燥过程中毛细管诱导的负压而导致的塌缩或变形最小化。

[0229] 在所述方法的一些实施方案中，未从成形制品中去除溶剂(即使在诱导热塑性聚合物与溶剂相分离之后)。这可例如通过使用非挥发性溶剂(例如矿物油或蜡)而不是完成萃取/蒸发步骤来实现。如果含溶剂的复合材料需要未填充的孔隙，则可任选地将它们拉伸以打开聚合物和溶剂基质内的孔。

[0230] 在本文所述方法的一些实施方案中，诱导相分离包括热诱导相分离。在热诱导相分离(固液或液液)的情况下，通过将共混物冷却至低于其熔点来诱导相分离。可以例如在空气、液体中或在固体界面上提供冷却，并且冷却可变化以控制相分离。

[0231] 在诱导相分离之后，可拉伸或压缩成形聚合物网络结构，以例如调谐聚合物基质复合材料的气流阻力。在一些实施方案中，该方法还包括拉伸或压缩聚合物基质复合材料中的至少一者。聚合物基质复合材料的拉伸或压缩可通过本领域已知的常规压延或拉幅工艺来实现。

[0232] 在其中网络结构通过至少压缩力塑性变形的一些实施方案中，可在施加压缩力期间赋予振动能量。在这些实施方案中的一些中，聚合物复合材料为具有无限长度的条带的形式，并且在条带穿过辊隙时执行施加压缩力的步骤。拉伸负载可在穿过此辊隙期间施加。例如，辊隙可在两个辊之间形成，其中至少一个辊施加振动能量；在辊和条之间，其中至少一个施加振动能量；或在两个条之间，其中至少一个条施加振动能量。压缩力和振动能量的施加可以连续的辊对辊方式或以步进和重复的方式来实现。在其他实施方案中，在例如板和台板之间的离散层上执行压缩力步骤，其中板和台板中的至少一个施加振动能量。在一些实施方案中，振动能量在超声范围(例如20kHz)内，但其他范围被认为是合适的。关于使网络结构塑性变形的更多细节，参见美国专利公布2018/0174723，公布于2018年6月21日(Acharya等人)中，其公开内容以引用方式并入本文。

[0233] 在一些实施方案中，通过本文所述的方法制备的聚合物基质复合材料具有在0.05g/cm^{3}至10g/cm^{3}范围内(在一些实施方案中，在1g/cm^{3}至10g/cm^3、0.5g/cm^{3}至2g/cm^{3}或甚至3g/cm^{3}至6g/cm^{3}范围内)的密度。

[0234] 在一些实施方案中，聚合物基质复合材料通过本文所述的方法制备，该聚合物基质复合材料具有至少5％(在一些实施方案中，至少10％、15％、20％、30％、40％、50％、60％、70％、80％或甚至90％；在一些实施方案中，在20％至90％范围内)的孔隙率。

[0235] 在一些实施方案中，聚合物基质复合材料的颗粒为层的形式，该层具有在50微米至7000微米范围内的厚度，其中该厚度不包括从该层的基底延伸的任何突出部的高度。

[0236] 在一些实施方案中，由本文所述方法制备的聚合物基质复合材料可以包在0.5mm(在一些实施方案中，0.6mm、0.7mm、0.8mm、0.9mm、1mm、2mm、3mm、4mm、5mm、1cm、5cm、10cm、25cm、50cm或甚至1m)的杆周围而不会断裂。

[0237] 在一些实施方案中，本文所述的聚合物基质复合材料具有对置的第一平坦主表面和第二平坦主表面。在一些实施方案中，本文所述的聚合物基质复合材料具有对置的第一主表面和第二主表面，其中第一主表面为非平坦的(例如，弯曲的或其间没有平坦表面的突出部)。参见图1，本文所述的示例性聚合物基质复合材料100具有对置的第一主表面101和第二主表面102。第一主表面101为非平坦的。

[0238] 可例如通过将浆液涂布到图案化基材(例如，衬垫、带、模具或工具)上来提供平坦主表面和非平坦主表面，从而防止通过加热蒸发溶剂并活化聚合物。另选地，例如，该结构可在通过用图案化工具模制或成型该膜来去除溶剂之前和/或之后在已发生相分离之后形成。

[0239] 在一些实施方案中，本文所述的聚合物基质复合材料具有从第一主表面向外延伸的第一突出部，并且在一些实施方案中，具有从第二主表面向外延伸的第二突出部。在一些实施方案中，第一突出部与第一主表面成一整体，并且在一些实施方案中，第二突出部与第二主表面成一整体。示例性突出部包括柱、导轨、钩、锥体、连续导轨、连续多向导轨、半球、圆柱体或多叶状圆柱体中的至少一者。在一些实施方案中，突出部具有呈以下中的至少一种的横截面：圆形、正方形、矩形、三角形、五边形、其他多边形、正弦、人字形或多叶形。参见图2，本文所述的示例性聚合物基质复合材料200具有从第一主表面201向外延伸的第一突出部205和从第二主表面202向外延伸的第二突出部206。

[0240] 可例如通过将浆液涂布在图案化基材之间(例如，衬垫、带、模具或工具)上来提供突出部，从而防止通过加热蒸发溶剂并活化聚合物。另选地，例如，该结构可在通过在图案化工具之间模制或成型该膜来去除溶剂之前和/或之后在已发生相分离之后形成。

[0241] 在一些实施方案中，本文所述的聚合物基质复合材料具有延伸到第一主表面中的第一凹陷部，并且在某些实施方案中，具有延伸到第二主表面中的第二凹陷部。示例性凹陷部包括凹槽、狭槽、或倒金字塔、孔(包括通孔或盲孔)或凹坑中的至少一者。参见图3，本文所述的示例性聚合物基质复合材料300具有延伸到第一主表面301中的第一凹陷部307和延伸到第二主表面302中的第二凹陷部308。

[0242] 可例如通过将浆液涂布在图案化基材之间(例如，衬垫、带、模具或工具)上来提供凹陷部，从而防止通过加热蒸发溶剂并活化聚合物。另选地，例如，该结构可在通过在图案化工具之间模制或成型该膜来去除溶剂之前和/或之后在已发生相分离之后形成。

[0243] 在一些实施方案中，本文所述的聚合物基质复合材料还包含增强材料(例如，附接到聚合物基质复合材料，部分地在其中，和/或在其中)。示例性增强材料包括纤维、股线、非织造物、织造材料、织物、网片和膜。增强材料可例如通过热、粘接或超声层压到聚合物基质复合材料上。增强材料例如可在涂布过程期间嵌入聚合物基质复合材料内。增强材料例如可位于复合材料的主表面之间、一个主表面上或两个表面上。可使用多于一种类型的增强材料。

[0244] 在本文所述方法的一些实施方案中，多孔聚合物网络结构通过可混溶的热塑性聚合物-溶剂溶液的诱导相分离来制备。在本文所述方法的一些实施方案中，诱导相分离为热

诱导相分离。

[0245] 示例性实施方案

[0246] 1.一种制备聚合物基质复合材料的方法,所述聚合物基质复合材料包含多孔聚合物网络结构;以及分布在所述聚合物网络结构内的多个颗粒,所述方法包括:

[0247] 将热塑性聚合物、溶剂和多个导热颗粒组合(例如,混合或共混)以提供浆液;

[0248] 使所述浆液成形为制品(例如,层);

[0249] 在环境中加热所述制品以在所述制品中保留基于所述制品中所述溶剂的重量计至少90重量%(在一些实施方案中,至少91重量%、92重量%、93重量%、94重量%、95重量%、96重量%、97重量%、98重量%、99重量%或甚至至少99.5重量%)的所述溶剂,并且溶解基于所述热塑性聚合物的总重量计至少50%(在一些实施方案中,至少55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、96%、97%、98%、99%或甚至100%)的所述热塑性聚合物;以及

[0250] 诱导所述热塑性聚合物与所述溶剂相分离以提供所述聚合物基质复合材料。

[0251] 2.根据示例性实施方案1所述的方法,所述方法还包括在诱导所述热塑性聚合物与所述溶剂相分离之后,从成形制品中去除所述溶剂的至少一部分(在一些实施方案中,基于所述成形制品中所述溶剂的重量计,去除至少5重量%、10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、45重量%、50重量%、55重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%、90重量%、95重量%、96重量%、97重量%、98重量%、99重量%、99.5重量%或甚至100重量%的所述溶剂)。

[0252] 3.根据示例性实施方案2所述的方法,其中基于所述成形制品中所述溶剂的重量计,去除至少90重量%的所述溶剂,其中基于所述成形制品中所述溶剂的重量计,所述成形制品在去除至少90重量%的所述溶剂之前具有第一体积,其中基于所述成形制品中所述溶剂的重量计,所述成形制品在去除至少90重量%的所述溶剂之后具有第二体积,并且其中所述第一体积和所述第二体积之间的差(即(所述第一体积减去所述第二体积)除以所述第一体积乘以100)小于10%(在一些实施方案中,小于9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、1%、0.75%、0.5%或甚至小于0.3%)。

[0253] 4.根据示例性实施方案3所述的方法,其中所述制品具有第一主表面和第二主表面,其中端部垂直于所述第一主表面和所述第二主表面,并且其中所述端部在所述溶剂去除期间不受约束。

[0254] 5.根据任一项前述示例性实施方案所述的方法,其中所述成形且相分离的制品在所述溶剂去除之后具有至少5%(在一些实施方案中,至少10%、20%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%或甚至至少90%;在一些实施方案中,在25%至90%范围内)的孔隙率。

[0255] 6.根据示例性实施方案1所述的方法,其中未从所述成形制品中去除溶剂(即使在诱导所述热塑性聚合物与所述溶剂相分离之后)。

[0256] 7.根据任一项前述示例性实施方案所述的方法,其中所述诱导相分离包括热诱导相分离。

[0257] 8.根据任一项前述示例性实施方案所述的方法,其中所述浆液中的所述聚合物具有熔点,其中所述溶剂具有沸点,并且其中组合在低于所述浆液中的所述聚合物的所述熔

点下，并且在低于所述溶剂的所述沸点下进行。

[0258] 9.根据任一项前述示例性实施方案所述的方法，其中所述浆液中的所述聚合物具有熔点，并且其中所述诱导相分离在低于所述浆液中的所述聚合物的所述熔点下进行。

[0259] 10.根据任一项前述示例性实施方案所述的方法，所述方法还包括拉伸或压缩所述聚合物基质复合材料中的至少一者。

[0260] 11.根据示例性实施方案1至9中任一项所述的方法，所述方法还包括在施加压缩力的同时向所述聚合物基质复合材料施加振动能量。

[0261] 12.根据任一项前述示例性实施方案所述的方法，其中所述聚合物基质复合材料具有在0.05g/cm^{3}至10g/cm^{3}范围内(在一些实施方案中，在1g/cm^{3}至10g/cm^3、0.5g/cm^{3}至2g/cm^{3}或甚至3g/cm^{3}至6g/cm^{3}范围内)的密度。

[0262] 13.根据任一项前述示例性实施方案所述的方法，其中所述聚合物基质复合材料具有至少5％(在一些实施方案中，至少10％、20％、30％、40％、50％、60％、70％、80％或甚至90％；在一些实施方案中，在20％至90％范围内)的孔隙率。

[0263] 14.根据任一项前述示例性实施方案所述的方法，其中所述颗粒为声学活性颗粒。

[0264] 15.根据示例性实施方案14所述的方法，其中所述声学活性颗粒包括声学活性金属氧化物颗粒。

[0265] 16.根据示例性实施方案1至13所述的方法，其中所述颗粒为软磁颗粒。

[0266] 17.根据任一项前述示例性实施方案所述的方法，其中所述多孔聚合物网络结构包含以下中的至少一种：聚丙烯腈、聚氨酯、聚酯、聚酰胺、聚醚、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚砜、聚苯醚、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚烯烃、苯乙烯或苯乙烯基无规和嵌段共聚物、氯化聚合物、氟化聚合物或乙烯和氯三氟乙烯的共聚物。

[0267] 18.根据任一项前述示例性实施方案所述的方法，其中所述多孔聚合物网络结构包含多个互连形态(例如，原纤、结节、节点、开孔、闭孔、叶状花边、股线、节点、球体或蜂窝结构中的至少一种)。

[0268] 19.根据任一项前述示例性实施方案所述的方法，其中所述多孔聚合物网络结构包含数均分子量在5×10^{4}g/mol至1×10^{7}g/mol范围内(在一些实施方案中，在1×10^{6}g/mol至8×10^{6}g/mol、2×10^{6}g/mol至6×10^{6}g/mol或甚至3×10^{6}g/mol至5×10^{6}g/mol范围内)的聚合物。

[0269] 20.根据任一项前述示例性实施方案所述的方法，其中所述聚合物基质复合材料呈厚度在50微米至7000微米范围内的层的形式。

[0270] 21.根据任一项前述示例性实施方案所述的方法，其中所述多孔聚合物网络结构通过可混溶的热塑性聚合物-溶剂溶液的诱导相分离来制备。

[0271] 22.根据示例性实施方案21所述的方法，其中所述诱导相分离为热诱导相分离。

[0272] 23.根据任一项前述示例性实施方案所述的方法，其中基于所述聚合物基质复合材料的总重量计，所述颗粒以在15至99范围内(在一些实施方案中，在25至98、50至98、75至98或甚至93至97范围内)的重量分数存在。

[0273] 24.根据任一项前述示例性实施方案所述的方法，其中所述聚合物基质复合材料具有对置的第一平坦主表面和第二平坦主表面。

[0274] 25.根据任一项前述示例性实施方案所述的方法，其中所述聚合物基质复合材料

具有对置的第一主表面和第二主表面，其中所述第一主表面为非平坦的(例如，弯曲的或其间没有平坦表面的突出部)。

[0275] 26.根据示例性实施方案24或25所述的方法，其中所述第一主表面具有从所述第一主表面向外延伸的第一突出部。在一些实施方案中，所述突出部与所述第一主表面成一整体。

[0276] 27.根据示例性实施方案26所述的方法，其中所述第一突出部为柱、导轨、钩、锥体、连续导轨、连续多向导轨、半球、圆柱体或多叶状圆柱体中的至少一者。

[0277] 28.根据示例性实施方案24至27中任一项所述的方法，其中所述第一主表面具有延伸到所述第一主表面中的第一凹陷部。

[0278] 29.根据示例性实施方案28所述的方法，其中所述第一凹陷部为凹槽、狭槽、倒金字塔、孔(包括通孔或盲孔)或凹坑中的至少一者。

[0279] 30.根据示例性实施方案26至29中任一项所述的方法，其中所述第二主表面具有从所述第二主表面向外延伸的第二突出部。

[0280] 31.根据示例性实施方案30所述的方法，其中所述第二突出部为柱、导轨、钩、锥体、连续导轨、连续多向导轨、半球、圆柱体或多叶状圆柱体中的至少一者。

[0281] 32.根据示例性实施方案26至31中任一项所述的方法，其中所述第二主表面具有延伸到所述第二主表面中的第二凹陷部。

[0282] 33.根据示例性实施方案32所述的方法，其中所述第二凹陷部为凹槽、狭槽、倒金字塔、孔(包括通孔或盲孔)或凹坑中的至少一者。

[0283] 34.根据任一项前述示例性实施方案所述的方法，其中所述聚合物基质复合材料包在0.5mm(在一些实施方案中，0.6mm、0.7mm、0.8mm、0.9mm、1mm、2mm、3mm、4mm、5mm、1cm、5cm、10cm、25cm、50cm或甚至1m)的杆周围而不会断裂。

[0284] 35.根据任一项前述示例性实施方案所述的方法，其中所述聚合物基质复合材料包含以下中的至少一种：粘度调节剂(例如热解法二氧化硅、嵌段共聚物和蜡)、增塑剂、热稳定剂(例如，诸如例如以商品名“Irganox 1010”购自德国路德维希港的巴斯夫公司(BASF,Ludwigshafen,Germany))、抗微生物剂(例如银和季铵)、阻燃剂、抗氧化剂、染料、颜料或紫外线(UV)稳定剂。

[0285] 以下实施例进一步说明了本发明的优点和实施方案，但是这些实施例中所提到的具体材料及其量以及其它条件和细节均不应被解释为是对本发明的不当限制。除非另外指明，否则所有份数和百分比均按重量计。

[0286] 实施例

[0287] 测试方法

[0288] 阻抗测试方法

[0289] 使用与0.93cm^3腔体相连的Knowles Electronics 2403-260-00001 11mm×15mm×3.5mm扬声器(获自伊利诺伊州伊塔斯卡的楼氏电子公司(Knowles Electronics,Itasca,IL))的标准的Thiele-小型参数分析获得谐振频率，该分析如Small,R.H.,“封闭箱式扬声器系统”，音频工程学会，第20卷，第798-808页(1972年12月)(Small,R.H.,“Closed-Box Loudspeaker Systems,”J.Audio Eng.Soc.,vol.20,pp.798-808(Dec.1972))中所述。音频测试系统(以商品名“A DATS V2”获自俄亥俄州斯普林伯勒的代顿音频公司(Dayton

Audio,Springboro,OH))附接到扬声器并运行以收集阻抗作为音频范围(即,20Hz-20,000Hz)中的频率的函数。谐振频率被标识为阻抗峰值的频率。收集与未填充的0.93cm^3腔体接触的扬声器的谐振频率,并且与用测试材料填充的腔体的系统谐振进行比较。通过从空扬声器模块的谐振频率减去填充的扬声器模块的谐振频率来计算谐振频率偏移。谐振频率偏移的正值是指谐振频率的减小(即,向较低频率偏移)。

[0290] 声压水平(SPL)测试方法

[0291] 通过驱动连接到0.93cm^3腔体的扬声器(型号2403-260-00001,获自伊利诺伊州伊塔斯卡的楼氏电子公司(Knowles Electronics,Itasca,IL)来获得声压水平(SPL)响应。驱动电压为约400mV_{rms},以100Hz-3200Hz的带限线性调频的形式提供。对于所测试的每种材料,电压分布是相同的,并且由PC使用以商品名"LABVIEW 2016"获自德克萨斯州奥斯汀的国家仪器公司(National Instruments,Austin,TX)的软件生成,其使用基于模块(24-位模拟I/O DAQ)的程序,该模块以商品名"高级信号处理工具包时间序列分析"("ADVANCED SIGNAL PROCESSING TOOLKIT TIME-SERIES ANALYSIS")(型号NI-USB-4431)获自国家仪器公司(National Instruments),用低噪声/失真音频放大器(以商品名"AUDIOENGINE"(型号N22)获自德克萨斯州奥斯汀的声擎公司(Audioengine,Austin,TX))放大。该系统还用于记录来自电容式麦克风(型号42AB;以商品名"G.R.A.S"获自俄亥俄州特温斯堡的G.R.A.S.声音和震动公司(G.R.A.S.Sound&Vibration,Twinsburg,OH),其定位在距固定装置约2.54cm处。图38提供了测试构型的示意图。通过首先收集具有空腔体的扬声器模块的SPL曲线,并且然后收集具有测试材料填充腔体的相同扬声器模块的SPL曲线来计算平均SPL改善。从针对填充的扬声器模块获得的SPL曲线减去针对空的扬声器模块获得的SPL曲线,并且计算在300Hz-350Hz范围内的SPL差值。

[0292] 气流阻力测试

[0293] 使用密度计(以型号4110获自纽约州特洛伊市的高利精密仪器公司(Gurley Precision Instruments,Troy,NY))和定时器(以型号4320获自高利精密仪器公司(Gurley Precision Instruments))测量气流阻力。将样品夹持在测试仪中。复位计时器和光眼,并且释放滚筒,使空气通过具有4.88英寸(12.4cm)水(1215N/m^2)的恒定力的1平方英寸(6.5cm^2)圆。记录通过50cm^3空气的时间。在一些情况下,通过除以膜厚度(以微米为单位)并乘以500微米,将气流阻力归一化为500微米厚的膜的气流阻力。如下文在"密度和孔隙率方法"节段中所述测量膜厚度。

[0294] 泡点压力测试

[0295] 泡点压力是表征多孔隔膜中最大孔的常用技术。切割直径为47mm的盘,并且将样品浸泡在矿物油中以完全填充和润湿样品内的孔。然后,将湿样品置于保持器(47mm;来自纽约州华盛顿港市颇尔公司(Pall Corporation,Port Washington,NY)的不锈钢保持器零件#2220)中。使用压力控制器在样品的顶部缓慢增加压力,并且使用气体流量计在底部测量气流。当来自基线流量的流量显著增加时,对压力进行重新编码。这被报告为每平方英寸(psi)的泡点压力磅数(汞柱的厘米数,cm Hg或帕斯卡,Pa)。该技术是对ASTM F316-03(2006)"Standard Test Methods for Pore Size Characteristics of Membrane Filters by Bubble Point and Mean Flow Pore Test(通过泡点和平均流量孔测试测定隔膜过滤器的孔径特性的标准测试方法)"的修改,并且包括自动压力控制器和流量计以定

量何时已达到泡点压力,该ASTM F316-03(2006)的公开内容以引用方式并入本文。使用以下公式根据ASTM计算孔径:

[0296] 限制孔直径(μm)=(以达因/cm*0.415为单位的表面张力)/(以psi为单位的压力)。

[0297] 包括因数0.415,因为压力以psi为单位。将34.7达因/cm的表面张力用于矿物油。

[0298] 密度和孔隙率测试

[0299] 使用与ASTM F-1315-17(2017)“Standard Test Method for Density of a Sheet Gasket Material(密封垫圈材料的密度的标准测试方法)”类似的方法计算样品的密度,所述方法为:切割47mm直径的盘,在合适分辨率(通常为0.0001克)的分析天平上称量盘,以及在自重为7.3psi(50.3KPa)的厚度计(可以型号49-70购自美国特拉华州新城堡的测试机器公司(Testing Machines,Inc.New Castle,DE,US))和0.63英寸(1.6cm)直径的平砧上,以约3秒的保压时间和+/-0.0001英寸的分辨率测量盘,其中ASTM F-1315-17(2017)的公开内容以引用方式并入本文。然后通过将质量除以体积来计算密度,该体积由样品的厚度和直径计算。利用聚合物基质复合材料的组分的已知密度和重量分数,通过混合物规则计算聚合物基质复合材料的理论密度。使用理论密度和测量的密度,孔隙率被计算为:

[0300] 孔隙率=[1-(测量的密度/理论密度)]×100。

[0301] 热导率测试

[0302] 直接热扩散率测量使用根据ASTM E1461(2013)的闪光分析方法(其公开内容以引用方式并入本文),使用闪光热物理特性分析仪(获自来自马萨诸塞州波士顿的北美耐驰仪器LLC的“HYPERFLASH LFA467”)进行。每个样品组包括参考样品(以商品名“AXM-5Q POCO GRAPHITE”获自德克萨斯州迪凯特的步高石墨公司(Poco Graphite,Decatur,TX))用作扩散率测量的方法对照。样品在光入射侧和检测侧上均涂有3微米-5微米的喷涂石墨层(以商品名“DGF 123DRY GRAPHITE FILM SPRAY”获自俄亥俄州克利夫兰市的奇迹动力产品公司(Miracle Power Products Corporation,Cleveland,OH)),以标准化所测试样品的表面扩散率和吸收率。在称为“发射”的单次测量中,将短持续时间脉冲的光(氙闪光灯,230V,15微秒持续时间)入射到样品的一侧上,并在样品的另一侧上记录热谱曲线(测得的温度的时间轨迹),如由InSb红外检测器上的电压测量。根据针对贯通平面的Cowan Plus脉冲校正模型的热谱曲线拟合与针对平面内的平面内各向异性加热损耗计算扩散率,并且根据ASTM E1269(2011)“准等温适度DSC(Quasi-Isothermal Moderated DSC)”(其公开内容以引用方式并入本文),使用DSC仪器(以商品名“Q2000DSC”获自德克萨斯州纽卡斯尔市的TA仪器公司(TA Instruments,New Castle,DE)),通过差示扫描量热法(DSC)来计算热容量。使用蓝宝石作为DSC的基准。使用Cowan方法计算贯通平面扩散率,对有限的脉冲宽度进行附加校正,而平面内扩散率借助软件(以商品名“Proteus”获自德国塞尔布的耐驰公司(Netzsch,Selb,Germany))使用各向同性模型计算。在25℃下获得每个样品的五次发射。测量的密度(ρ)(根据2.54cm(1英寸)圆盘的几何形状)、比热容(c_P)(通过差示扫描量热法)和(α)扩散率的乘积提供热导率。即,

[0303] $k(W/m/K)=\rho(g/cm^3)\times c_P(J/K/g)\times\alpha(mm^2/s)$。

[0304] 电阻测试

[0305] 使用电导计(以商品名“WAVETEK DM25XT”获自加利福尼亚州圣地亚哥的联颖光电

公司(WaveTek Corporation,San Diego,CA))测量电阻。将该电导计的探针放置在27-mm直径的圆盘的边缘上,该圆盘放置在纸片上并使其平衡5秒。记录所得电阻(欧姆)。

[0306] 绝热测试

[0307] 将样品置于热流量计(以商品名"LASERCOMP FOX 50HEAT FLOW METER"获自特拉华州纽卡斯尔的TA仪器,沃特斯公司(TA Instruments,Waters Corporation,New Castle,DE))的测量室中。仪器记录夹持在样品室中的样品厚度。以70℃的上板温度和50℃的下板温度来获得平衡热流量测量值。然后通过热流量计软件计算所得的平衡热导率并报告为W/(m*K)。

[0308] 介电测试

[0309] 将样品置于两个镀金电极之间。正极电极直径为2.54cm(1英寸),并且接地电极直径为5.1cm(2英寸)。将1400克的重量放置在电极上以获得良好的接触。将正极电极连接到正极端子,并且将接地电极连接到电感-电容-电阻(LCR)计的负极端子(可以型号72-960购自日本东京的天马公司(Tenma,Tokyo,Japan))。选择频率为1kHz,并直接从显示器记录以pF(皮法拉)为单位的电容。

[0310] 使用以下公式,由测量的电容(C)计算介电常数(K):

[0311] $K=C*d/e_0*A$

[0312] 其中d为以米计的样品的厚度,A为以平方米计的横截面面积,并且$e_0=8.85pF/m$,自由空间的介电常数。

[0313] 吸热测试

[0314] 使用差示扫描量热仪(以商品名"DTG-60AH TGA/DTA"获自马里兰州哥伦比亚的岛津科学仪器公司(Shimadzu Scientific Instruments,Columbia,MD))测量材料的吸热特性。该单元先前已使用以10℃/min运行的铟粉参考物进行校准。样品以10℃/分钟的升温速率在20ml/min的氮气流下运行。将10毫克样品置于铜盘中,并使样品在非密封条件下运行。记录吸热反应。曲线下面积的积分允许计算复合材料的每单位重量移除的能量的量(J/g)。

[0315] 体积膨胀测试

[0316] 使用剃刀刀片切割4.5cm×1.7cm×厚度(cm)的起始样品。将样品装载到已达到250℃平衡温度的常规实验室烘箱中。将样品放置在烘箱中15分钟。取出样品,允许其冷却并重新测量。然后使用测量的样品尺寸来计算膨胀前后体积的变化。

[0317] 磁性测试

[0318] I.静态磁特性-磁性测试I

[0319] 在进行磁性测量之前,将聚合物复合材料样品切割成6mm的盘。振动样品磁力计(以7400-S获自俄亥俄州韦斯特维尔的湖畔低温电子公司(Lake Shore Cryotronics,Westerville,OH))用于记录磁滞回线(M-H曲线)。将磁化场H施加在样品的平面内。磁场跨度被设置成H=±4kOe,并且饱和磁化Ms在完全饱和(|H|=4kOe)时测量。磁化场H以0.14Oe的步长测量,矫顽场Hc经由基于M-H曲线上与M=0相邻的6个点的线性拟合定义在M=0附近。

[0320] II.动态磁特性-磁性测试II

[0321] 将聚合物复合材料样品切割成外径为18mm且内径为5mm的圆环面。使用磁性测试固定装置(以16454A获自加利福尼亚州圣克拉拉的是德科技公司(Keysight

Technologies,Santa Clara,CA))和阻抗计(以E4990A获自是德科技公司(Keysight Technologies))来测量相对磁导率μ_r.的实部和虚部。根据16454A的手册分析数据。

[0322] 实施例1

[0323] 向120毫升(4盎司)玻璃广口瓶中装入3克超高分子量聚乙烯(UHMWPE)(以商品名“GUR-2126”获自德克萨斯州欧文的塞拉尼斯公司(Celanese Corporation,Irving,TX))和56.7克氮化硼(以商品名“3M BORON NITRIDE COOLING FILLER AGGLOMERATES 50”获自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company,St.Paul,MN)),并用声学混合器(以商品名“LABRAM RESONATACOUSTIC MIXER”获自蒙大拿州比尤特的Resodyn公司(Resodyn Inc.,Butte,MT))以70％强度摇动1分钟。将71.7克低气味煤油(获自马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar,Ward Hill,MA))添加到该混合物中,并用手用刮刀搅拌直至获得均匀的浆液。在室温(约25℃)下用铲将浆液施加到3密耳(75微米)热稳定的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)衬垫(以商品名“COATED PET ROLL#33716020500”获自3M公司),然后在顶部上施加3密耳(75微米)热稳定的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”)以夹置浆液。然后通过使用被设置成36密耳(914.4微米)间隙的凹口棒将浆液铺展在PET衬垫之间。凹口棒导轨宽于PET衬垫,以获得30密耳(762微米)的有效湿膜厚度。使用具有增大的凹口棒的向下压力的渐进式多次传递来压平浆液。将夹置的、成形浆液置于铝托盘上并置于135℃(275℉)的实验室烘箱(可以商品名“DESPATCH RFD1-42-2E”购自明尼苏达州明尼阿波利斯市的Despatch公司(Despatch,Minneapolis,MN))中5分钟以活化(即,使UHMWPE溶解到溶剂中从而形成单相)。将具有活化夹置成形浆液的托盘从烘箱中取出,并使其空气冷却至环境温度(约25℃),从而形成溶剂填充的聚合物基质复合材料。去除顶部衬垫和底部衬垫两者,使聚合物基质复合材料暴露于空气。然后将聚合物基质复合材料放回托盘上的PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”)上,并将托盘插入为100℃(215℉)的实验室烘箱(“DESPATCH RFD1-42-2E”)中一小时。在蒸发之后,将聚合物基质复合材料从烘箱中取出,使其冷却至环境温度并进行表征。

[0324] 参见图4,示出了用SEM(以商品名“PHENOM”获自俄亥俄州希尔斯伯勒市的FEI公司(FEI Company,Hillsboro,OR))拍摄的聚合物基质复合材料的横截面的扫描电镜(SEM)数字图像。通过液氮冷冻压裂,然后用溅射涂布机(可以商品名“EMITECH K550X”购自英国苏塞克斯州莱普顿东斯塞克斯的Quorum技术公司(Quorum Technologies,Laughton East Sussex,England))进行金溅射涂布来制备横截面样品。

[0325] 所得聚合物基质复合材料为23.7密耳(603微米)厚,并且测量的密度为0.524g/cm^3(如通过“密度和孔隙率测试”所测定),孔隙率为75.2％(如通过“密度和孔隙率测试”所测定),格利气流为4秒/50cm^3(如通过“气流阻力测试”所测定),孔径为2.2微米(如通过“泡点压力测试”所测定),比热容为0.818J/K/g(如通过“热导率测试”所测定),贯通平面热扩散率为3.440mm^2/s,平面内热扩散率为2.398mm^2/s(如通过“热导率测试”所测定),并且贯通平面导热系数为1.475W/(m*K),平面内导热系数为1.028W/(m*K)(如通过“导热系数测试”所测定)。

[0326] 实施例2

[0327] 实施例2为从实施例1聚合物基质复合材料冲压的27mm直径的圆盘。将圆盘置于两个剥离衬垫之间,并且然后置于两片金属板之间。在环境温度(约25℃)下,在6804千克(7.5

吨)的压力下,在液压机(以商品名“WABASH-GENESIS MODEL G30H-15-LP”获自印第安纳州沃巴什的Wabash MPI(Wabash MPI,Wabash,IN))中将样品压缩15秒。

[0328] 参见图5,示出了聚合物基质复合材料的横截面的SEM数字图像。

[0329] 如实施例1中所述测试所得致密的聚合物基质复合材料。致密的聚合物基质复合材料为6.5密耳(165微米)厚,并且测量的密度为1.547g/cm^3,孔隙率为24.3%,比热容为0.850J/K/g,贯通平面热扩散率为7.347mm^2/s且平面内热扩散率为16.777mm^2/s,并且贯通平面热导率为9.657W/(m*K)且平面内热导率为22.051W/(m*K)。

[0330] 实施例3

[0331] 如实施例2所述制备和测试实施例3,不同的是涂布到PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”)上的浆液为1.25克UHMWPE(“GUR-2126”)、23.74克氧化铝(以商品名“ALUMINUM OXIDE TRIMODAL SPHERICAL TA6T1”获自日本兵库县姬路市的新日铁(Nippon Steel,Himeji City,Hyogo,Japan))和8克低气味煤油。

[0332] 参见图6,示出了聚合物基质复合材料的横截面的SEM数字图像。

[0333] 所得压缩的聚合物基质复合材料为21.7密耳(551微米)厚,并且密度为2.351g/cm^3,孔隙率为35.7%,比热容为0.833J/K/g,贯通平面热扩散率为0.563mm^2/s且平面内热扩散率为1.489mm^2/s,并且贯通平面热导率为1.122W/(m*K)且平面内热导率为2.101W/(m*K)。

[0334] 实施例4

[0335] 如实施例2所述制备和测试实施例4,不同的是浆液为0.628克UHMWPE(“GUR-2126”)、11.86克氢氧化铝(以商品名“MOLDX A110”获自佐治亚州亚特兰大的邱博集团(J.M.Huber Corporation,Atlanta,GA))和8克低气味煤油。

[0336] 参见图7,示出了聚合物基质复合材料的横截面的SEM数字图像。

[0337] 所得压缩的聚合物基质复合材料为16.0密耳(406.4微米)厚,并且测量的密度为1.695g/cm^3,孔隙率为29.7%,比热容为1.191J/K/g,贯通平面热扩散率为1.006mm^2/s且平面内热扩散率为2.228mm^2/s,并且贯通平面热导率为2.031W/(m*K)且平面内热导率为4.497W/(m*K)。

[0338] 实施例5

[0339] 如实施例2所述制备和测试实施例5,不同的是浆液为0.628克UHMWPE(“GUR-2126”)、11.87克碳化硅(以商品名“ELECTROCARB800W BLACK SIC”获自纽约州布法罗的Electro Abrasives(Electro Abrasives,Buffalo,NY))和9.15克低气味煤油。

[0340] 参见图8,示出了聚合物基质复合材料的横截面的SEM数字图像。

[0341] 所得压缩的聚合物基质复合材料为18.0密耳(457.2微米)厚,并且测量的密度为1.518g/cm^3,孔隙率为50.8%,比热容为0.681J/K/g,贯通平面热扩散率为0.449mm^2/s且平面内热扩散率为1.969mm^2/s,并且贯通平面热导率为0.477W/(m*K)且平面内热导率为2.094W/(m*K)。

[0342] 实施例6

[0343] 如实施例1中所述制备和测试实施例6,不同的是浆液为0.628克UHMWPE(“GUR-2126”)、11.85克碳化硅(以商品名“ELECTROCARB1200/F BLACK SIC”获自纽约州布法罗的Electro Abrasives(Electro Abrasives,Buffalo,NY))和9.0克低气味煤油。

[0344] 所得未压缩聚合物基质复合材料为29.2密耳(741.7微米)厚,并且密度为1.036g/cm^3,孔隙率为67.2%,格利气流为16.2秒/50cm^3,比热容为0.643J/K/g,贯通平面热扩散率为0.312mm^2/s且平面内热扩散率为1.444mm^2/s,并且贯通平面热导率为0.208W/(m*K)且平面内热导率为0.962W/(m*K)。

[0345] 实施例7

[0346] 如实施例6中所述制备和测试实施例7,不同的是将其如实施例2中所述进行压缩。

[0347] 所得压缩的聚合物基质复合材料为15.8密耳(401.3微米)厚,并且密度为1.546g/cm^3,孔隙率为51.1%,比热容为0.678J/K/g,贯通平面热扩散率为0.39mm^2/s且平面内热扩散率为3.623mm^2/s,并且贯通平面热导率为0.409W/(m*K)且平面内热导率为3.802W/(m*K)。

[0348] 实施例8

[0349] 如实施例1中所述制备和测试实施例8,不同的是浆液为1.5克UHMWPE(“GUR-2126”)、70克铜(以商品名“COPPER POWDER,DENDRIDIC,3MICRON,99.7%”获自密苏里州圣路易斯的奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Company,St.Louis,MO))和36克低气味煤油。

[0350] 参见图9,示出了聚合物基质复合材料的横截面的SEM数字图像。

[0351] 所得未压缩聚合物基质复合材料为31.2密耳(792.5微米)厚,并且密度为1.535g/cm^3,孔隙率为79.9%,格利气流为4.8秒/50cm^3,孔径为2.1微米,比热容为0.392J/K/g,贯通平面热扩散率为0.530mm^2/s且平面内热扩散率为2.240mm^2/s,贯通平面热导率为0.319W/(m*K)且平面内热导率为1.348W/(m*K),并且电阻为14兆欧姆(如通过“电阻测试”所测定)。

[0352] 实施例9

[0353] 如实施例8中所述制备和测试实施例9,不同的是将其如实施例2中所述进行压缩,不同的是在245℉(118℃)下将压力增加到27,215千克(30吨)持续30秒。

[0354] 所得压缩的聚合物基质复合材料为7.4密耳(188.0微米)厚,并且密度为6.003g/cm^3,孔隙率为17.9%,比热容为0.392J/K/g,贯通平面热扩散率为4.723mm^2/s且平面内热扩散率为30.047mm^2/s,贯通平面热导率为11.357W/(m*K)且平面内热导率为70.718W/(m*K),并且电阻为0.5欧姆。

[0355] 实施例10

[0356] 如实施例1中所述制备和测试实施例10,不同的是浆液为1.5克UHMWPE(“GUR-2126”)、55克合成金刚石(以商品名“LS-MA0 SYNTHETIC METAL BOND DIAMOND POWDER,UNCOATED,100/120MESH”获自纽约州纽约市的LANDS Superabrasives公司(LANDS Superabrasives Co.,New York,NY))、55克合成金刚石(以商品名“LS-MA0SYNTHETIC METAL BOND DIAMOND POWDER,UNCOATED,120/140MESH”获自LANDS Superabrasives公司),以及21克低气味煤油。

[0357] 参见图10,示出了聚合物基质复合材料的横截面的SEM数字图像。

[0358] 所得未压缩聚合物基质复合材料为33.7密耳(856微米)厚,并且密度为2.052g/cm^3,孔隙率为35.5%,格利气流为14.2秒/50cm^3,孔径为6.0微米,比热容为0.525J/K/g,贯通平面热扩散率为0.604mm^2/s且平面内热扩散率为2.331mm^2/s,并且贯通平面热导率为0.651W/(m*K)且平面内热导率为2.511W/(m*K)。

[0359] 实施例11

[0360] 如实施例10中所述制备和测试实施例11，不同的是将其如实施例2中所述进行压缩，不同的是在245℉(118℃)下将压力增加到27,215千克(30吨)持续30秒。

[0361] 所得压缩的聚合物基质复合材料为27.6密耳(710微米)厚，并且密度为2.052g/cm^3，孔隙率为27.5％，比热容为0.525J/K/g，贯通平面热扩散率为0.986mm^2/s且平面内热扩散率为2.211mm^2/s，并且贯通平面热导率为1.065W/(m*K)且平面内热导率为2.382W/(m*K)。

[0362] 实施例12

[0363] 向120毫升(4盎司)玻璃广口瓶中装入1.5克UHMWPE(“GUR-2126”)和15克玻璃泡(以商品名“3M S60GLASS BUBBLES”获自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company,St.Paul,MN))，并用声学混合器(“LABRAM RESONATACOUSTIC MIXER”)以70％强度摇动1分钟。将17.5克低气味添加到该混合物中，并用手用刮刀搅拌直至获得均匀的浆液。在室温(约25℃)下用铲将浆液施加到3密耳(75微米)热稳定的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”)，然后在顶部上施加3密耳(75微米)热稳定的PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”)以夹置浆液。然后通过使用被设置成36密耳(914.4微米)间隙的凹口棒将浆液铺展在PET衬垫之间。凹口棒导轨宽于PET衬垫，以获得约30密耳(762微米)的有效湿膜厚度。使用具有增大的凹口棒的向下压力的渐进式多次传递来压平浆液。将夹置的、成形浆液置于铝托盘上并置于135℃(275℉)的实验室烘箱(“DESPATCH RFD1-42-2E”)中5分钟以活化(即，使UHMWPE溶解到溶剂中从而形成单相)。将具有活化夹置成形浆液的托盘从烘箱中取出，并使其空气冷却至环境温度(约25℃)，从而形成溶剂填充的聚合物基质复合材料。去除顶部衬垫和底部衬垫两者，使聚合物基质复合材料暴露于空气。然后将聚合物基质复合材料放回托盘上的PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”)上，并将托盘插入为100℃(215℉)的实验室烘箱(“DESPATCH RFD1-42-2E”)中一小时。在蒸发之后，将聚合物基质复合材料从烘箱中取出，使其冷却至环境温度并进行表征。

[0364] 参见图11，示出了聚合物基质复合材料的横截面的SEM数字图像。

[0365] 所得聚合物基质复合材料的厚度为30.4密耳(770微米)，测量的密度为0.33g/cm^3(如通过“密度和孔隙率测试”所测定)，孔隙率为47.9％(如通过“密度和孔隙率测试”所测定)，并且格利气流为20.2秒/50cm^3(如通过“气流阻力测试”所测定)。580微米厚度下的热导率为0.095W/(m*K)(如通过“绝热测试”所测定)。

[0366] 实施例13

[0367] 如实施例12中所述制备和测试实施例13，不同的是浆液为2克UHMWPE(“GUR-2126”)、35.5克硅胶(以商品名“SILICA GEL 60,0.036-0.071MM,L14004”获自马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar,Ward Hill,MA))和61克低气味煤油。

[0368] 参见图12，示出了聚合物基质复合材料的横截面的SEM数字图像。

[0369] 所得聚合物基质复合材料的厚度为34密耳(863.6微米)，并且密度为0.4196g/cm^3，孔隙率为82.6％，孔径为8.0微米(如通过泡点压力所测定)，并且格利气流为5.9秒/50cm^3。740微米厚度下的热导率为0.1011W/(m*K)。

[0370] 实施例14

[0371] 如实施例12中所述制备和测试实施例14，不同的是浆液为3克UHMWPE(“GUR-

2126”)、35.5克未膨胀的蛭石(以商品名“VERMICULITE TYPE D”获自3M公司(3M Company))和30克低气味煤油。

[0372] 参见图13,示出了聚合物基质复合材料的横截面的SEM数字图像。

[0373] 所得聚合物基质复合材料的厚度为34密耳(863.6微米),并且密度为1.05g/cm^3,孔隙率为52.7%,孔径为10.3微米,并且格利气流为129.2秒/50cm^3。740微米厚度下的热导率为0.1217W/(m*K)。

[0374] 实施例15

[0375] 向120毫升(4盎司)玻璃广口瓶中装入1.49克UHMWPE(“GUR-2126”)和20.01克插层的结晶石墨(以商品名“GRAFGUARD160-50N”获自俄亥俄州独立市的葛孚特国际控股公司(GrafTech International Holdings Inc.,Independence,OH)),并且用声学混合器(“LABRAM RESONATACOUSTIC MIXER”)以70%强度摇动1分钟。将14克低气味煤油添加到该混合物中,并用手用刮刀搅拌直至获得均匀的浆液。在室温(约25℃)下用铲将浆液施加到3密耳(75微米)热稳定的PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”),然后在顶部上施加3密耳(75微米)热稳定的PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”)以夹置浆液。然后通过使用被设置成36密耳(914.4微米)间隙的凹口棒将浆液铺展在PET衬垫之间。凹口棒导轨宽于PET衬垫,以获得30密耳(762微米)的有效湿膜厚度。使用具有增大的凹口棒的向下压力的渐进式多次传递来压平浆液。将夹置的、成形浆液置于铝托盘上并置于135℃(275℉)的实验室烘箱(“DESPATCH RFD1-42-2E”)中5分钟以活化(即,使UHMWPE溶解到溶剂中从而形成单相)。将具有活化夹置成形浆液的托盘从烘箱中取出,并使其空气冷却至环境温度(约25℃),从而形成溶剂填充的聚合物基质复合材料。去除顶部衬垫和底部衬垫两者,使聚合物基质复合材料暴露于空气。然后将聚合物基质复合材料放回托盘上的PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”)上,并将托盘插入为100℃(215℉)的实验室烘箱(“DESPATCH RFD1-42-2E”)中一小时。在蒸发之后,将聚合物基质复合材料从烘箱中取出,使其冷却至环境温度并进行表征。

[0376] 参见图14,示出了聚合物基质复合材料的横截面的SEM数字图像。

[0377] 所得聚合物基质复合材料的厚度为30.9密耳(784.9微米),并且测量的密度为0.8556g/cm^3(如通过“密度和孔隙率测试”所测定),孔隙率为58.2%(如通过“密度和孔隙率测试”所测定),并且体积为615mm^3(如通过“体积膨胀测试”所测定)。

[0378] 然后将所得膜置于已达到250℃平衡温度的实验室烘箱中15分钟。这导致插层的结晶石墨膨胀。所得体积膨胀为63.5倍(如通过“体积膨胀测试”所测定)。

[0379] 参见图15A(预膨胀)和图15B(后膨胀),其为用光学相机拍摄的聚合物基质复合材料的顶视图的数码照片。

[0380] 实施例16

[0381] 如实施例15中所述制备和测试实施例16,不同的是浆液为1.5克UHMWPE(“GUR-2126”)、20.04克可膨胀石墨(以商品名“ASBURY 3772”获自新泽西州阿斯伯里的艾斯博瑞碳素公司(Asbury Carbons,Inc.,Asbury,NJ))和19克低气味煤油。

[0382] 所得聚合物基质复合材料的厚度为37.6密耳(955微米),并且密度为0.710g/cm^3,孔隙率为65.5,并且体积为765mm^3。

[0383] 参见图16,示出了聚合物基质复合材料的横截面的扫描电镜(SEM)数字图像。

[0384] 然后将所得膜置于已达到250℃平衡温度的实验室烘箱中15分钟。这导致插层的结晶石墨膨胀。所得体积膨胀为20.6倍。

[0385] 参见图17A(预膨胀)和图17B(后膨胀),其为用光学相机拍摄的聚合物基质复合材料的顶视图的数码照片。

[0386] 实施例17

[0387] 如实施例15中所述制备和测试实施例17,浆液为3克UHMWPE(“GUR-2126”)、35.5克可膨胀的蛭石(以商品名“TYPE D VERMICULITE”获自3M公司(3M Company))和30克低气味煤油。

[0388] 参见图8,示出了聚合物基质复合材料的横截面的扫描电镜(SEM)数字图像。

[0389] 所得聚合物基质复合材料的厚度为33.8密耳(858.5微米),并且密度为1.045g/cm^3,孔隙率为52.7,并且体积为661mm^3。

[0390] 然后将所得膜置于已达到350℃平衡温度的实验室烘箱中15分钟。这导致插层的结晶石墨膨胀。所得体积膨胀为5.6倍。

[0391] 参见图19A(预膨胀)和图19B(后膨胀),其为用光学相机拍摄的聚合物基质复合材料的顶视图的数码照片。

[0392] 实施例18

[0393] 向120毫升(4盎司)玻璃广口瓶中装入1.5克UHMWPE和15.0克功能性吖内酯颗粒(以商品名“EMPHAZE AB-1BEADS”获自3M公司(3M Company)),并用声学混合器(“LABRAM RESONATACOUSTIC MIXER”)以70%强度摇动1分钟。将47.0克低气味煤油添加到该混合物中,并用手用刮刀搅拌直至获得均匀的浆液。在室温(约25℃)下用铲将浆液施加到3密耳(75微米)热稳定的PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”),然后在顶部上施加3密耳(75微米)热稳定的PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”)以夹置浆液。然后通过使用被设置成36密耳(914.4微米)间隙的凹口棒将浆液铺展在PET衬垫之间。凹口棒导轨宽于PET衬垫,以获得约30密耳(762微米)的有效湿膜厚度。使用具有增大的凹口棒的向下压力的渐进式多次传递来压平浆液。将夹置的、成形浆液置于铝托盘上并置于135℃(275℉)的实验室烘箱(“DESPATCH RFD1-42-2E”)中5分钟以活化(即,使UHMWPE溶解到溶剂中从而形成单相)。将具有活化夹置成形浆液的托盘从烘箱中取出,并使其空气冷却至环境温度(约25℃),从而形成溶剂填充的聚合物基质复合材料。去除顶部衬垫和底部衬垫两者,使聚合物基质复合材料暴露于空气。然后将聚合物基质复合材料放回托盘上的PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”)上,并将托盘插入为100℃(215℉)的实验室烘箱(“DESPATCH RFD1-42-2E”)中一小时。在溶剂蒸发之后,将聚合物基质复合材料从烘箱中取出,使其冷却至环境温度并进行表征。

[0394] 参见图20A和图20B,示出了用SEM拍摄的聚合物基质复合材料的横截面的SEM数字图像。所示的吖内酯功能性颗粒为多孔的。包括来自颗粒的内部孔隙率的面积的表面积为约350m^2/g。

[0395] 所得聚合物基质复合材料的厚度为33.9密耳(0.86毫米),并且密度为0.29g/cm^3(如通过“密度和孔隙率测试”所测定),孔径为10.3微米(如通过“泡点压力测试”所测定),并且格利气流为4.5秒/50cm^3(如通过“气流阻力测试”所测定)。

[0396] 实施例19

[0397] 如实施例18所述制备实施例19，不同的是用30克经射流研磨的交联鸟苷酸化的聚乙烯亚胺(G-PEI)(如美国专利公布2017/0049926(Langer-Anderson等人)的实施例中所述制备)代替功能性吖内酯颗粒(“EMPHAZE AB-1BEADS”)，该专利的公开内容以引用方式并入本文，并且添加15克5微米聚酰胺(以商品名“ORGASOL”获自宾夕法尼亚州普鲁士王市的阿科玛公司(Arkema,King of Prussia,PA))颗粒，并且使用25克低气味煤油。

[0398] 参见图21A和图21B，示出了聚合物基质复合材料的横截面的扫描电镜(SEM)数字图像。初始功能性G-PEI颗粒一开始不是多孔的。分散于基质中的较大且较暗的经射流研磨的G-PEI颗粒在相分离过程期间至少部分地溶解或溶胀，并且由较小的白色聚酰胺填料颗粒分离，如图所示。

[0399] 所得聚合物基质复合材料的厚度为30.0密耳(0.76毫米)，并且孔径为6.3微米。

[0400] 通过将复合材料的圆盘在测试分析物的溶液中温育过夜来分析聚合物基质复合材料样品的静态蛋白质结合能力。通过从聚合物基质复合材料片模具冲切6mm直径的圆盘来制备每个圆盘。将每个圆盘置于5mL离心管中，该离心管具有4.5mL的浓度为约3.0mg/ml的在25毫摩尔三(羟甲基)氨基甲烷(TRIS)缓冲液，50毫摩尔NaCl，pH 8.0中的牛血清白蛋白(BSA)测试用溶液(以目录#A-7906获自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich,St.Louis,MO))。将管封盖，并在旋转混合器(以商品名“LABQUAKE”获自马萨诸塞州沃尔瑟姆的热科学公司(Thermal Scientific,Waltham,MA))上翻滚过夜(14小时)。使用UV-VIS光度计在280nm下分析上清液溶液(采用在325nm下应用的背景校正)。通过与起始的BSA溶液的吸收比较来测定每个基材的静态结合容量，并将结果以mg结合的BSA/cm^3复合材料体积为单位计算。在不同的两天中的每一天分析三个圆盘。BSA结合容量(六次测量的平均值)为133mg/cm^3。

[0401] 实施例20

[0402] 如实施例18所述制备实施例20，不同的是用5克低密度玻璃泡(以商品名“3M GLASS BUBBLES K1”获自3M公司(3M Company))代替功能性吖内酯颗粒(“EMPHAZE AB-1BEADS”)，该低密度玻璃泡具有根据美国专利8,698,394(McCutcheon等人)的实施例(其公开内容以引用方式并入本文)中所述制备的纳米银的点图案涂层，并且使用23克低气味煤油。

[0403] 参见图22，示出了聚合物基质复合材料的横截面的扫描电镜(SEM)数字图像。SEM示出围绕涂布的玻璃泡的叶状花边聚合物基质结构。

[0404] 所得聚合物基质复合材料的厚度为29.6密耳(0.75微米)，并且密度为0.09g/cm^3，孔径为4.1微米，并且格利气流为5.9秒/50cm^3。

[0405] 实施例21

[0406] 如实施例18所述制备实施例21，不同的是应用25克鸟苷酸化的珍珠岩颗粒(以商品名“PERLITE 4106”获自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich Corp.,St.Louis,MO)，并如2016年9月22日公布的PCT公布WO2016/149233(Griesgraber等人)的实施例1中所述制备，其公开内容以引用方式并入本文)代替功能性吖内酯颗粒，并且使用40克低气味煤油。

[0407] 参见图23，示出了聚合物基质复合材料的横截面的扫描电镜(SEM)数字图像。

[0408] 所得聚合物基质复合材料的厚度为29.1密耳(0.74微米)，并且密度为0.49g/cm^3，

孔径为10.3微米，并且格利气流为5.9秒/50cm^3。

[0409] 实施例22

[0410] 向120毫升(4盎司)玻璃广口瓶中装入1.5克UHMWPE和15克铝和氧化铝涂布的玻璃泡(玻璃泡以商品名“3M SCOTCHLITE S60GLASS BUBBLES”获自3M公司(3M Company))，并且如美国专利8,698,394(McCutcheon等人)的实施例所述进行涂布，该专利的公开内容以引用方式并入本文，并且用声学混合器(“LABRAM RESONATACOUSTIC MIXER”)以70％强度摇动1分钟。将17.5克低气味煤油添加到该混合物中，并用手用刮刀搅拌直至获得均匀的浆液。在室温(约25℃)下用铲将浆液施加到3密耳(75微米)热稳定的PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”)，然后在顶部上施加3密耳(75微米)热稳定的PET衬垫以夹置浆液。然后通过使用被设置成36密耳(914.4微米)间隙的凹口棒将浆液铺展在PET衬垫之间。凹口棒导轨宽于PET衬垫，以获得30密耳(762微米)的有效湿膜厚度。使用具有增大的凹口棒的向下压力的渐进式多次传递来压平浆液。将夹置的、成形浆液置于铝托盘上并置于135℃(275℉)的实验室烘箱(“DESPATCH RFD1-42-2E”)中5分钟以活化(即，使UHMWPE溶解到溶剂中从而形成单相)。将具有活化夹置成形浆液的托盘从烘箱中取出，并使其空气冷却至环境温度(约25℃)，从而形成溶剂填充的聚合物基质复合材料。去除顶部衬垫和底部衬垫两者，使聚合物基质复合材料暴露于空气。然后将聚合物基质复合材料放回托盘上的PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”)上，并将托盘插入为100℃(215℉)的实验室烘箱(“DESPATCH RFD1-42-2E”)中一小时。在蒸发之后，将聚合物基质复合材料从烘箱中取出，使其冷却至环境温度并进行表征。

[0411] 参见图24，示出了用SEM拍摄的聚合物基质复合材料的横截面的扫描电镜(SEM)数字图像。

[0412] 所得聚合物基质复合材料的厚度为32.5密耳(826微米)，测量的密度为0.36g/cm^3(如通过“密度和孔隙率测试”所测定)，孔隙率为42.9％(如通过“密度和孔隙率测试”所测定)，孔径为28.8微米(如通过“泡点压力测试”所测定)，孔径为28.8微米(如通过“泡点压力测试”所测定)，格利气流为21.1秒/50cm^3(如通过“气流阻力测试”所测定)，电容为92皮法拉(如通过“介电测试”所测定)，并且介电常数为17.0(如通过“介电测试”所测定)。前五个实施例的介电特性数据报告在下表1中。

[0413] 表1

[0414]

实施例编号	UHMWPE，g	经涂布玻璃泡，g	整洁的“S60玻璃泡”，g	煤油，g	厚度，微米（密耳）	电容，pf	介电常数
22	1.5	15	0	17.5	826 (32.5)	92	17
23	1.5	11.25	3.75	17.5	813 (32)	75	13.6
24	1.5	7.5	7.5	17.5	785 (30.9)	50	8.8
25	1.5	3.75	11.25	17.5	742 (29.2)	42	7
26	1.5	0	15	17.5	803 (31.6)	41	7.3

[0415] 实施例23

[0416] 如实施例22所述制备和测试实施例23，不同的是用未涂布的玻璃泡(“3M SCOTCHLITE S60GLASS BUBBLES”)代替25重量％的经涂布的玻璃泡。

[0417] 所得聚合物基质复合材料的厚度为32.0密耳(813微米)，测量的密度为0.36g/

cm^3,孔隙率为42.9%,孔径为36微米,格利气流为52.1秒/50cm^3,并且介电常数为13.6。实施例23的介电特性数据报告在上表1中。

[0418] 实施例24

[0419] 如实施例22所述制备和测试实施例24,不同的是用未涂布的玻璃泡("3M SCOTCHLITE S60GLASS BUBBLES")代替50重量%的经涂布的玻璃泡。

[0420] 所得聚合物基质复合材料的厚度为30.9密耳(785微米),测量的密度为0.36g/cm^3,孔隙率为42.9%,孔径为12微米,格利气流为56.8秒/50cm^3,并且介电常数为8.8。实施例24的介电特性数据报告在上表1中。

[0421] 实施例25

[0422] 如实施例22所述制备和测试实施例25,不同的是用未涂布的玻璃泡("3M SCOTCHLITE S60GLASS BUBBLES")代替75重量%的经涂布的玻璃泡。

[0423] 所得聚合物基质复合材料的厚度为28.7密耳(729微米),测量的密度为0.35g/cm^3,孔隙率为44.4%,孔径为48微米,格利气流为26.4秒/50cm^3,并且介电常数为6.75。实施例25的介电特性数据报告在上表1中。

[0424] 实施例26

[0425] 如实施例22所述制备和测试实施例26,不同的是所有介电颗粒均为未涂布的玻璃泡("3M SCOTCHLITE S60GLASS BUBBLES")。

[0426] 所得聚合物基质复合材料的厚度为30.4密耳(772微米),测量的密度为0.33g/cm^3,孔隙率为47.9%,孔径为6.9微米,格利气流为20.2秒/50cm^3,并且介电常数为7.3。实施例26的介电特性数据报告在上表1中。

[0427] 实施例27-31

[0428] 如实施例22-26所述制备实施例27-31,不同的是用钛酸钡(以商品名"99% $BaTiO_3$A0882"获自俄亥俄州哥伦布的GFS化学品公司(GFS Chemicals,Columbus,OH))代替经涂布的玻璃泡,并且用60微米的聚酰胺颗粒(以商品名"ORGASOL 2002ES 6NAT 3"获自阿科玛公司(Arkema))代替未涂布的玻璃泡。考虑到颗粒的体积变化和润湿特性,还调整了广口瓶中粘结剂、颗粒和稀释剂(浆液)的总重量。聚合物粘结剂、颗粒和稀释剂的重量在下表2中给出。

[0429] 表2

[0430]

实施例编号	UHMWPE, g	$BaTiO_3$, g	聚酰胺颗粒, g	煤油, g	厚度, 微米(密耳)	电容 pf	介电常数
27	1.5	25	0	17.0	655 (25.8)	42.7	6.2
28	1.5	18.75	6.25	17.0	820 (32.3)	32.7	6.0
29	1.5	12.5	12.5	17.0	942 (37.1)	20.0	4.2
30	1.5	6.25	18.75	21.0	1029 (40.5)	20.6	4.7
31	1.5	0	25	24.0	1118 (44.0)	197	4.9

[0431] 从47mm盘冲出的聚合物基质复合材料的介电测量和结果记录在表2(上文)中。

[0432] 然后在液压机("WABASH-GENESIS MODEL G30H-15-LP")中在室温下(约25℃)下用27,215千克(30吨)压力在钢板之间压缩在表2(上文)中制备和测试的样品30秒。再次测量厚度和介电常数,并记录在下表3中。

[0433] 表3

[0434]

实施例编号	UHMWPE，g	$BaTiO_3$，g	聚酰胺颗粒，g	煤油，g	厚度，微米（密耳）	电容 pf	介电常数
27	1.5	25	0	17.0	401 (15.8)	122.2	10.9
28	1.5	18.75	6.25	17.0	503 (19.8)	31.3	3.5
29	1.5	12.5	12.5	17.0	538 (21.2)	31.1	3.7
30	1.5	6.25	18.75	21.0	569 (22.4)	34.5	4.4
31	1.5	0	25	24.0	625 (24.6)	30.5	4.0

[0435] 实施例32和33

[0436] 如实施例27所述制备和测试实施例32和33，不同的是钛酸钡的浓度增加，如下表4所示。

[0437] 表4

[0438]

实施例编号	UHMWPE，g	$BaTiO_3$，g	聚酰胺颗粒，g	煤油，g	厚度，微米（密耳）	电容，pf	介电常数
32	1.5	50	0	32.0	597 (23.5)	64.2	8.6
33	1.5	75	0	50.0	620 (24.4)	83.2	11.5

[0439] 实施例34

[0440] 如实施例22所述制备实施例34，不同的是用矿物油(以商品名“KAYDOL”(产品编号637760)获自威斯康星州沃瓦托萨的布伦塔格大湖公司(Brenntag Great Lakes Inc.,Wauwatosa,Wi))代替该重量的低气味煤油。在蒸发步骤之前，使用异丙醇交换矿物油。

[0441] 参见图25，示出了聚合物基质复合材料的横截面的SEM数字图像。

[0442] 所得聚合物基质复合材料的厚度为33.1.0密耳(841微米)，并且格利气流为50.5秒/50cm^3。

[0443] 实施例35

[0444] 如实施例22所述制备实施例35，不同的是使用的UHMWPE(“GUR-2126”)的重量为21克，并且低气味煤油为21克。

[0445] 参见图26，示出了聚合物基质复合材料的横截面的SEM数字图像。

[0446] 所得聚合物基质复合材料的厚度为33.0密耳(838微米)。

[0447] 实施例36

[0448] 向120毫升(4盎司)玻璃广口瓶中装入1.5克UHMWPE和74.0克硫酸钙干燥剂颗粒(以商品名“硫酸钙干燥剂-无水指示干燥剂”(“DRIERITE DESICCANT-ANHYDROUS INDICATING DRIERITE”)(库存#23001)获自俄亥俄州奇尼亚的W.A.哈蒙德干燥剂有限公司(W.A.Hammond Drierite Company LTD,Xenia,OH))，用研钵和研杵将其手动压成粉末，并用声学混合器(“LABRAM RESONATACOUSTIC MIXER”)以70％强度摇动1分钟。将25.0克低气味煤油添加到该混合物中，并用手用刮刀搅拌直至获得均匀的浆液。在室温(约25℃)下用铲将浆液施加到3密耳(75微米)热稳定的PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”)，然后在顶部上施加3密耳(75微米)热稳定的PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”)以夹置浆液。然后通过使用被设置成76密耳(1930微米)间隙的凹口棒将浆液铺展在PET衬垫之间。凹口棒导轨宽于PET衬垫，以获得约70密耳(1930微米)的有效湿膜厚度。使用具有增大的凹口棒的向下压力的渐进式多次传递来压平浆液。将夹置的、成形浆液置于铝托盘上并置于135℃(275℉)的实验室烘箱(“DESPATCH RFD1-42-2E”)中5分钟以活化(即，使UHMWPE

溶解到溶剂中从而形成单相)。将具有活化夹置成形浆液的托盘从烘箱中取出,并使其空气冷却至环境温度(约25℃),从而形成溶剂填充的聚合物基质复合材料。去除顶部衬垫和底部衬垫两者,使聚合物基质复合材料暴露于空气。然后将聚合物基质复合材料放回托盘上的PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”)上,并将托盘插入为100℃(215℉)的实验室烘箱(“DESPATCH RFD1-42-2E”)中一小时。在溶剂蒸发之后,将聚合物基质复合材料从烘箱中取出,使其冷却至环境温度并进行表征。

[0449] 所得聚合物基质复合材料的厚度为69.4密耳(1.76毫米),在溶剂蒸发之后立即(在允许任何环境水分吸收之前)测定的密度为1.18g/cm^3(如通过“密度和孔隙率测试”所测定),在允许其在环境湿度下平衡之后测定的密度为1.26g/cm^3,在用液态水完全饱和之后测定的密度为1.38g/cm^3,并且在溶剂蒸发之后立即测定的格利气流为38.6秒/50cm^3(如通过“气流阻力测试”所测定)。

[0450] 聚合物基质复合材料层膜在干燥时为浅蓝色,并且在允许其在环境湿度下平衡并最终用液态水饱和之后从灰白色变成粉红色调。该聚合物基质复合材料的水分吸收和颜色变化在干燥和再润湿时是可逆的。

[0451] 实施例37

[0452] 如实施例36所述制备实施例37,不同的是用23.0克氨基酸L-赖氨酸单盐酸盐颗粒(以商品名“L-赖氨酸单盐酸盐,L-5626”(“L-LYSINE MONOHYDROCHLORIDE,L-5626”)获自密苏里州圣路易斯的西格玛公司(Sigma,Saint Louis,MO))代替硫酸钙干燥剂颗粒(“硫酸钙干燥剂-无水指示干燥剂”(“DRIERITE DESICCANT-ANHYDROUS INDICATING DRIERITE”)),并且添加2克酚酞颗粒(以商品名“酚酞,PX0520-1”(“PHENOPHTHALEIN,PX0520-1”)获自新泽西州吉布斯敦的EMD化学公司(EMD Chemicals Inc.,Gibbstown,NJ)),并且使用24克低气味煤油来制备浆液。凹口棒间隙被设置成36密耳(914.4微米)。

[0453] 所得聚合物基质复合材料的厚度为31.1密耳(0.79毫米)。聚合物基质复合材料的密度为0.62g/cm^3,孔径为4.2微米(如通过“泡点压力测试”所测定),并且格利气流为19.0秒/50cm^{3}空气。

[0454] 当暴露于pH大于8的水(0.1N氢氧化钾)时,聚合物基质复合材料层的颜色为白色并变成红色调。

[0455] 实施例38

[0456] 如实施例36所述制备实施例38,不同的是使用20.0克氨基酸L-赖氨酸单盐酸盐颗粒(“L-赖氨酸单盐酸盐,L-5626”(“L-LYSINE MONOHYDROCHLORIDE,L-5626”))并且省略酚酞颗粒。使用26克煤油来制备浆液。

[0457] 所得聚合物基质复合材料的厚度为29.6密耳(0.75毫米)。聚合物基质复合材料的密度为0.62g/cm^3,并且格利气流为21.0秒/50cm^{3}空气。

[0458] 参见图27,示出了具有叶状花边粘结剂401、酚酞402和L-赖氨酸单盐酸盐403)的实施例38聚合物基质复合材料的横截面的SEM数字图像。

[0459] 聚合物基质复合材料层的颜色为白色,并且当暴露于pH大于8的水时不改变颜色。

[0460] 实施例39

[0461] 如实施例36所述制备实施例39,不同的是用8.0克低密度玻璃泡(以商品名“3M GLASS BUBBLES K1获自3M公司(3M Company))代替硫酸钙干燥剂颗粒(“硫酸钙干燥剂-无

水指示干燥剂”(“DRIERITE DESICCANT-ANHYDROUS INDICATING DRIERITE”)),并且如美国专利8,698,394(McCutcheon等人)的实施例所述进行涂布,其公开内容以引用方式并入本文,并且使用42克低气味煤油。凹口棒间隙被设置成36密耳(914.4微米)。

[0462] 所得聚合物基质复合材料的厚度为29.6密耳(0.75毫米)。聚合物基质复合材料的密度为0.09g/cm^3,孔径为4.1微米,并且格利气流为5.9秒/50cm^{3}空气。

[0463] 参见图28,示出了实施例39聚合物基质复合材料的横截面的扫描电镜(SEM)数字图像。

[0464] 实施例40

[0465] 如实施例35所述制备实施例40,不同的是用117.0克硫化锌磷光颗粒(以商品名“NATURAL GREEN EMITTING 6SSU”获自新泽西州林德赫斯特的美联化工矿产公司(United Mineral&Chemical Corporation,Lyndhurst,NJ))代替硫酸钙干燥剂颗粒(“硫酸钙干燥剂-无水指示干燥剂”(“DRIERITE DESICCANT-ANHYDROUS INDICATING DRIERITE”)),并且使用30克煤油。凹口棒间隙被设置成36密耳(914.4微米)。

[0466] 所得聚合物基质复合材料的厚度为34.1密耳(0.87毫米)。聚合物基质复合材料的密度为1.85g/cm^3,并且格利气流为3.0秒/50cm^{3}空气。

[0467] 将所得聚合物基质复合材料暴露于正常办公室光照。然后关闭灯,并且样品发光。

[0468] 实施例41

[0469] 如实施例40所述制备实施例41,不同的是将湿法成网树脂结合非织造幅材(以商品名“UNIBLEND 135”获自俄亥俄州辛辛那提的中西部过滤公司(Midwest Filtration Corporation,Cincinnati,OH))置于底部衬垫上,在此处浆液被吸入非织造物中,从而在移除顶部衬垫之后留下平滑的顶部表面。聚合物基质复合材料的底部表面当然来自于当浆液流过时非织造物的印痕。

[0470] 所得聚合物基质复合材料的厚度为34.6密耳(0.88毫米)。聚合物基质复合材料的密度为1.37g/cm^3,并且格利气流为7.1秒/50cm^{3}空气。

[0471] 实施例42

[0472] 向120毫升(4盎司)玻璃广口瓶中装入1.5克UHMWPE和20.0克氨基酸L-赖氨酸单盐酸盐颗粒(以商品名“L-5626”获自密苏里州圣路易斯的西格玛公司(Sigma,Saint Louis,MO)),并用声学混合器(“LABRAM RESONATACOUSTIC MIXER”)以70%强度摇动1分钟。将26.0克低气味添加到该混合物中,并用手用刮刀搅拌直至获得均匀的浆液。在室温(约25℃)下用铲将浆液施加到3密耳(75微米)热稳定的PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”),然后在顶部上施加3密耳(75微米)热稳定的PET衬垫以夹置浆液。然后通过使用被设置成36密耳(914微米)间隙的凹口棒将浆液铺展在PET衬垫之间。凹口棒导轨宽于PET衬垫,以获得约30密耳(914微米)的有效湿膜厚度。使用具有增大的凹口棒的向下压力的渐进式多次传递来压平浆液。将夹置的、成形浆液置于铝托盘上并置于135℃(275℉)的实验室烘箱(“DESPATCH RFD1-42-2E”)中5分钟以活化(即,使UHMWPE溶解到溶剂中从而形成单相)。将具有活化夹置成形浆液的托盘从烘箱中取出,并使其空气冷却至环境温度(约25℃),从而形成溶剂填充的聚合物基质复合材料。去除顶部衬垫和底部衬垫两者,使聚合物基质复合材料暴露于空气。然后将聚合物基质复合材料放回托盘上的PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”)上,并将托盘插入为100℃(215℉)的实验室烘箱(“DESPATCH RFD1-42-2E”)

中一小时。在溶剂蒸发之后，将聚合物基质复合材料从烘箱中取出，使其冷却至环境温度并进行表征。

[0473] 参见图29，示出了聚合物基质复合材料的横截面的SEM数字图像。

[0474] 所得聚合物基质复合材料的厚度为29.6密耳(0.75毫米)，密度为0.62g/cm^3(如通过“密度和孔隙率测试”所测定)，孔径为4.2微米(如通过“泡点压力测试”所测定)，并且格利气流为21.0秒/50cm^{3}空气(如通过“气流阻力测试”所测定)。

[0475] 实施例43

[0476] 如实施例42所述制备实施例43，不同的是用30克聚(丙烯酸)、部分钠盐接枝的聚(环氧乙烷)(获自西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich))代替L-赖氨酸单盐酸盐颗粒，并且使用25克低气味煤油。凹口棒间隙被设定成50密耳(1.27mm)。

[0477] 所得聚合物基质复合材料的厚度为45.0密耳(0.76毫米)。聚合物基质复合材料密度为0.78g/cm^3。参见图30A和图30B，使用具有超高分子量聚乙烯的UHMWPE(“GUR-2126”)和20克低气味煤油的横截面的SEM数字图像。

[0478] 参见图32，示出了聚合物基质复合材料的横截面的SEM数字图像。

[0479] 所得聚合物基质复合材料的厚度为36.7密耳(0.93毫米)。聚合物基质复合材料密度为1.14g/cm^3，并且格利气流为7.3秒/50cm^{3}空气。孔隙率计算为66.4％(如通过“密度和孔隙率测试”所测定)并且孔径为5.5微米(如通过“泡点压力测试”所测定)。

[0480] 实施例45

[0481] 如实施例44所述制备实施例45，不同的是用45克五水合硫酸铜(II)(ACS，98.0％-102.0％结晶，14178，获自阿法埃莎公司(Alfa Aesar))代替无水硫酸铜(II)颗粒。

[0482] 参见图33，示出了聚合物基质复合材料的横截面的SEM数字图像。

[0483] 所得聚合物基质复合材料的厚度为40.6密耳(1.03毫米)，密度为1.06g/cm^3，并且格利气流为10.8秒/50cm^{3}空气。孔隙率计算为51.6％，并且孔径为5.0微米。

[0484] 实施例46

[0485] 向120毫升(4盎司)玻璃广口瓶中装入1.75克UHMWPE(“GUR-2126”)和23.2克二水合硫酸钙(以商品名“二水合硫酸钙，ACS，98.0％-102.0％粉末，36700”(“CALCIUM SULFATE DIHYDRATE，ACS，98.0-102.0％POWDER，36700”)，获自阿法埃莎公司(Alfa Aesar))，并用声学混合器(“LABRAM RESONATACOUSTIC MIXER”)以70％强度摇动1分钟。将23克低气味煤油添加到该混合物中，并用手用刮刀搅拌直至获得均匀的浆液。在室温(约25℃)下用铲将浆液施加到3密耳(75微米)热稳定的PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”)，然后在顶部上施加3密耳(75微米)热稳定的PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”)以夹置浆液。然后通过使用被设置成36密耳(914.4微米)间隙的凹口棒将浆液铺展在PET衬垫之间。凹口棒导轨宽于PET衬垫，以获得30密耳(762微米)的有效湿膜厚度。使用具有增大的凹口棒的向下压力的渐进式多次传递来压平浆液。将夹置的、成形浆液置于铝托盘上并置于135℃(275℉)的实验室烘箱(“DESPATCH RFD1-42-2E”)中5分钟以活化(即，使UHMWPE溶解到溶剂中从而形成单相)。将具有活化夹置成形浆液的托盘从烘箱中取出，并使其空气冷却至环境温度(约25℃)，从而形成溶剂填充的聚合物基质复合材料。去除顶部衬垫和底部衬垫两者，使聚合物基质复合材料暴露于空气。然后将聚合物基质复合材料放回托盘上的PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”)上，并将托盘插入为100℃(215℉)的实验室烘箱

(“DESPATCH RFD1-42-2E”)中一小时。在蒸发之后,将聚合物基质复合材料从烘箱中取出,使其冷却至环境温度并进行表征。

[0486] 参见图34,示出了聚合物基质复合材料的横截面的SEM数字图像。

[0487] 所得聚合物基质复合材料的厚度为31.2密耳(792.5微米),并且测量的密度为0.873g/cm^3(如通过“密度和孔隙率测试”所测定),孔隙率为58.4%(如通过“密度和孔隙率测试”所测定),格利气流阻力为223秒/50cm^3(如通过“气流阻力测试测试”所测定),泡点孔径为1.9微米(如通过“泡点压力测试”所测定),并且能量移除为461J/g(如通过“吸热测试”所测定)。

[0488] 实施例47

[0489] 如实施例46中所述制备和测试实施例47,不同的是浆液为3.5克UHMWPE(“GUR-2126”)、46.5克碳酸氢钠(以商品名“碳酸氢钠,7412-12”(“SODIUM BICARBONATE,7412-12”)获自宾夕法尼亚州中心谷的马克龙精细化工公司(Macron Fine Chemicals,Center Valley,PA))和19.5克低气味煤油。

[0490] 参见图35,示出了聚合物基质复合材料的横截面的SEM数字图像。

[0491] 所得聚合物基质复合材料的厚度为27.6密耳(701微米),并且密度为0.664g/cm^3,孔隙率为67%,格利气流阻力为58秒/50cm^3,泡点孔径为3.3微米,并且能量移除为704J/g。

[0492] 实施例48

[0493] 如实施例46中所述制备和测试实施例48,不同的是浆液为1.75克UHMWPE(“GUR-2126”)、23.25克二水合硫酸钙(以商品名“白土1号硫酸钙”(“TERRA ALBA NO.1,CALCIUM SULFATE”,获自伊利诺伊州芝加哥的美国石膏公司(U.S.Gypsum Company,Chicago,IL))和17.5克低气味煤油。

[0494] 参见图36,示出了聚合物基质复合材料的横截面的SEM数字图像。

[0495] 所得聚合物基质复合材料的厚度为45.4密耳(1153微米),并且密度为0.7729g/cm^3,孔隙率为64.2%,格利气流阻力为234秒/50cm^3,泡点孔径为1.9微米,并且能量移除为211J/g。

[0496] 实施例49

[0497] 如实施例46中所述制备和测试实施例49,不同的是浆液为3.5克UHMWPE(“GUR-2126”)、46.5克三水合铝(以商品名“SB30三水合铝“(“SB30ALUMINUM TRIHYDRATE”)获自乔治亚州亚特兰大的邱博集团(Huber Corporation,Atlanta,Ga))和25克低气味煤油。

[0498] 参见图37,示出了聚合物基质复合材料的横截面的SEM数字图像。

[0499] 所得聚合物基质复合材料的厚度为46.5密耳(1181微米),并且密度为0.995g/cm^3,孔隙率为54.3%,格利气流阻力为1秒/50cm^3,泡点孔径为24微米,并且能量移除为761J/g。

[0500] 实施例50

[0501] 向一加仑(3.8升)罐中装入22克UHMWPE(“GUR-2126”)和471克磁性金属薄片(以商品名“SENDUST SP-3B”获自日本冈山的Mate株式会社(Mate Co.,LTD,Okayama,Japan)),并用混合器(以商品名“MIX-MASTER 5”获自印第安纳州新奥尔巴尼的INDCO公司(INDCO Inc.,New Albany,IN))翻滚一小时。将507克低气味煤油添加到该混合物中,并用手用刮刀搅拌直至获得均匀的浆液。在室温(约25℃)下用勺将浆液施加到3密耳(75微米)厚,12英寸

(30.5cm)宽的热稳定的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”),然后施加3密耳(75微米),12英寸(30.5cm)宽的热稳定的PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”)以夹置浆液。然后经由传送通过被设置成40密耳(1016微米)间隙的轧辊将浆液铺展在移动的PET衬垫之间。以2.3kg(5磅)的张力从卷绕支架拉出PET衬垫,从而获得约35密耳(889微米)的有效湿膜厚度。将夹置的、成形浆液以5英尺每分钟(1.5米每分钟)的速度传送通过为135℃(275℉)的4区,27英尺(8.2米)长,设置有具有高度可调节喷嘴的空气浮选的气体加热对流烘箱(获自威斯康星州格林湾的先进系统公司(Advanced Systems Inc.,Green Bay,WI))以活化(即,使UHMWPE溶解到溶剂中)。将活化夹置成形浆液从烘箱中移出,并使其空气冷却至环境温度(约25℃),从而形成溶剂填充的聚合物基质复合材料。去除顶部衬垫和底部衬垫两者,使聚合物基质复合材料暴露于空气。然后将聚合物基质复合材料的样品放置到托盘上的PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”)上,并将托盘插入为100℃(215℉)的实验室烘箱(“DESPATCH RFD1-42-2E”)中一小时。在蒸发之后,将聚合物基质复合材料从烘箱中取出,使其冷却至环境温度并进行表征。

[0502] 参见图39,示出了聚合物基质复合材料的横截面的SEM数字图像。

[0503] 所得聚合物基质复合材料的厚度为34.5密耳(875微米),并且测量的密度为0.77g/cm^3(如通过“密度和孔隙率测试”所测定),孔隙率为83.1%(如通过“密度和孔隙率测试”所测定),格利气流为4.5秒/50cm^3(如通过“气流阻力测试”所测定),在一兆赫下的相对磁导率为12.4(如通过“磁性测试II”所测定),饱和感应为0.1特斯拉(如通过“磁性测试I”所测定),并且矫顽磁性为0.92奥斯特(73.2安培/米)(如通过“磁性测试I”所测定)。

[0504] 实施例51

[0505] 如实施例50所述制备和测试实施例51,不同的是冲压出18mm直径的聚合物基质复合材料片,将其置于两个剥离衬垫之间,并且然后置于两片金属板之间。在环境温度(约25℃)下,在9072千克(10吨)的压力下,在液压机(“WABASH-GENESIS MODEL G30H-15-LP”)中将样品压缩15秒。

[0506] 所得聚合物基质复合材料的厚度为7.5密耳(190微米),并且测量的密度为3.5g/cm^3(如通过“密度和孔隙率测试”所测定),在一兆赫下的相对磁导率为75.0,饱和感应为0.5特斯拉,并且矫顽磁性为4.4奥斯特(350安培/米)。

[0507] 实施例52

[0508] 将氧化铝颗粒(以商品名“VERSAL V-250”获自伊利诺伊州德斯普兰斯的UOP有限公司(UOP LLC,Des Plaines,IL))进行热处理,方法是将它们置于氧化铝坩埚中,并将它们在处于750℃的预加热的窑(以商品名“DRAGON 24”获自德克萨斯州梅斯基特的百诺肯工业公司(Paragon Industry,Mesquite,TX))中加热1小时,然后使它们冷却。然后将经热处理的颗粒硅烷处理如下。将配有机械搅拌的12L圆底烧瓶用氮气惰化,并且将热电偶控制的加热套装入4800克去离子水和1200克乙醇(获自宾夕法尼亚州中心谷的JT贝克公司(JT Baker,Center Valley,PA))。在适度搅拌下,缓慢添加1500克经热处理的氧化铝颗粒以形成均匀的浆液。使用1.0N NaOH(获自宾夕法尼亚州拉德诺的VWR公司(VWR,Radnor,PA)将所得混合物的pH调节至9至10的pH。然后将26.03克异辛基硅烷(获自德国慕尼黑的瓦克化学股份有限公司(Wacker Chemie AG,Germany)的“SILRES BS1316”)添加到所述混合物中。将混合物加热至80℃并机械搅拌16小时。将混合物冷却到室温,并且通过使用Buchner漏斗过

滤收集固体产物。用380克乙醇洗涤固体，并且然后转移到铝盘中。固体在烘箱中于140℃下干燥过夜。

[0509] 将1.3克UHMWPE(“GUR-2126”)和21.7克石蜡(以商品名“ISOPAR G”获自威斯康辛州沃瓦托萨的布伦塔格大湖公司(Brenntag Great Lakes,Inc.,Wauwatosa,WI))装入塑料混合杯(以商品名“MAX 60 CUP”获自南卡罗来纳州兰德勒姆的FlackTek公司(FlackTek,Inc.,Landrum,SC Inc)，其用于速度混合器(以商品名“SPEEDMIXER DAC600.2 VAC-P”获自FlackTek公司(FlackTek,Inc.))，并且以1000rpm混合15秒，随后以2200rpm混合120秒。

[0510] 将8克经硅烷处理的氧化铝颗粒缓慢添加到塑料混合杯(“MAX 60 CUP”)中，并且用手用刮刀搅拌直至获得均匀的浆液。然后将塑料混合杯(“MAX 60 CUP”)中的浆液(施加排气封盖)在720托下在800rpm下在速度混合器上运行15秒，随后在30托下在800rpm下运行180秒。在混合之后，在室温(约25℃)下用铲将浆液施加到3密耳(75微米)热稳定的PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”)，然后在顶部上施加3密耳(75微米)热稳定的PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”)以夹置浆液。然后通过使用被设置成30密耳(762微米)间隙的凹口棒将浆液铺展在PET衬垫之间。凹口棒导轨宽于PET衬垫，以获得24密耳(610微米)的有效湿膜厚度。使用具有增大的凹口棒的向下压力的渐进式多次传递来压平浆液。将夹置的、成形浆液置于铝托盘上并置于135℃(275℉)的实验室烘箱(“DESPATCH RFD1-42-2E”)中5分钟以活化(即，使UHMWPE溶解到溶剂中从而形成单相)。将具有活化夹置成形浆液的托盘从烘箱中取出，并使其空气冷却至环境温度(约25℃)，从而形成溶剂填充的聚合物基质复合材料。去除顶部衬垫和底部衬垫两者，使聚合物基质复合材料暴露于空气。然后将聚合物基质复合材料放回托盘上的PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”)上，并将托盘插入为107℃(225℉)的实验室烘箱(“DESPATCH RFD1-42-2E”)中两小时又10分钟。在蒸发之后，将聚合物基质复合材料从烘箱中取出，使其冷却至环境温度并进行表征。

[0511] 所得聚合物基质复合材料的厚度为21.6密耳(549微米)，并且测量的密度为0.32g/cm^3(如通过“密度和孔隙率测试”所测定)，孔隙率为91％(如通过“密度和孔隙率测试”所测定)，格利气流为7.7秒/50cm^3(如通过“气流阻力测试”所测定)，并且孔径为2.8微米(如通过“泡点测试”所测定)，驻留频移为261赫兹(如通过“阻抗测试方法”所测定)，并且声压水平为2.66分贝(如通过“声压水平(SPL)测试方法”所测定)。

[0512] 然后将所得聚合物基质复合材料在85℃和85％相对湿度下暴露10天。然后重新测试样品的声学性能，并且驻留频移为190赫兹(如通过“阻抗测试方法”所测定)，并且声压水平为2.65分贝(如通过“声压水平(SPL)测试方法”所测定)。

[0513] 实施例53

[0514] 向一加仑(3.8升)金属罐中装入1229克石蜡(“ISOPAR G”)。用空气混合器缓慢搅拌石蜡(“ISOPAR G”)，同时完全掺入54.5克UHMWPE(“GUR-2126”)，并且然后在仍然搅拌的同时，将400克经硅烷处理的经热处理的氧化铝(如实施例52中所述制备)添加到该混合物中，并用空气混合器搅拌直到获得均匀的浆液。将罐密封，并使用13英寸(33cm)高容量实验室瓶式研磨机(获自伊利诺伊州弗农希尔斯的科尔帕默公司(Cole-Parmer Vernon Hills,IL))使罐以10rpm缓慢滚动过夜。然后将浆液从罐中取出并置于2升圆底玻璃反应器烧瓶中，并用反应烧瓶头盖住并夹紧。用配有搅拌棒的机械化空气混合器在烧瓶中剧烈搅拌所移除的浆液，并在-0.6巴的真空下保持5分钟。然后在室温(约25℃)下用蠕动泵和软管将浆

液作为线流连续施加到3密耳(75微米)、12英寸(30.5cm)宽、热稳定的PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”),然后在顶部上施加3密耳(75微米)、12英寸(30.5cm)宽、热稳定的(PET)衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”)以夹置浆液。然后经由传送通过被设置成31密耳(787微米)间隙的凹口棒将浆液(以线流形成)铺展在移动的PET衬垫之间。以5磅(2.3kg)的张力从卷绕支架拉出衬垫,从而获得约25密耳(635微米)的有效湿膜厚度。将夹置的、成形浆液以5英尺每分钟(1.5米每分钟)的速度传送通过为135℃(275℉)的空气浮选烘箱(如实施例50中所述)以活化(即,使UHMWPE溶解到溶剂中)。将活化夹置成形浆液从烘箱中移出,并使其空气冷却至160℉(71℃),从而形成溶剂填充的聚合物基质复合材料。去除顶部衬垫,使聚合物基质复合材料暴露于空气。然后以5英尺每分钟(1.5米每分钟)将聚合物基质复合材料传送通过为220℉(104℃)的空气浮选烘箱。然后将得自连续制备的聚合物基质复合材料的样品从衬垫上移除,并放置到托盘上的PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”)上,并将托盘插入为107℃(225℉)的实验室烘箱(“DESPATCH RFD1-42-2E”)中两小时。在蒸发之后,将聚合物基质复合材料从烘箱中取出,使其冷却至环境温度并进行表征。

[0515] 参见图40,示出了聚合物基质复合材料的横截面的SEM数字图像。

[0516] 所得聚合物基质复合材料的厚度为29.6密耳(752微米),并且测量的密度为0.33g/cm^3(如通过“密度和孔隙率测试”所测定),孔隙率为90%(如通过“密度和孔隙率测试”所测定),格利气流为12.9秒/50cm^3(如通过“气流阻力测试”所测定),并且孔径为1.6微米(如通过“泡点测试”所测定),驻留频移为125.8赫兹(如通过“阻抗测试方法”所测定),并且声压水平为1.57分贝(如通过“声压水平(SPL)测试方法”所测定)。

[0517] 然后将所得聚合物基质复合材料在65℃和90%相对湿度下暴露5天。然后重新测试样品的声学性能,并且驻留频移为118.4赫兹(如通过“阻抗测试方法”所测定),并且声压水平为1.62分贝(如通过“声压水平(SPL)测试方法”所测定)。

[0518] 实施例54

[0519] 向一加仑(3.8升)金属罐中装入1196克石蜡(“ISOPAR G”)。用空气混合器缓慢搅拌石蜡,同时完全掺入65.1克UHMWPE(“GUR-2126”),并且然后在仍然搅拌的同时,添加400克经热处理的氧化铝(如实施例52中所述制备)。将罐密封并使其在13英寸(33cm)高容量实验室瓶式研磨机上缓慢滚动过夜。

[0520] 然后将浆液从罐中取出并置于2升玻璃反应器中。用搅拌棒空气混合器剧烈搅拌所移除的浆液,并在-0.6巴的真空下保持5分钟。用蠕动泵和软管泵送浆液,并在室温(约25℃)下作为连续线流施加到3密耳(75微米)、12英寸(30.5cm)宽、热稳定的PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”),然后在顶部上施加3密耳(75微米)、12英寸(30.5cm)宽、热稳定的PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”)以夹置浆液。然后经由传送通过被设置成31密耳(787微米)间隙的凹口棒将浆液铺展在移动的PET衬垫之间。以5磅(2.3kg)的张力从卷绕支架拉出PET衬垫,从而获得约25密耳(635微米)的有效湿膜厚度。将夹置的、成形浆液以5英尺每分钟的速度传送通过为135℃(275℉)的空气浮选烘箱(如实施例50中所述)以活化(即,使UHMWPE溶解到溶剂中)。将活化夹置成形浆液从烘箱中移出,并使其空气冷却至160℉(71℃),从而形成溶剂填充的聚合物基质复合材料。去除顶部衬垫,使聚合物基质复合材料暴露于空气。然后以5英尺每分钟(1.5米每分钟)将聚合物基质复合材料传送通过为220

℉(104℃)的空气浮选烘箱。然后将聚合物基质复合材料的样品从衬垫上移除，并放置到托盘上的PET衬垫(“COATED PET ROLL#33716020500”)上，并将托盘插入为107℃(225℉)的实验室烘箱(“DESPATCH RFD1-42-2E”)中两小时。在蒸发之后，将聚合物基质复合材料从烘箱中取出，使其冷却至环境温度并进行表征。

[0521] 所得聚合物基质复合材料的厚度为27.7密耳(704微米)，并且测量的密度为0.254g/cm^3(如通过“密度和孔隙率测试”所测定)，孔隙率为92.5％(如通过“密度和孔隙率测试”所测定)，格利气流为2.7秒/50cm^3(如通过“气流阻力测试”所测定)，并且孔径为2.3微米(如通过“泡点测试”所测定)，驻留频移为133.9赫兹(如通过“阻抗测试方法”所测定)，并且声压水平为2.07分贝(如通过“声压水平(SPL)测试方法”所测定)。

[0522] 然后将所得聚合物基质复合材料在65℃和90％相对湿度下暴露5天。然后重新测试样品的声学性能，并且驻留频移为96.9赫兹(如通过“阻抗测试方法”所测定)，并且声压水平为1.36分贝(如通过“声压水平(SPL)测试方法”所测定)。

[0523] 在不脱离本发明的范围和实质的情况下，本公开的可预知的变型和更改对本领域的技术人员来说将显而易见。本发明不应受限于本申请中为了说明目的所示出的实施方案。

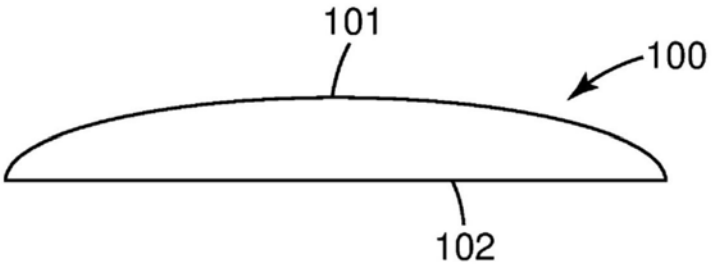


图1

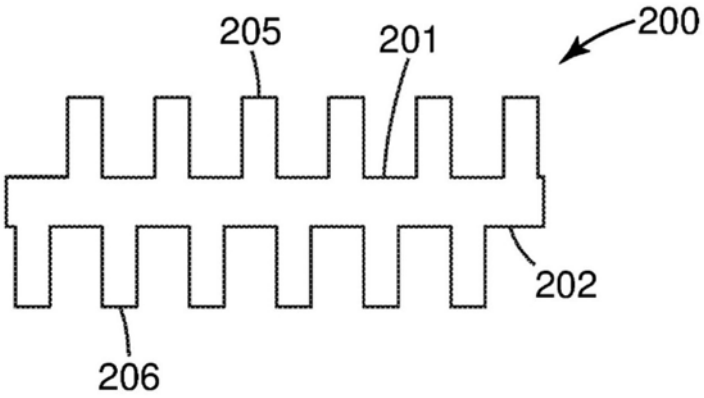


图2

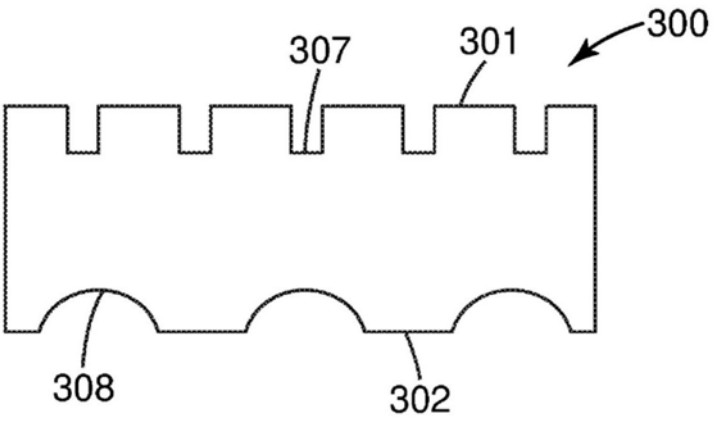


图3

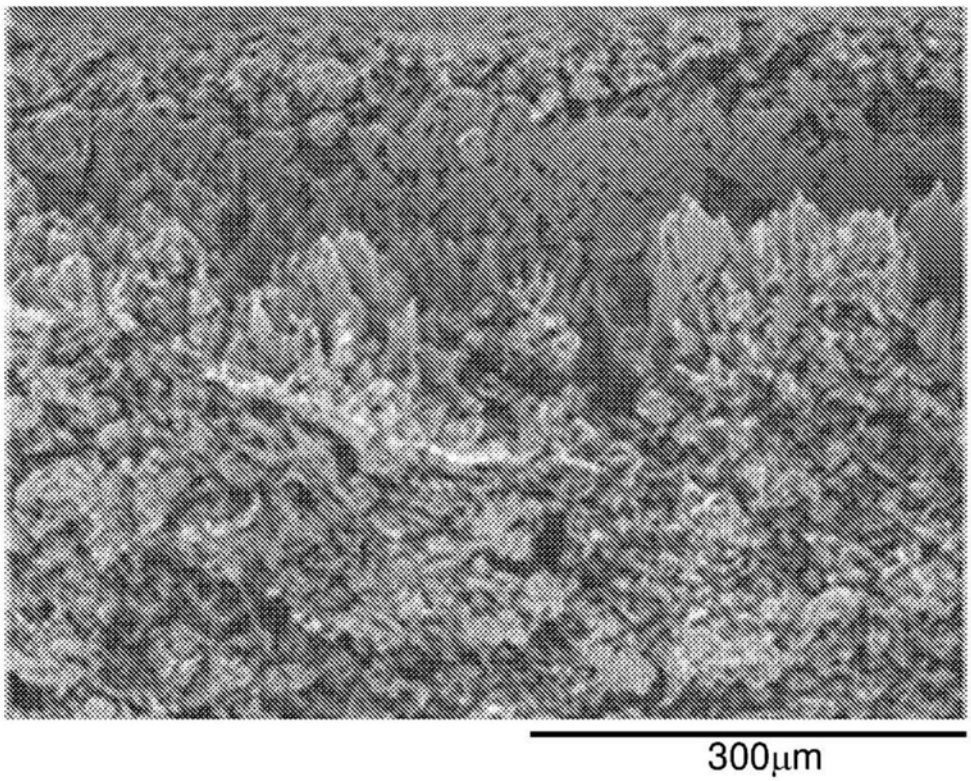


图4

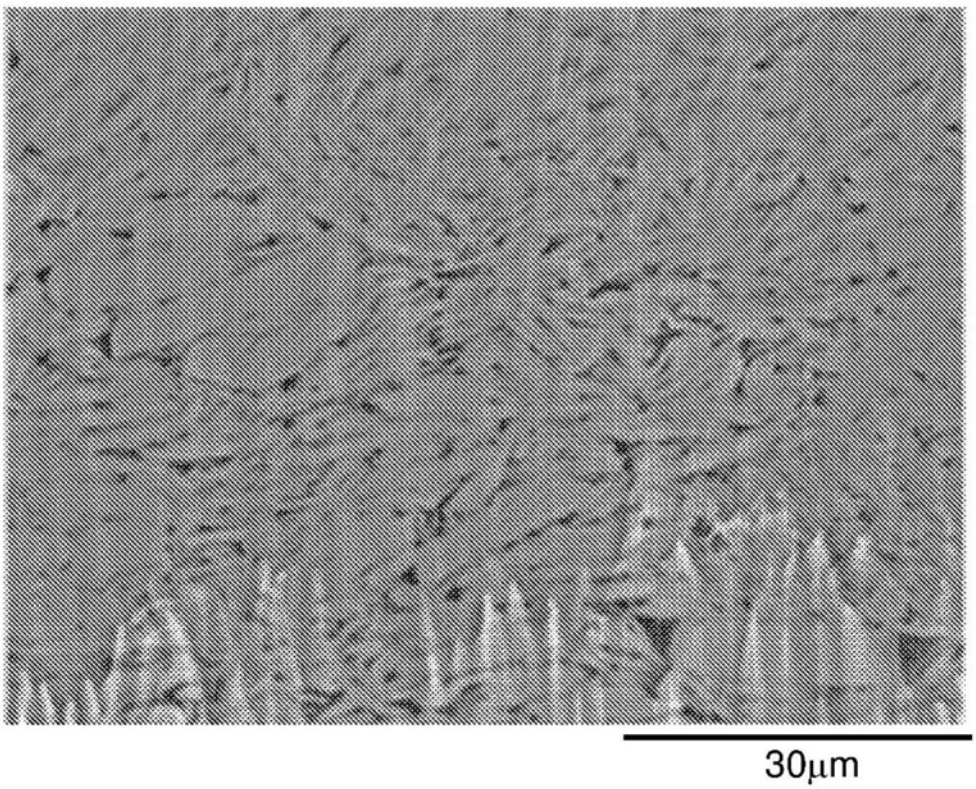


图5

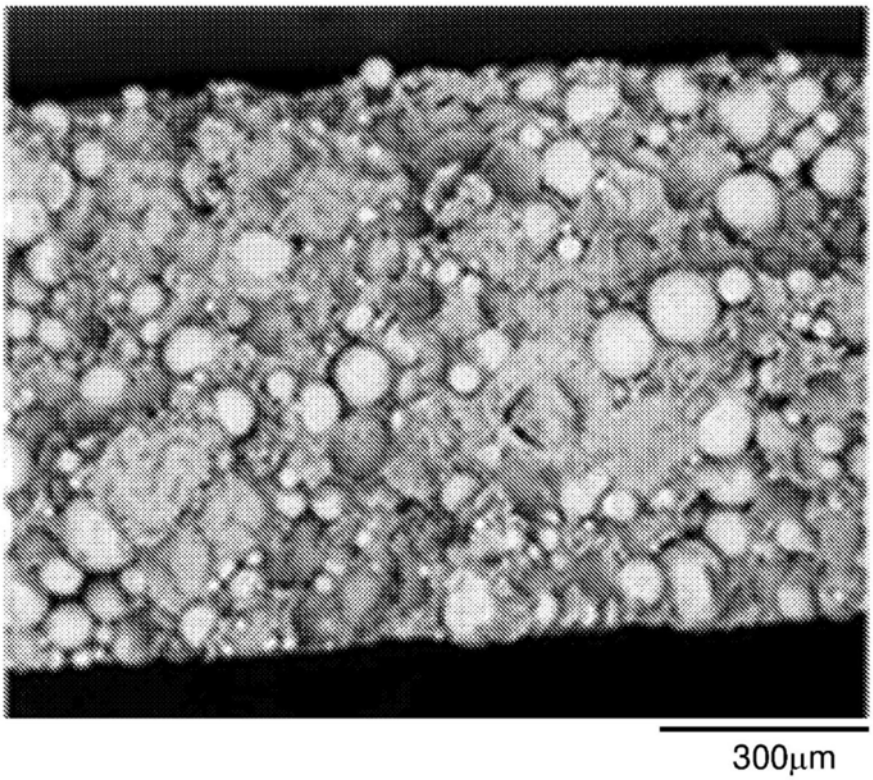


图6

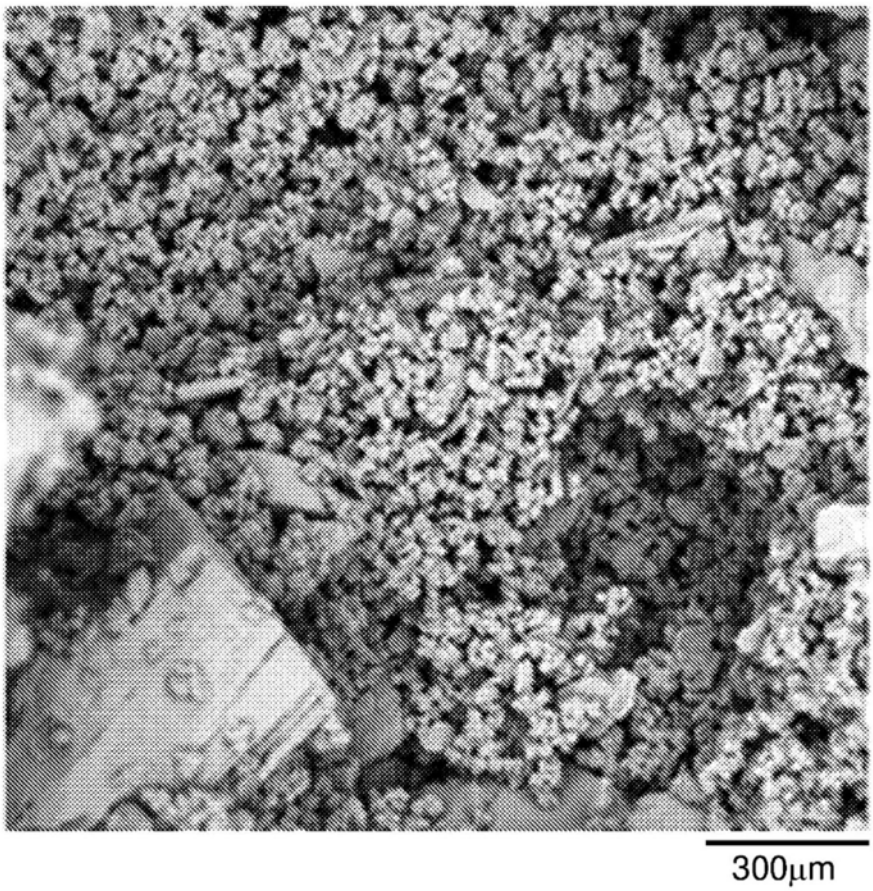


图7



图8

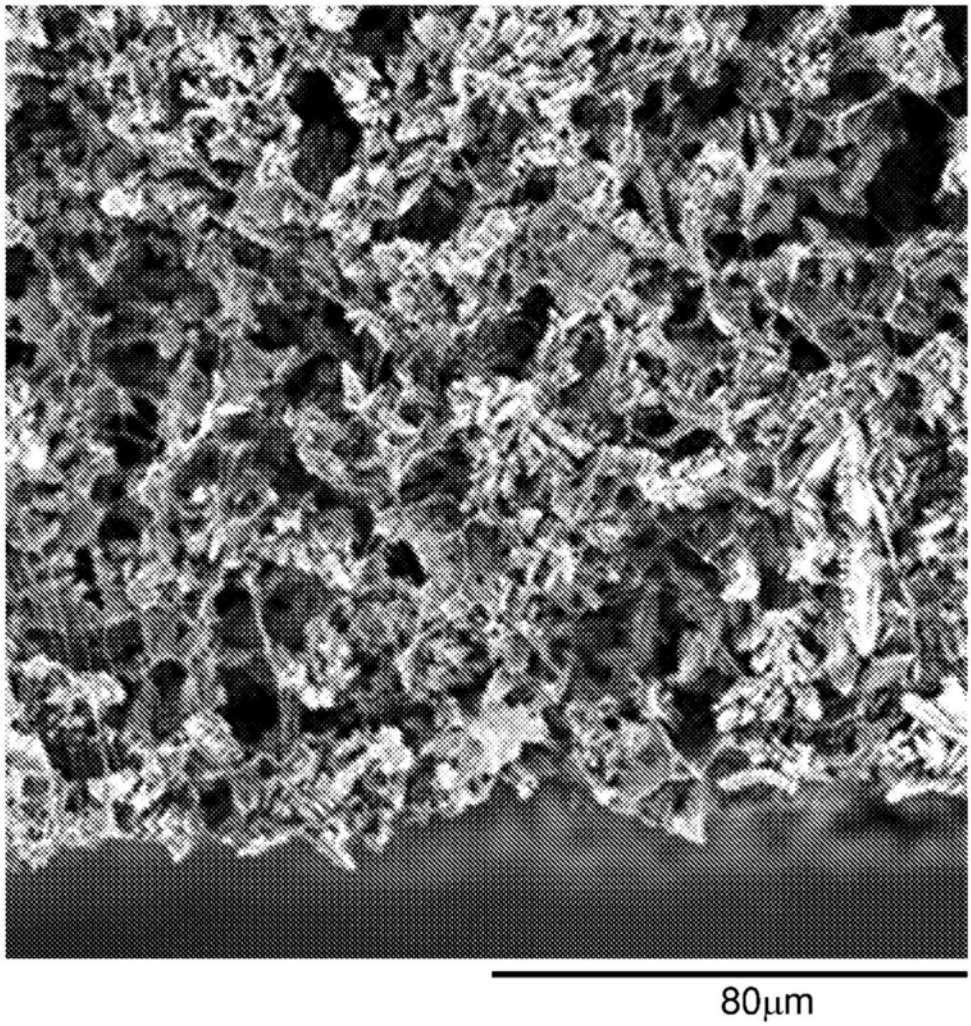


图9

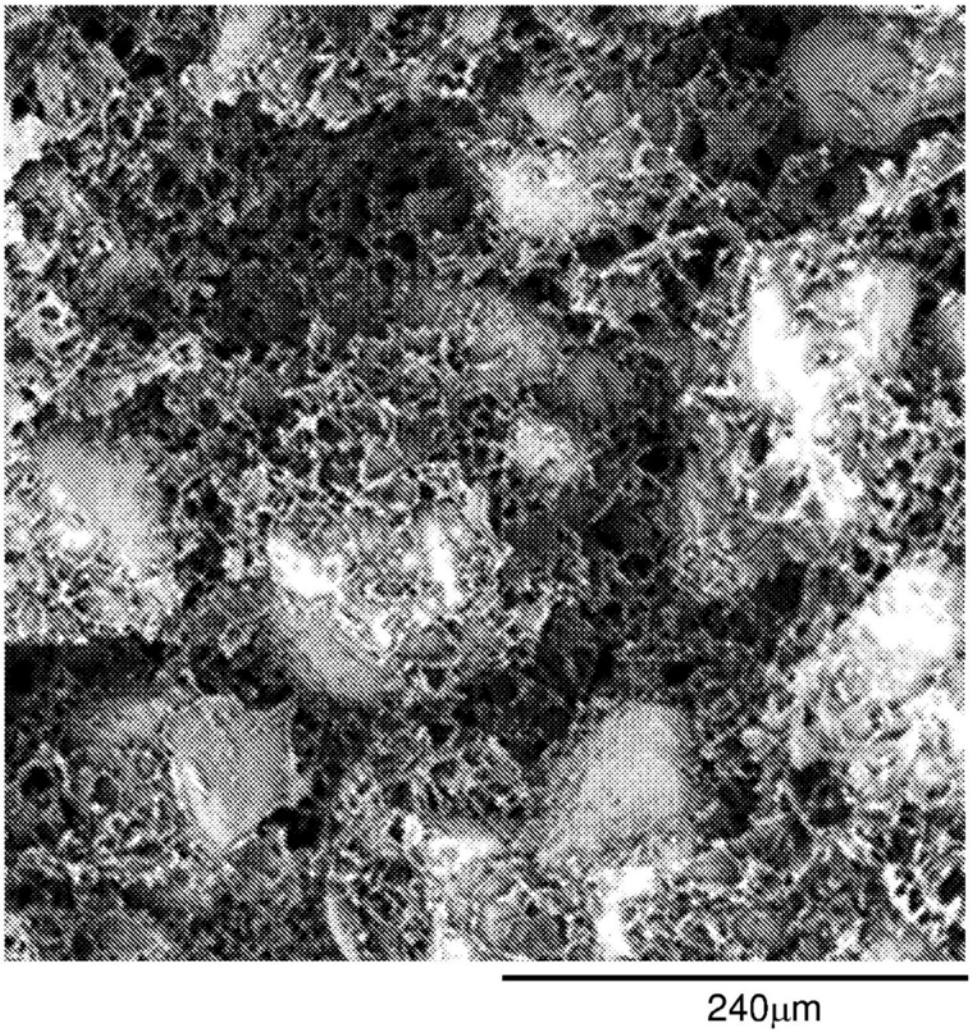


图10

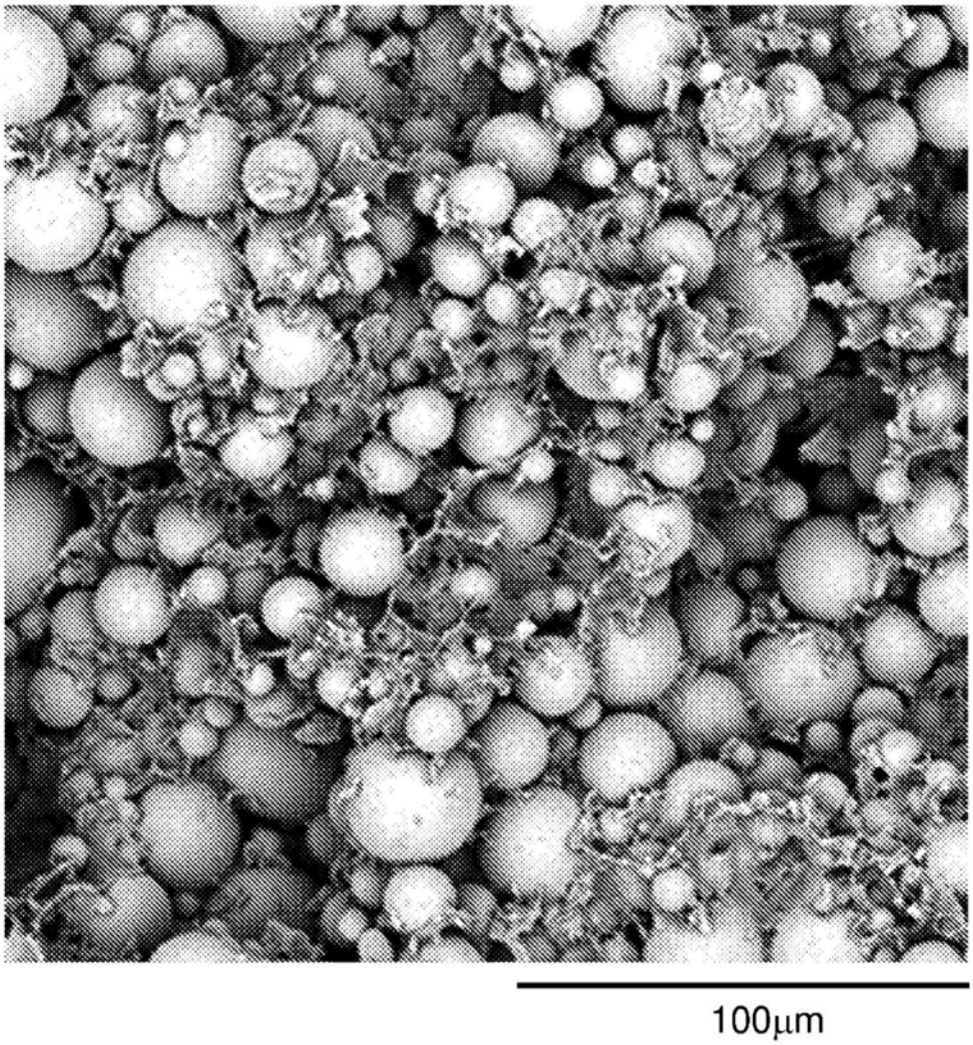


图11

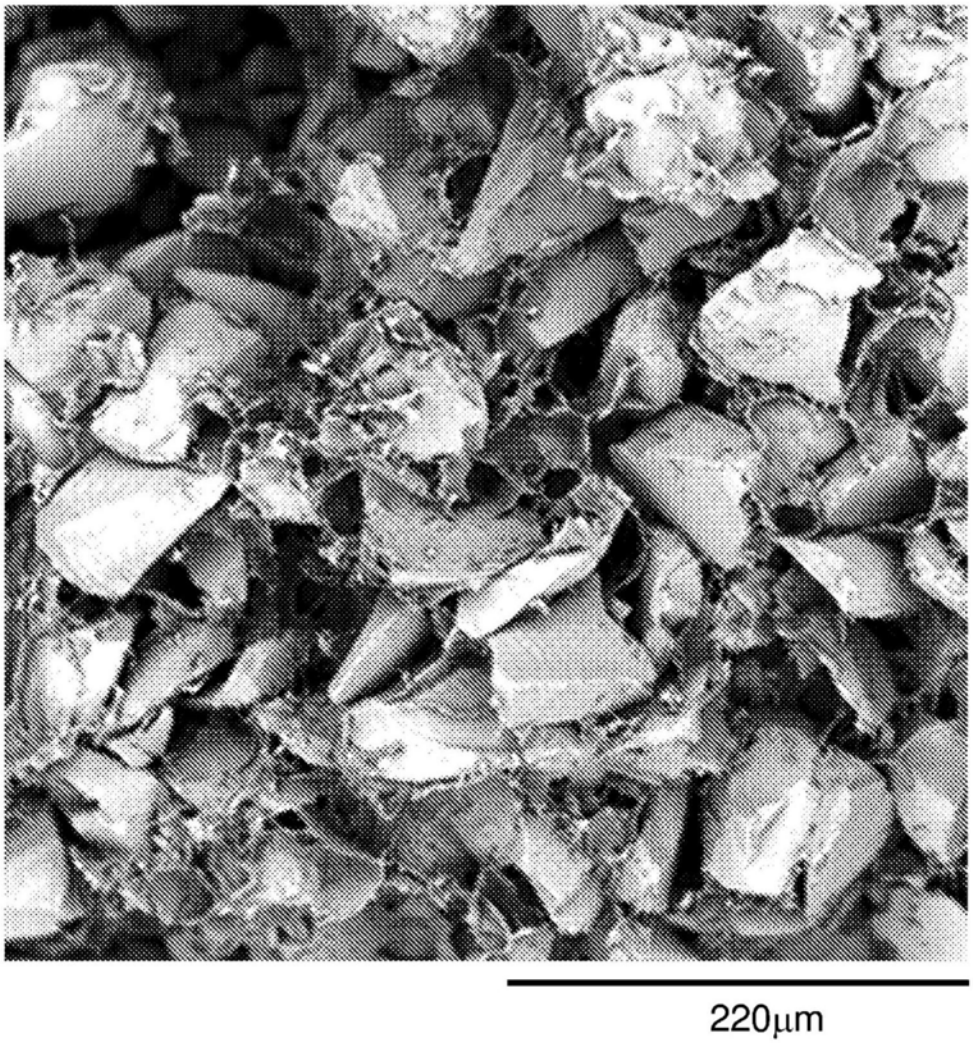


图12

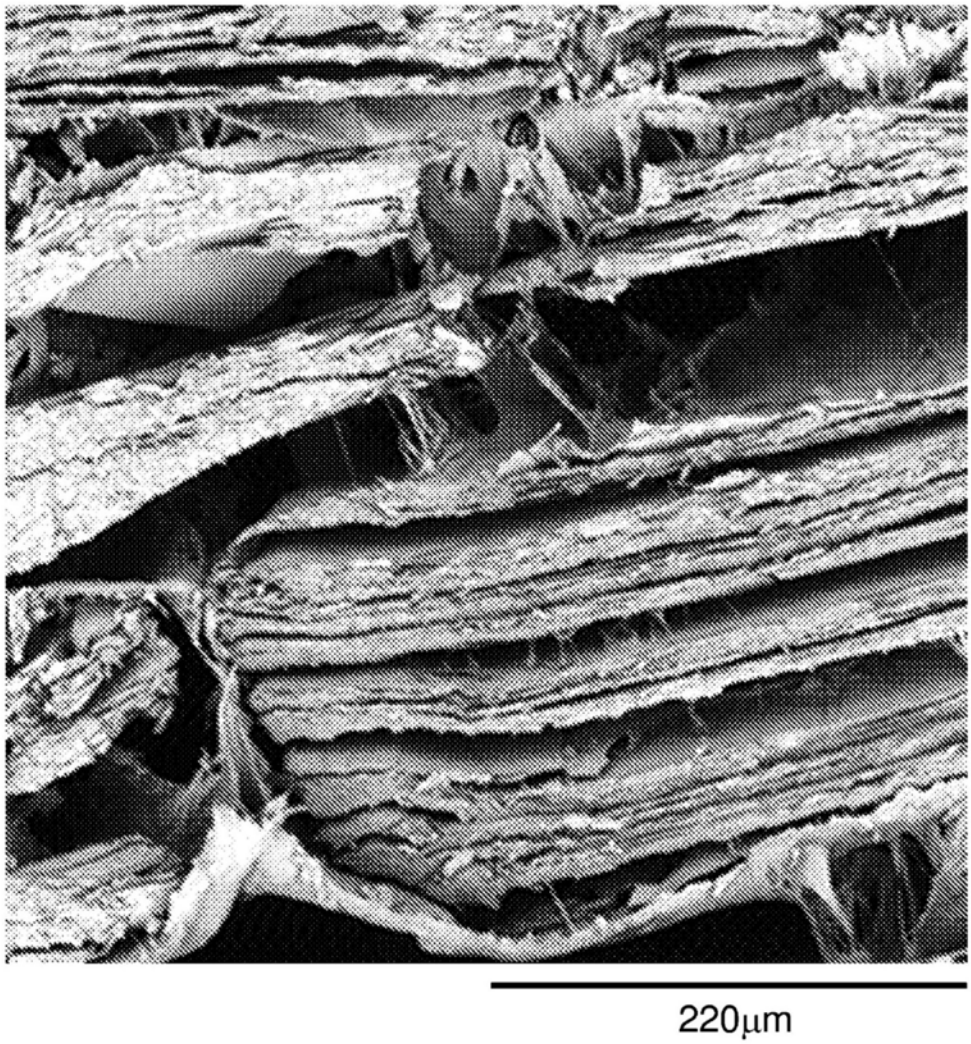


图13

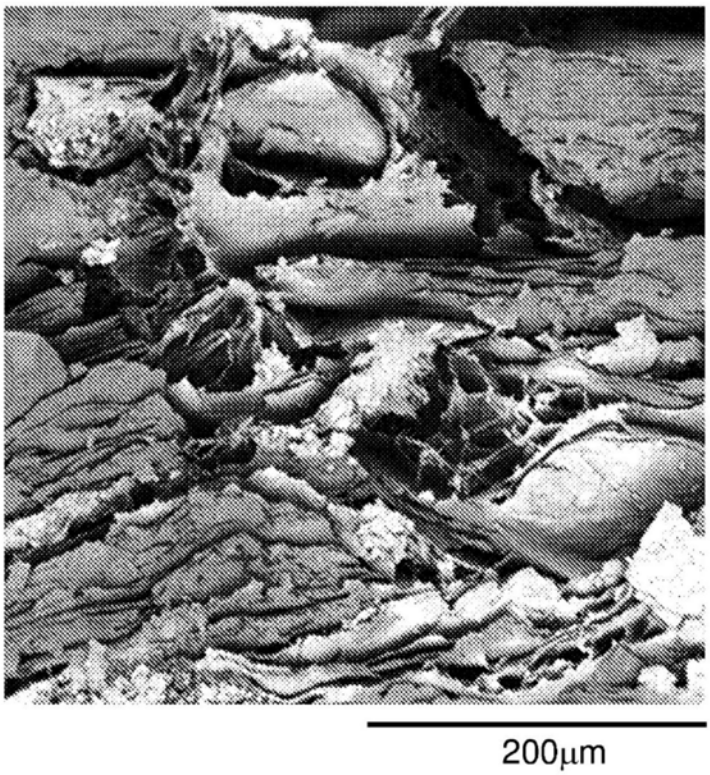


图14



图15A

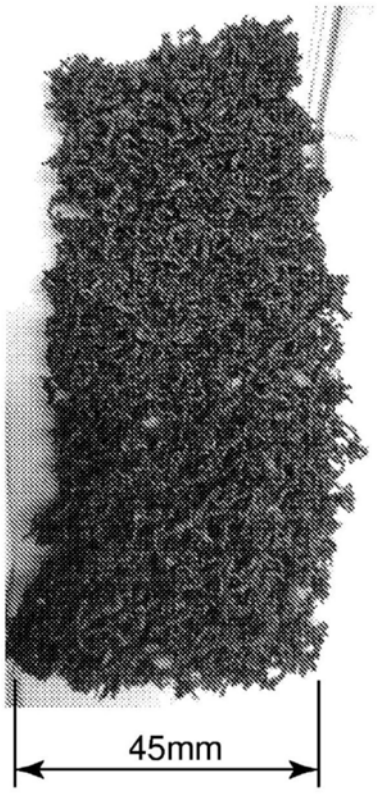


图15B

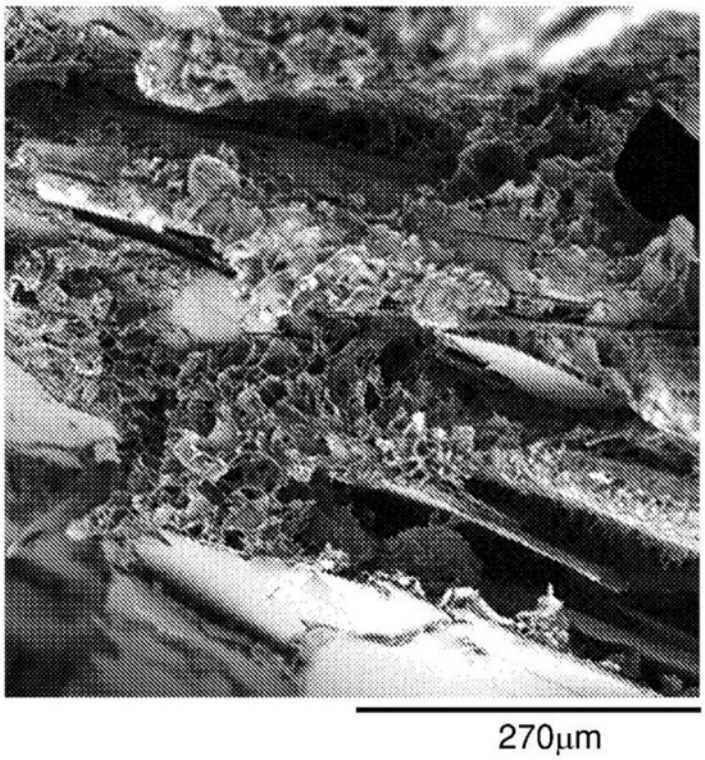


图16

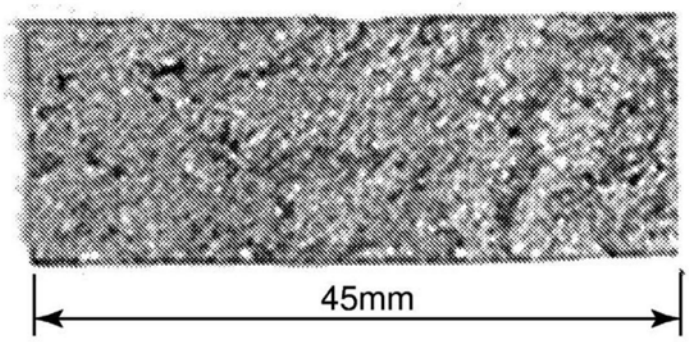


图17A

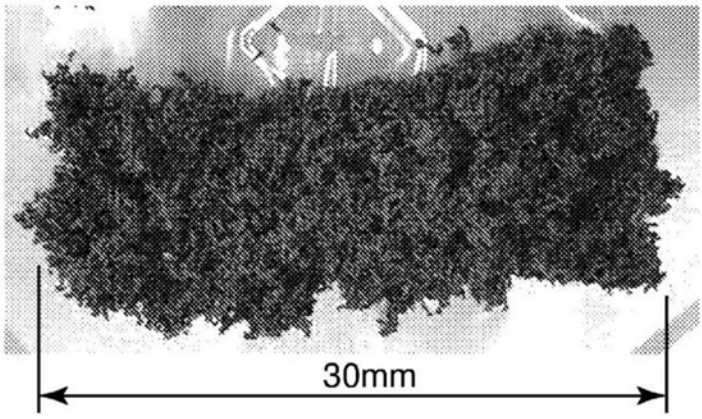


图17B

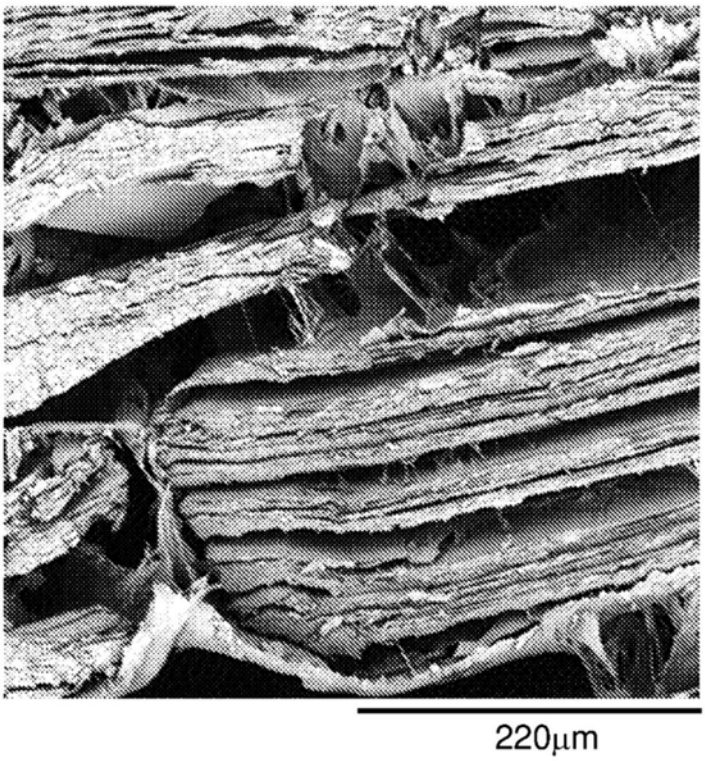


图18

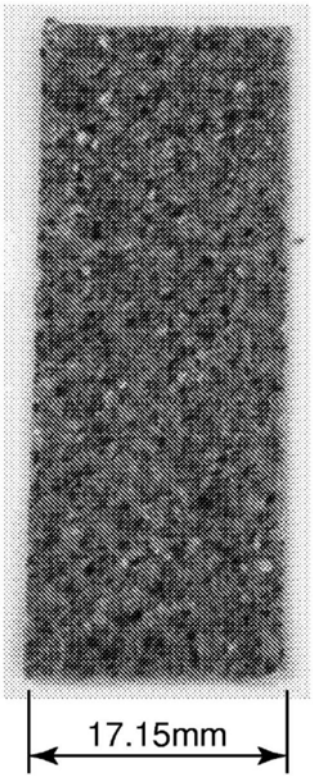


图19A

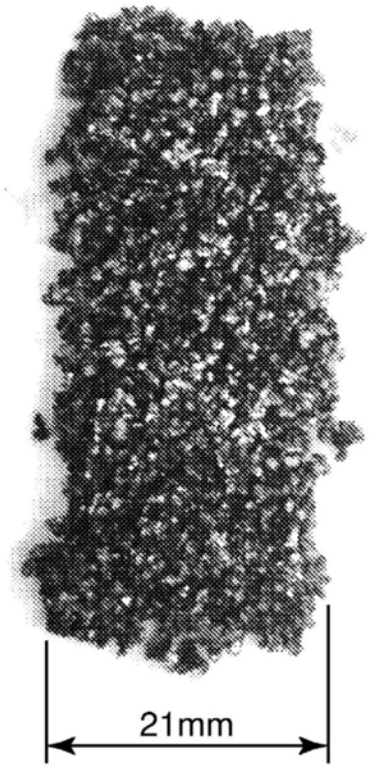


图19B

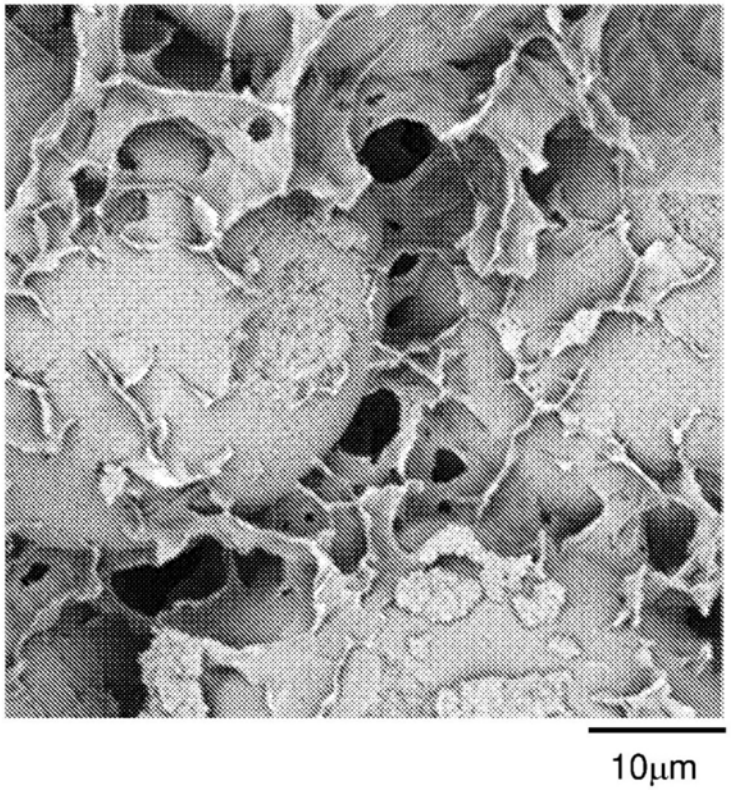


图20A

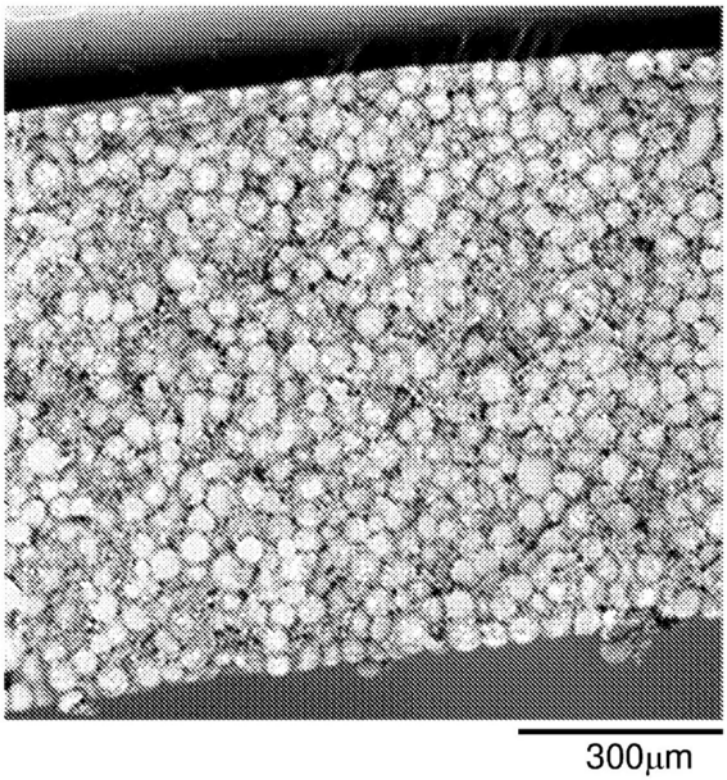


图20B

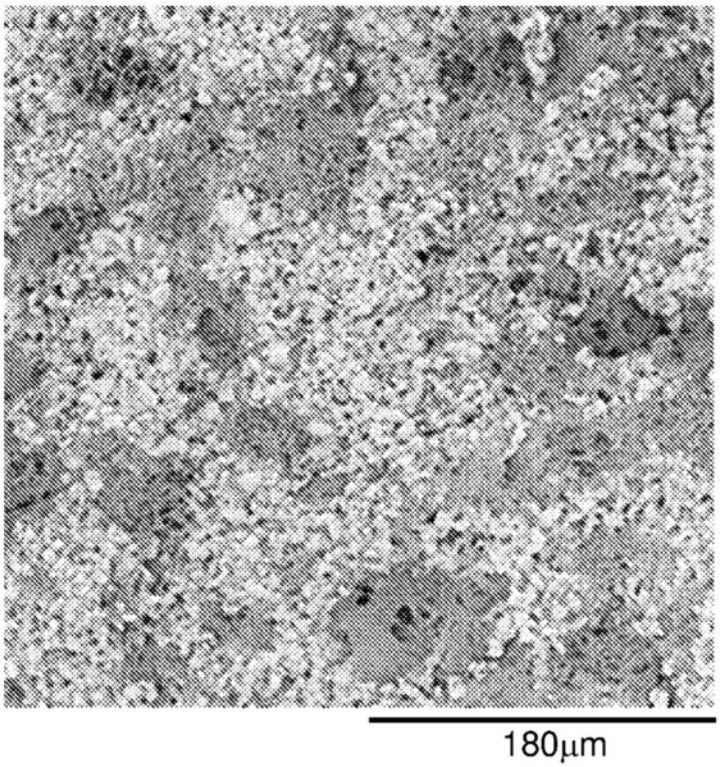


图21A

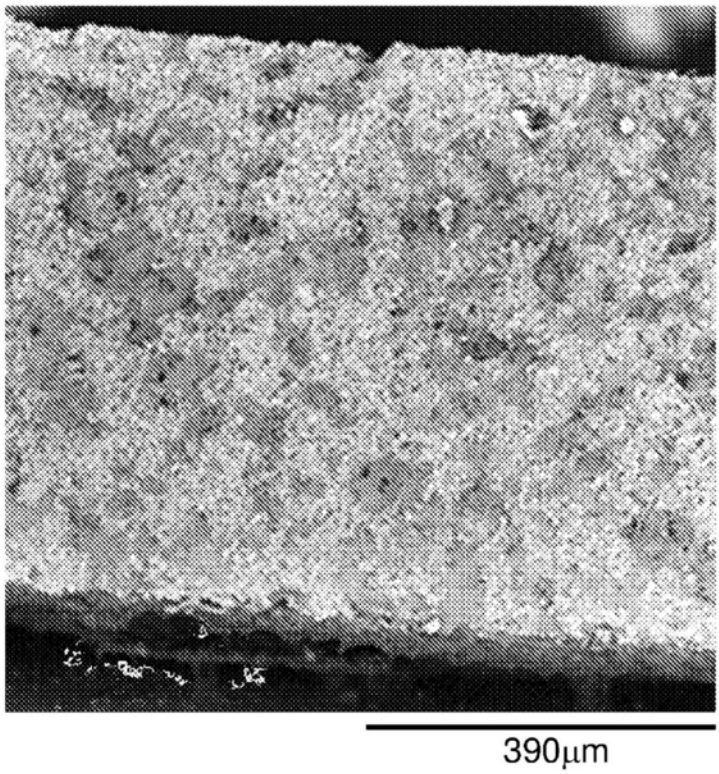


图21B

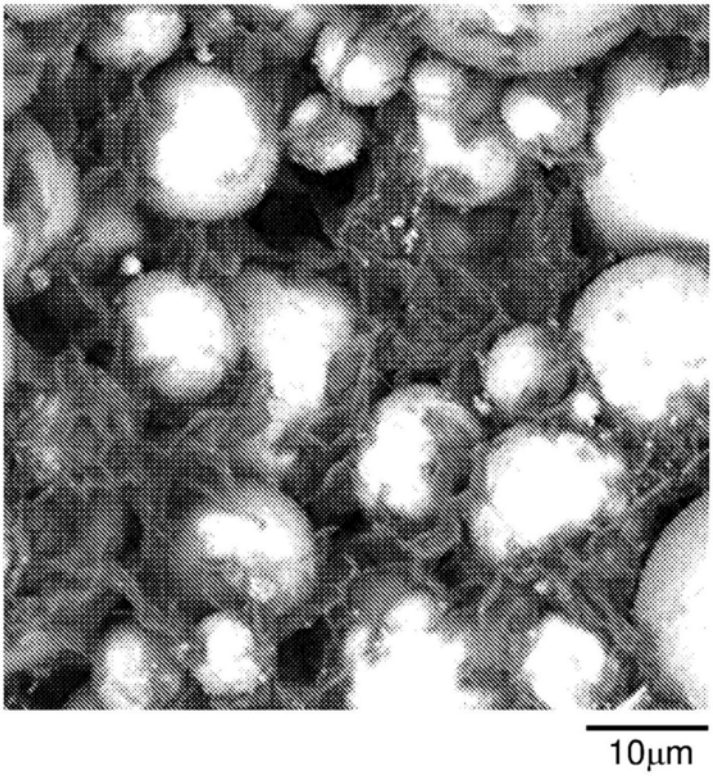


图22



图23

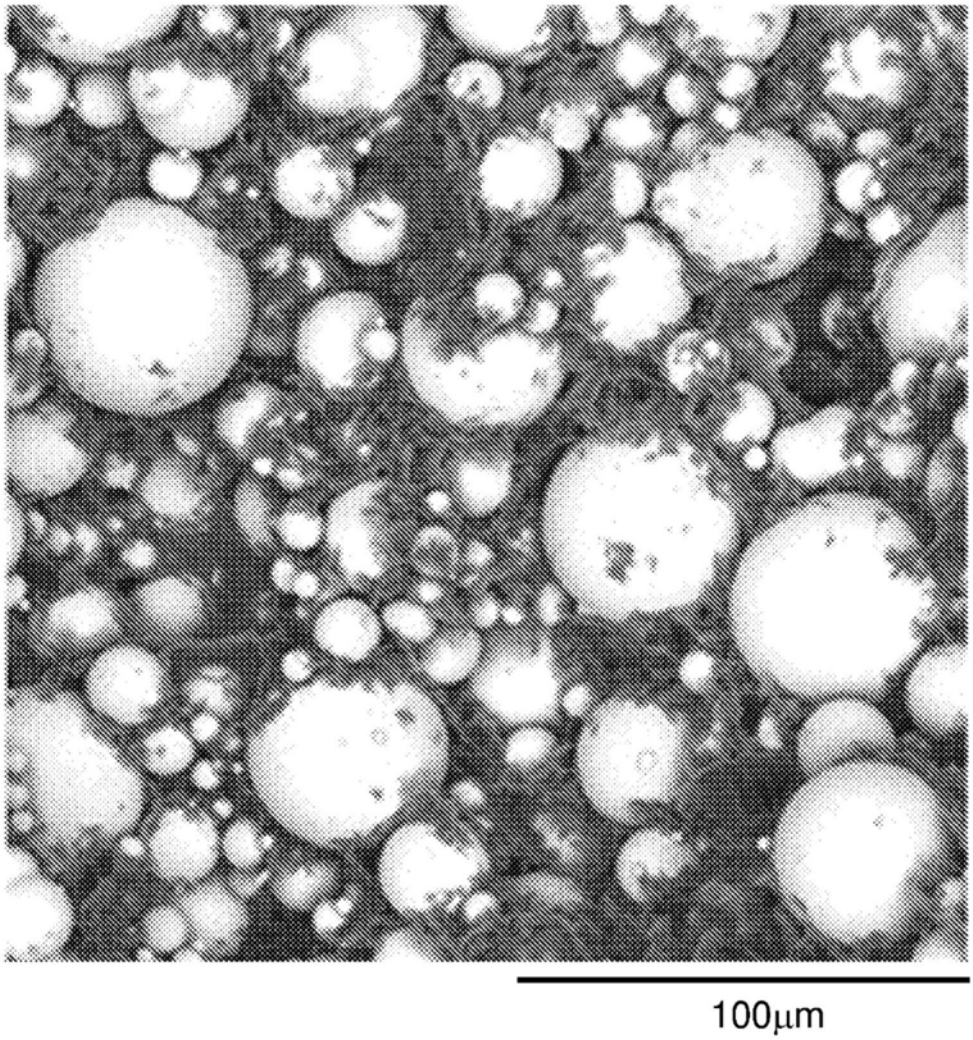


图24

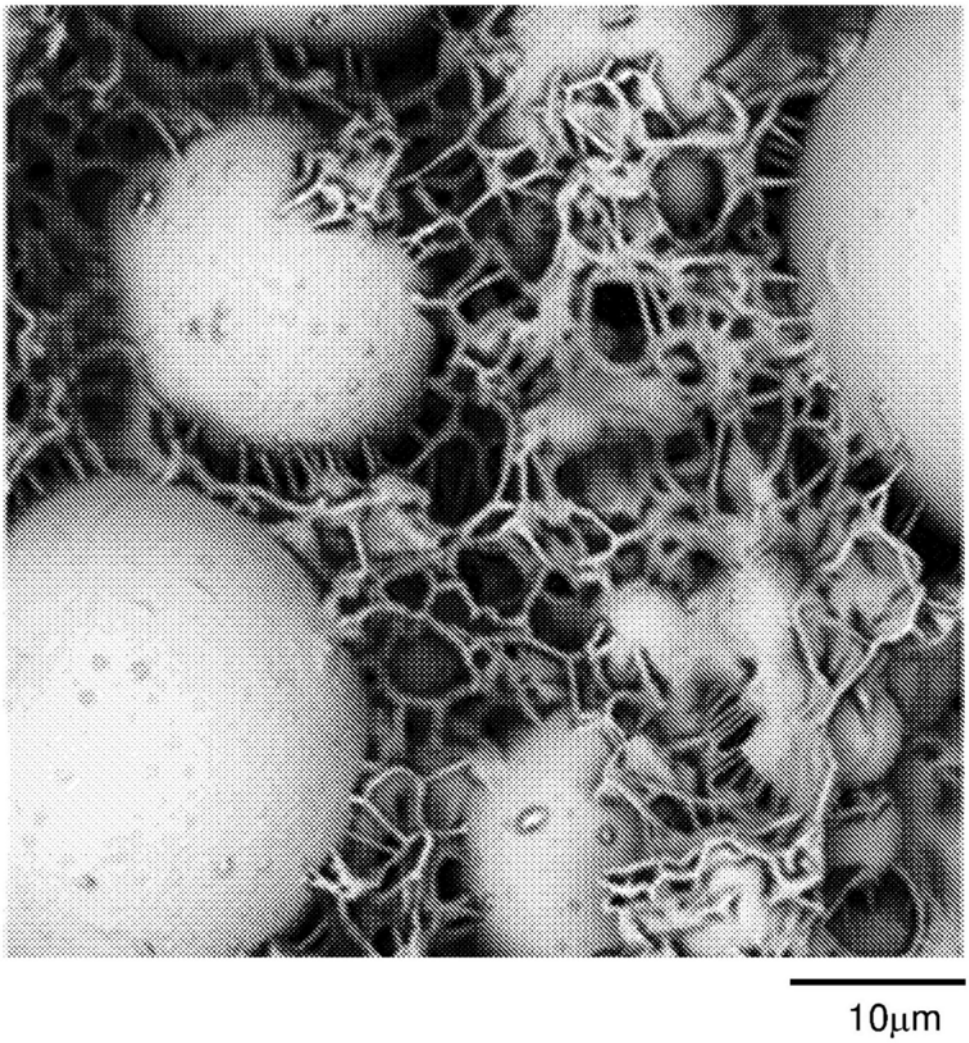


图25

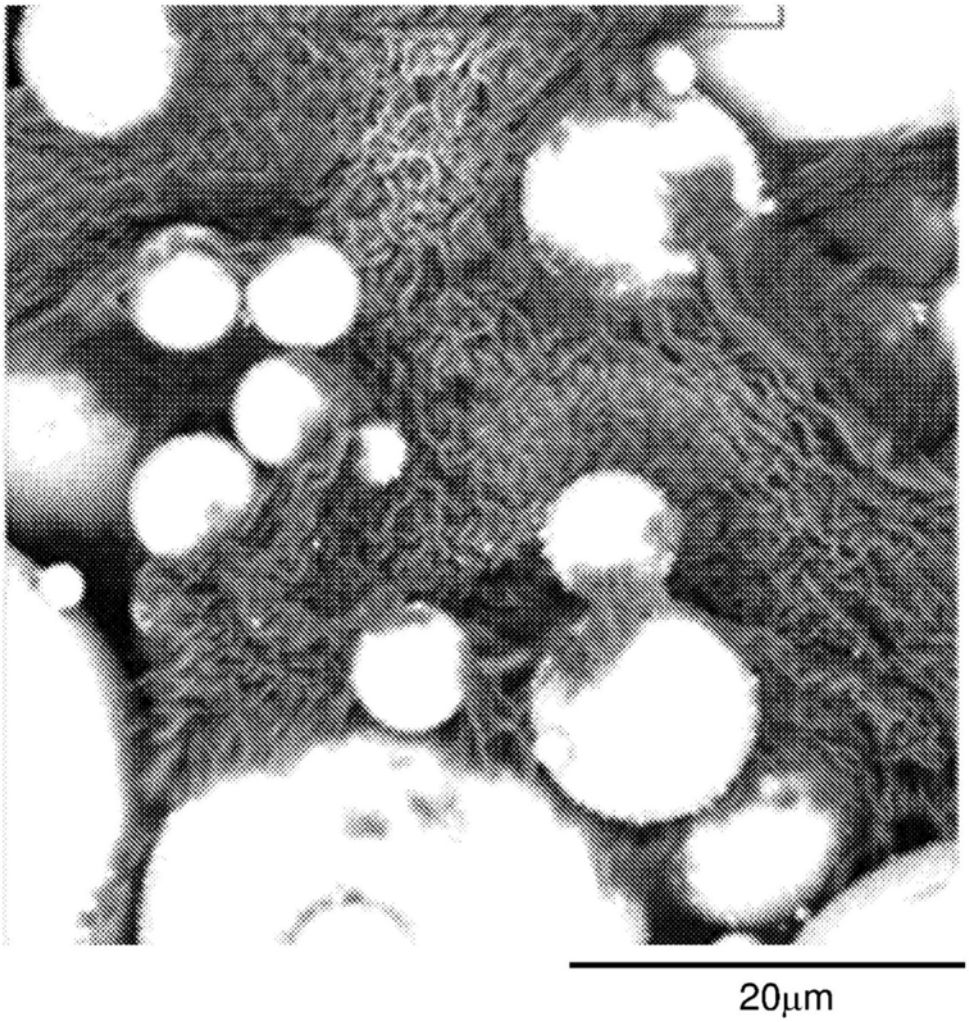


图26

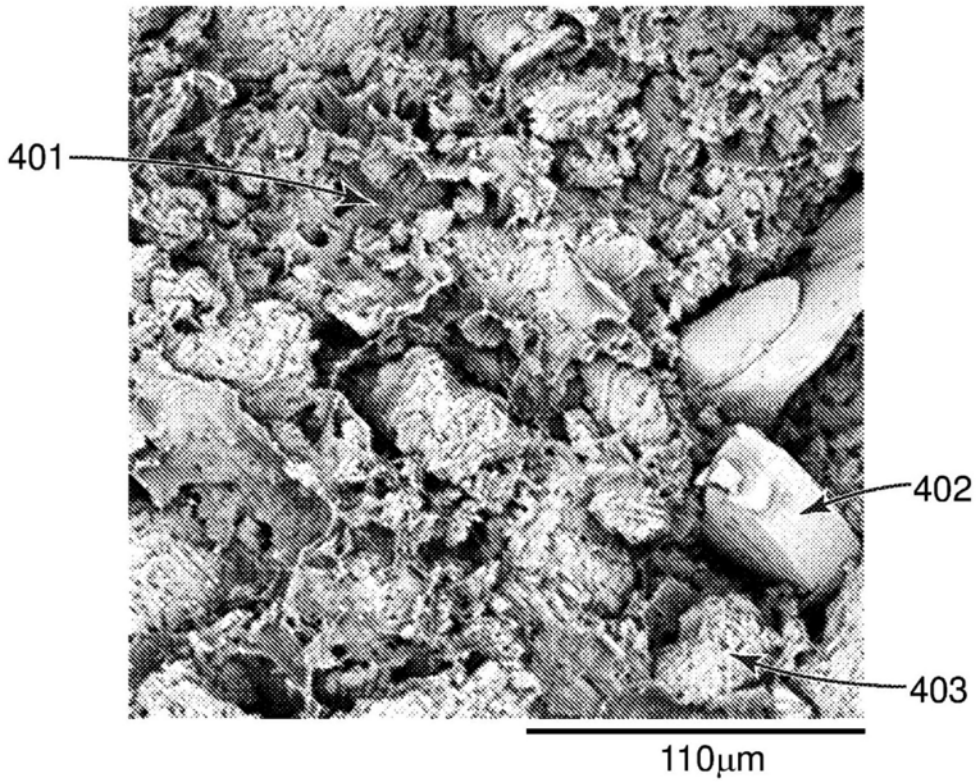


图27

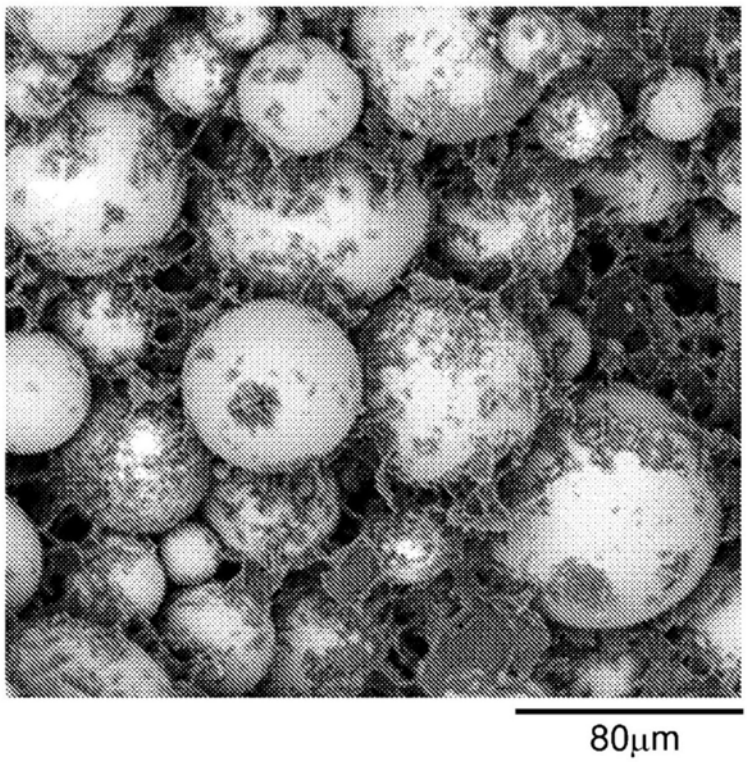


图28

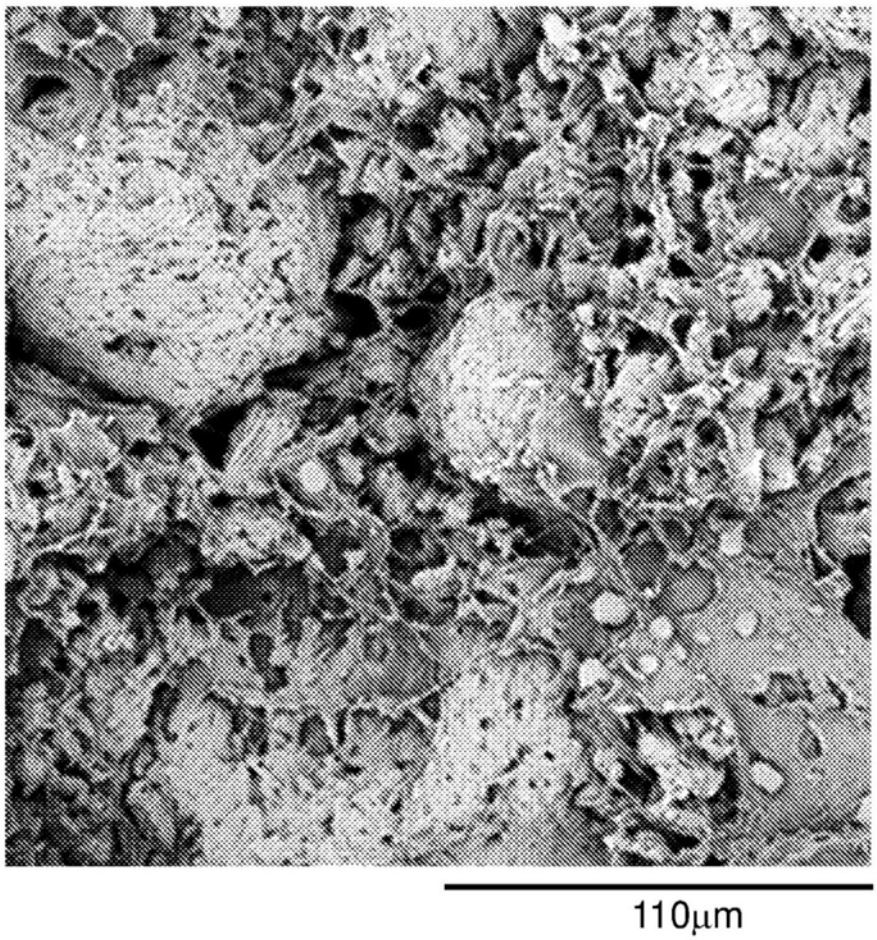


图29

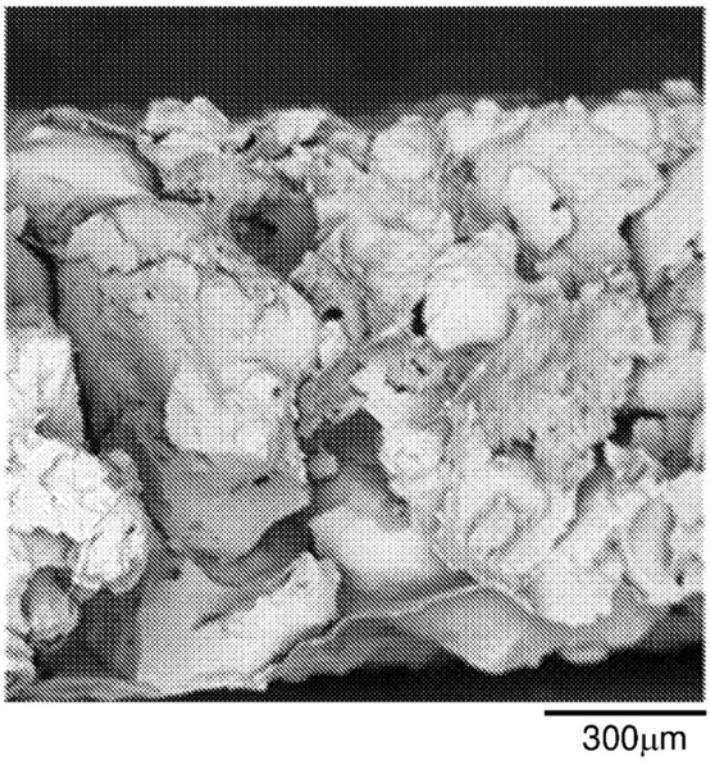


图30A

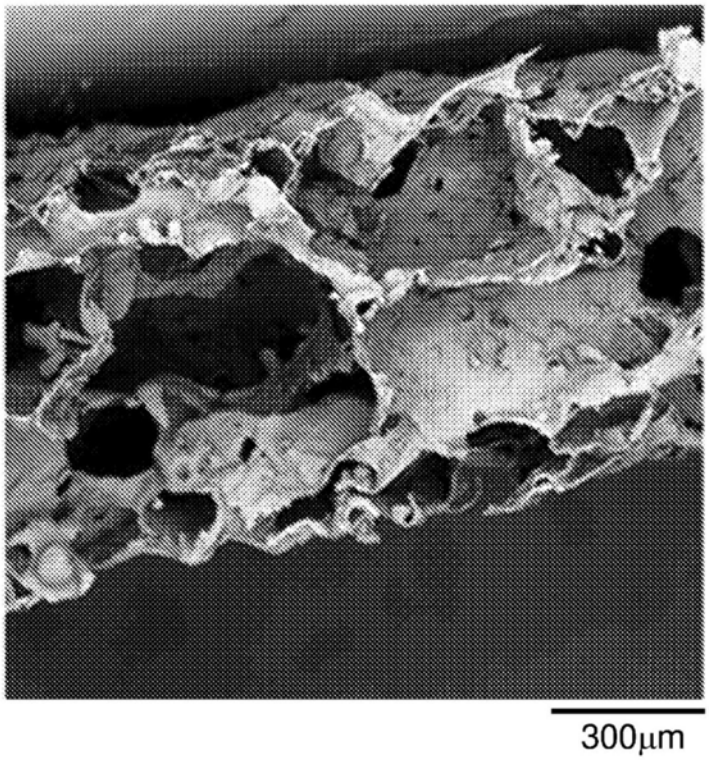


图30B

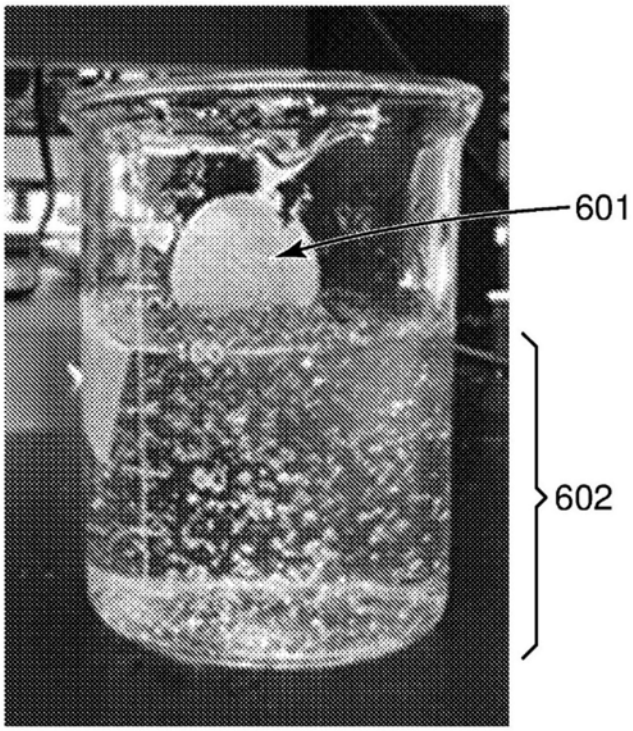


图31

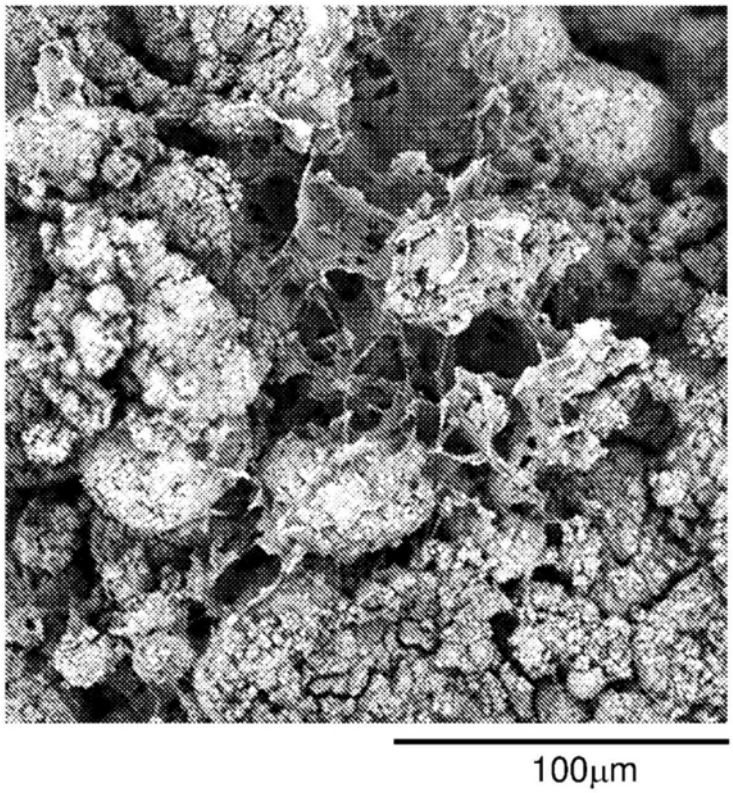


图32

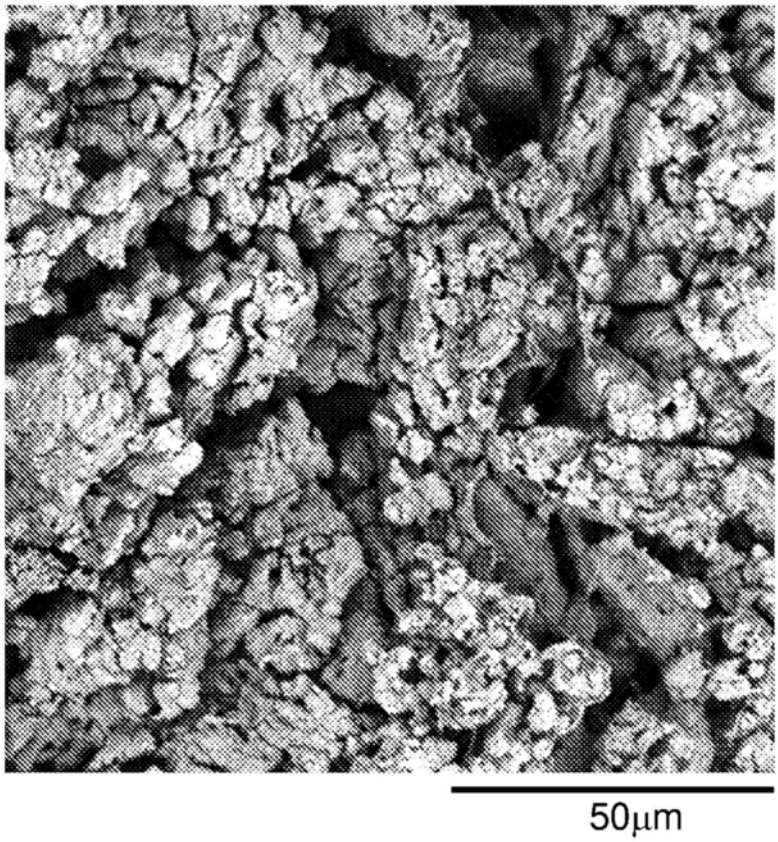


图33

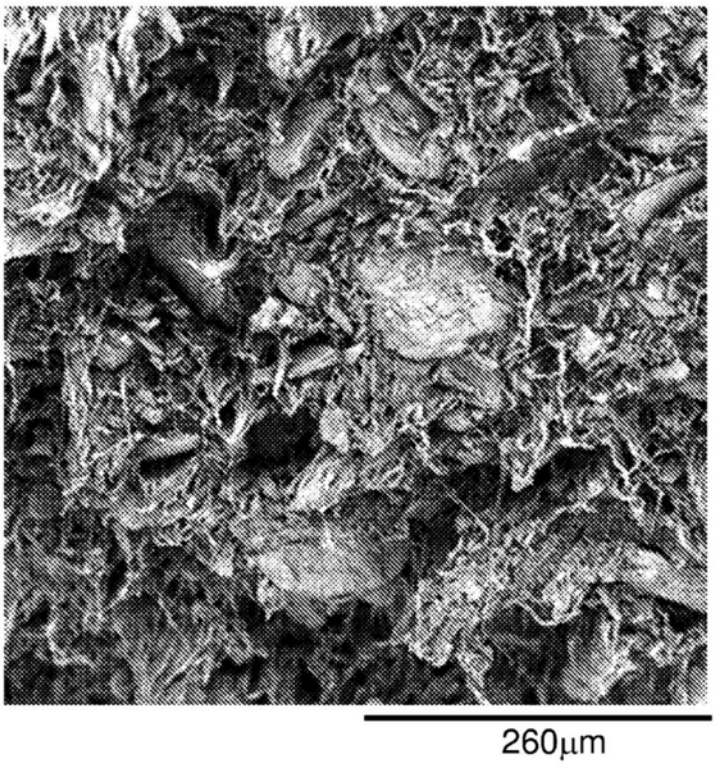


图34



图35

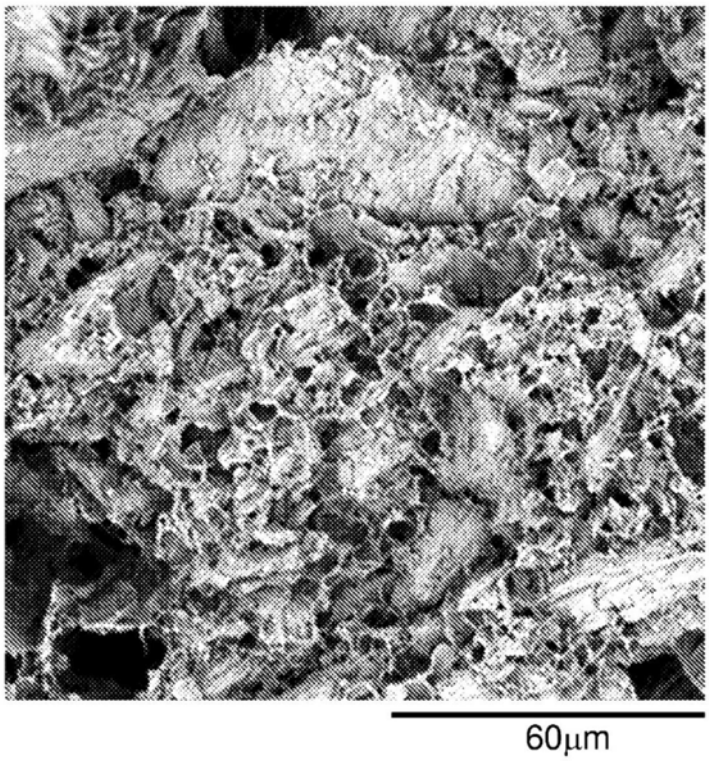


图36

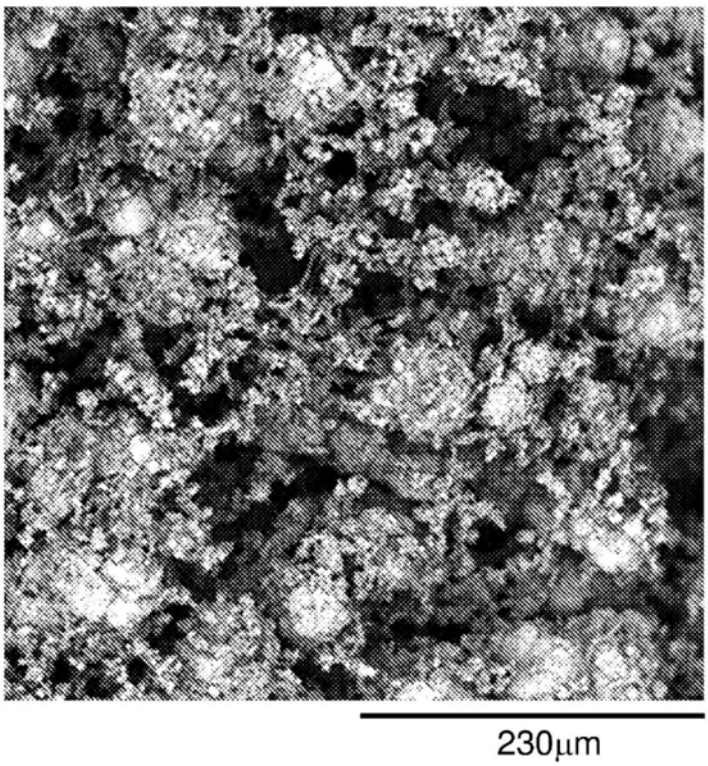


图37

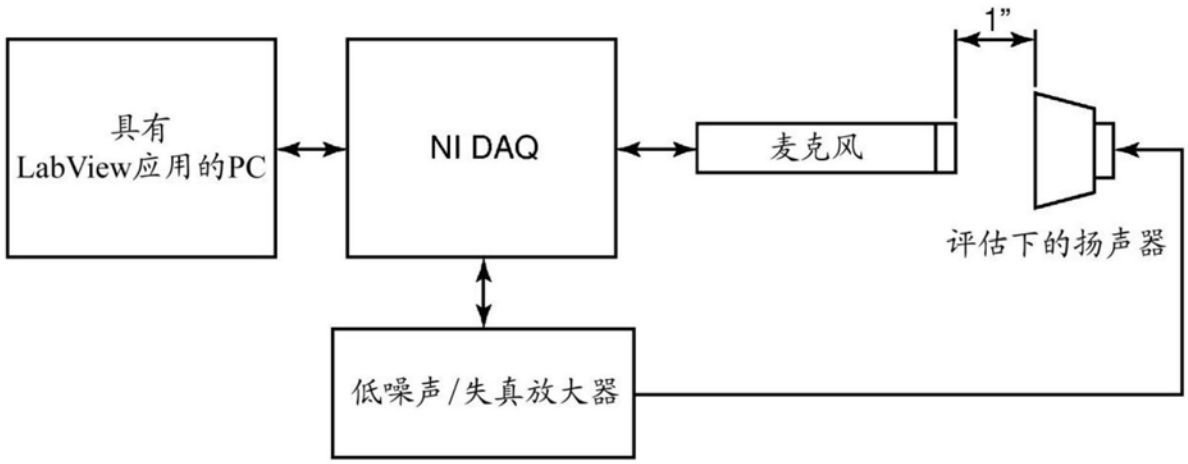


图38

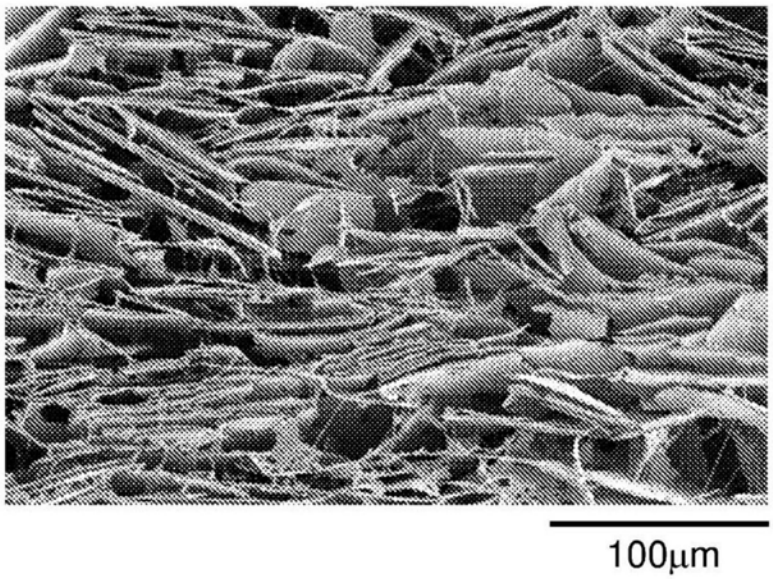


图39

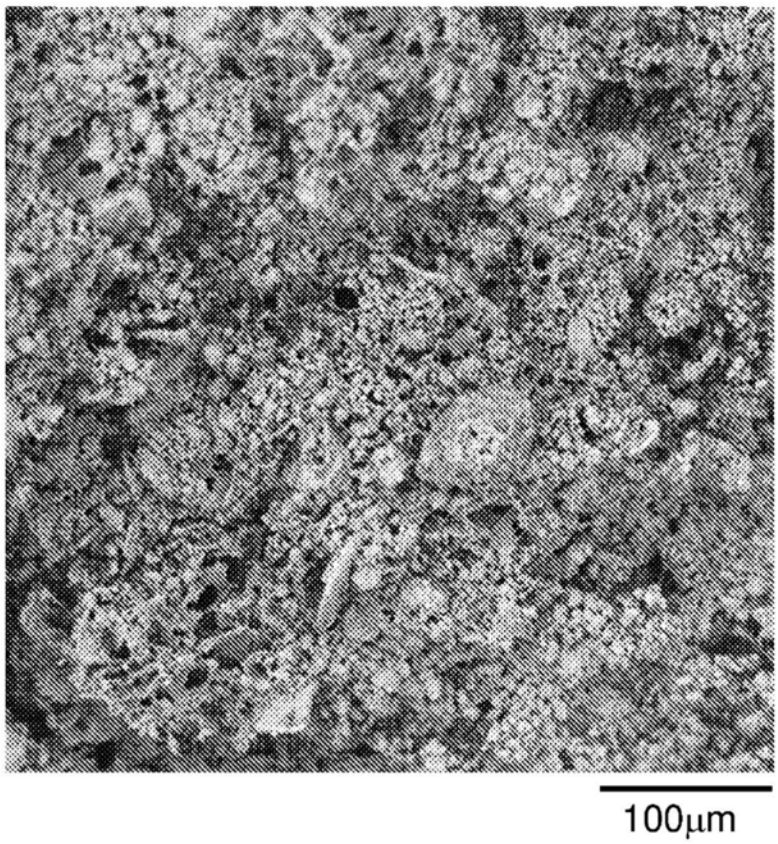


图40