



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1705506 B

(45) 授权公告日 2010. 10. 27

(21) 申请号 200380101705. 2

(22) 申请日 2003. 10. 17

(30) 优先权数据

02026720. 9 2002. 11. 30 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005. 04. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2003/050730 2003. 10. 17

(87) PCT申请的公布数据

W02004/050222 EN 2004. 06. 17

(73) 专利权人 甘布罗伦迪亚股份公司

地址 瑞典隆德

(72) 发明人 B·克洛斯 M·维斯林 H·葛赫尔

M·斯德尔

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专  
利商标事务所 11038

代理人 任宗华

(51) Int. Cl.

B01D 67/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 5178765 A, 1993. 01. 12,

CN 1341039 A, 2002. 03. 20,

JP 07138401 A, 1995. 05. 30,

EP 1080777 A, 2001. 03. 07,

DE 10033401 A, 2002. 01. 17,

审查员 晏杰

权利要求书 2 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

薄膜

(57) 摘要

本发明公开了薄膜,该薄膜可通过将聚合物共混物或含有单体单元嵌段的嵌段共聚物加工成形,在低于聚合物共混物/气体或嵌段共聚物/气体混合物的临界温度、但大于玻璃化转变温度的温度下,给聚合物共混物或嵌段共聚物加载起泡气体,其在聚合物共混物或嵌段共聚物中的浓度大于临界浓度,并且最后将该泡沫结构稳定化来生产,其特征在于作为聚合物共混物,使用含有至少一种亲水性和至少一种疏水性聚合物和/或嵌段共聚物的均相聚合物共混物,其中所说的嵌段共聚物具有亲水性和疏水性单体单元交替嵌段,聚合物共混物和嵌段共聚物都具有针对大于临界浓度的所用的发泡气体的溶解性。所说的薄膜被用于医药目的,特别是用于血液透析、血液过滤、血液渗透、血浆去除、免疫治疗、微滤或超滤或气体分离。

1. 薄膜,该薄膜通过将聚合物共混物或含有单体单元嵌段的嵌段共聚物加工成形,在加工成形之前或之后,给聚合物共混物或嵌段共聚物加载超大气压压力的发泡气体和在低于聚合物共混物 / 气体混合物或嵌段共聚物 / 气体混合物的临界温度、但大于玻璃化转变温度的温度下发泡,发泡气体在聚合物共混物或嵌段共聚物中的浓度大于临界浓度,并且最后将该泡沫结构稳定化来生产,其特征在于作为聚合物共混物,使用含有至少一种亲水性和至少一种疏水性聚合物的均相聚合物共混物和 / 或作为嵌段共聚物,使用具有亲水性和疏水性单体单元交替嵌段的嵌段共聚物,聚合物共混物和嵌段共聚物都具有针对大于临界浓度的所用的发泡气体的溶解性。

2. 权利要求 1 的薄膜,其特征在于它在低于临界温度至少 10℃ 的温度下发泡。

3. 权利要求 1 或 2 的薄膜,其特征在于它在临界浓度以上发泡,所说的临界浓度为至少 40cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup> 聚合物共混物或嵌段共聚物。

4. 权利要求 1 或 2 的薄膜,其特征在于它在临界浓度以上发泡,所说的临界浓度为至少 43cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup> 聚合物共混物或嵌段共聚物。

5. 权利要求 1 或 2 的薄膜,其特征在于它在临界浓度以上发泡,所说的临界浓度为至少 45cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup> 聚合物共混物或嵌段共聚物。

6. 权利要求 1 或 2 的薄膜,其特征在于它在临界浓度以上发泡,所说的临界浓度为至少 47cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup> 聚合物共混物或嵌段共聚物。

7. 权利要求 1 的薄膜,其特征在于聚合物共混物的至少一种组分是无定形或半结晶的。

8. 权利要求 1 的薄膜,其特征在于加工成形后,在低于聚合物共混物 / 气体混合物或嵌段共聚物 / 气体混合物玻璃化转变温度的温度下,给聚合物共混物或嵌段共聚物填充发泡气体,然后通过将温度增加至大于聚合物共混物 / 气体混合物或嵌段共聚物 / 气体混合物的玻璃化转变温度、但低于聚合物共混物 / 气体混合物或嵌段共聚物 / 气体混合物的临界温度来发泡。

9. 权利要求 1 的薄膜,其特征在于加工成形后,在大于聚合物共混物 / 气体混合物或嵌段共聚物 / 气体混合物玻璃化转变温度但低于聚合物共混物 / 气体混合物或嵌段共聚物 / 气体混合物临界温度的温度下,给聚合物共混物 / 气体混合物或嵌段共聚物 / 气体混合物填充发泡气体,并且之后通过压力降低来使其发泡。

10. 权利要求 1 的薄膜,其特征在于在将聚合物共混物或嵌段共聚物的熔体加工成形之前,将其与发泡气体一起送入挤出工具中,并且在挤出机工具的出口处,于大于聚合物共混物 / 气体混合物或嵌段共聚物 / 气体混合物玻璃化转变温度、但低于临界温度的温度下,由于出现压力降低而就地发泡。

11. 权利要求 1 的薄膜,其特征在于作为发泡气体,使用二氧化碳。

12. 权利要求 1 的薄膜,其特征在于在发泡之后,通过冷却将泡沫结构稳定化。

13. 权利要求 1 的薄膜,其特征在于在乙醇 / 水混合物中冷却将泡沫结构稳定化。

14. 权利要求 1 的薄膜,其特征在于它含有聚砜、聚醚砜、聚醚酰亚胺、聚碳酸酯或其任何混合物中的至少一种作为疏水性聚合物。

15. 权利要求 1 的薄膜,其特征在于它含有聚乙烯基吡咯烷酮、磺化聚醚砜和聚乙基噁唑啉中的至少一种或至少一种官能化聚砜、聚醚砜、聚醚酰亚胺或聚碳酸酯或其任何混合

物作为亲水性聚合物。

16. 权利要求 1 的薄膜,其特征在於聚合物共混物的组分的玻璃化转变温度是相似的。

17. 权利要求 1 的薄膜,其特征在於聚合物共混物的组分的玻璃化转变温度相差不超过 200°C。

18. 权利要求 1 的薄膜,其特征在於聚合物共混物的组分的玻璃化转变温度相差不超过 150°C。

19. 权利要求 1 的薄膜,其特征在於聚合物共混物的组分的玻璃化转变温度相差不超过 100°C。

20. 权利要求 1 的薄膜,其特征在於聚合物共混物或嵌段共聚物具有亲水性,从而允许薄膜表面被血液、血浆或其它含水溶液润湿。

21. 权利要求 1 的薄膜,其特征在於它以扁平薄膜或中空纤维薄膜或单丝薄膜的形式存在。

## 薄膜

### 技术领域

[0001] 本发明涉及可以用于气体分离、微滤或超滤、特别是用于医药目的、如血液透析、血液过滤、血液渗透、血浆去除或免疫治疗的薄膜。

### 背景技术

[0002] DE-A-19 520 188 公开了一种生产中空聚合物纤维薄膜的方法,是通过将熔融的聚合物穿过用于形成中空纤维薄膜的挤出设备中,在进入挤出设备之前于压力条件下给聚合物加载气体并且在挤出设备的聚合物出口处,由于压力降低而由此使聚合物内的气体膨胀,从而形成多孔性的中空纤维薄膜。就微滤和超滤而言,所获得的开孔的数目和孔径是不令人满意的。孔的孔径决定了分离效率并且开孔的百分数决定了膜的效率。

[0003] WO 91/08 243 描述了一种生产具有开孔的聚氨基甲酸酯泡沫的方法,是通过将二异氰酸酯、氢给体、至少一种表面活性剂、至少一种催化剂和起泡剂混合,其中所说的起泡剂适宜地是二氧化碳。混合区的低于大气压的压力将起泡剂在常温下保持在液体条件下。将混合物排出至周围的室温,导致起泡剂快速蒸发并且所得的泡沫在室温下硬化。此方法具有与上述方法相同的缺点。

[0004] DE-A-10 033 401 公开了一种薄膜,其的制备是通过将聚合物或聚合物混合物加工成形制成,在将聚合物或聚合物混合物加工成形之前或之后,给其加载超大气压压力的气体,然后将加载气体的聚合物或聚合物混合物,在大于聚合物/气体混合物玻璃化转变温度的温度下发泡,并且最终将泡沫结构稳定化,该方法中,加载气体的聚合物或聚合物混合物在聚合物或聚合物混合物大于临界浓度的气体浓度下和在低于临界温度的温度下发泡。

### 发明内容

[0005] 由此已知的方法开始,本发明的目的是改进薄膜表面的生物相容性,而薄膜表面的生物相容性对接触血液的体外系统是重要的,本发明的目的还是改进薄膜的润湿性和其中的迁移性(transport)。另一个目的是提供具有满意开孔数目和孔径的薄膜。

[0006] 这个问题通过本发明的薄膜得以解决,本发明的薄膜可通过将聚合物共混物或含有单体单元嵌段的嵌段共聚物加工成形,在加工成形之前或之后,给聚合物共混物或嵌段共聚物加载超大气压压力的起泡气体,然后将加载起泡气体的聚合物共混物或嵌段共聚物在聚合物共混物或嵌段共聚物中大于临界浓度的气体浓度下和在低于临界温度、但大于玻璃化转变温度的温度下发泡,并且最终将泡沫结构稳定化。本发明方法的特征在于作为聚合物共混物,使用由至少一种亲水性和至少一种疏水性聚合物组成的均相聚合物共混物和/或作为嵌段共聚物,使用具有亲水性和疏水性单体单元交替嵌段的嵌段共聚物,聚合物共混物和嵌段共聚物都具有针对大于临界浓度的所用的发泡气体的溶解性。

### 具体实施方式

[0007] 本发明提供一种薄膜,该薄膜可通过将聚合物共混物或含有单体单元嵌段的嵌段

共聚物加工成形,在加工成形之前或之后,给聚合物共混物或嵌段共聚物加载超大气压压力的发泡气体和在低于聚合物共混物 / 气体混合物或嵌段共聚物 / 气体混合物的临界温度、但大于玻璃化转变温度的温度下发泡,发泡气体在聚合物共混物或嵌段共聚物中的浓度大于临界浓度,并且最后将该泡沫结构稳定化来生产,其特征在于作为聚合物共混物,使用含有至少一种亲水性和至少一种疏水性聚合物的均相聚合物共混物和 / 或作为嵌段共聚物,使用具有亲水性和疏水性单体单元交替嵌段的嵌段共聚物,聚合物共混物和嵌段共聚物都具有针对大于临界浓度的所用的发泡气体的溶解性。

[0008] 该薄膜例如加工成形后,在低于聚合物共混物 / 气体混合物或嵌段共聚物 / 气体混合物玻璃化转变温度的温度下,给聚合物共混物或嵌段共聚物填充发泡气体,然后将温度增加至大于聚合物共混物 / 气体混合物或嵌段共聚物 / 气体混合物的玻璃化转变温度、但低于聚合物共混物 / 气体混合物或嵌段共聚物 / 气体混合物的临界温度来发泡。还可以加工成形后,在大于聚合物共混物 / 气体混合物或嵌段共聚物 / 气体混合物玻璃化转变温度但低于聚合物共混物 / 气体混合物或嵌段共聚物 / 气体混合物临界温度的温度下,给聚合物共混物 / 气体混合物或嵌段共聚物 / 气体混合物填充发泡气体,并且之后通过压力降低来使其发泡。

[0009] 本发明的薄膜还可在将聚合物共混物或嵌段共聚物的熔体加工成形之前,将其与发泡气体一起送入挤出工具中,并且在挤出机工具的出口处,于大于聚合物共混物 / 气体混合物或嵌段共聚物 / 气体混合物玻璃化转变温度、但低于临界温度的温度下,由于出现压力降低而就地发泡。

[0010] 本发明的薄膜可含有聚乙烯基吡咯烷酮、磺化聚醚砜和聚乙烯基咪唑啉中的至少一种或至少一种官能化聚砜、聚醚砜、聚醚酰亚胺或聚碳酸酯或其任何混合物作为亲水性聚合物。

[0011] 就通过本发明方法生产的薄膜而言,薄膜表面的生物相容性可以得到控制,蛋白质的吸附可以得到调节并且薄膜的润湿性和迁移透过性 (transport there through) 得到改善。

[0012] 本发明所获得的薄膜具有均匀、渗透性毫微孔性的形态,由此具有高度的薄膜和分离效率。

[0013] 渗透特性的评价,以及对开孔孔隙率的评价可以如下进行。

[0014] a) 扫描电子显微图的详细调查

[0015] 为研究泡沫聚合物的截面,将在液氮中冷冻破裂并且用金在标准条件下溅射涂布。随后,使用标准扫描电子显微镜 (SEM),即 JEOLTM220A,对样品进行研究。SEM 显微图上呈泡沫形态的小孔的开孔表明是双连续的形态。

[0016] b) 进行通量测定

[0017] 使用自制的薄膜模件测定泡沫薄膜的渗透特性。实验性地,切出长 25mm 宽 7mm 的泡沫样品块。沿样品测定五次厚度,从中计算出平均厚度。在聚酰胺管的一侧填充 5mm 捏塑体 (play-dough),在其中形成一狭缝开孔形状。将制备的样品块固定在捏塑体中,以大约 5mm 样品伸出在外边的方式。在用捏塑体适当包埋样品之后,从顶部给管填充大约 15mm 聚氨基甲酸酯埋嵌材料 (双组分聚氨基甲酸酯胶液,643B 和 725A, Morton Adhesives and Specialty Chemicals)。干燥 24h 时间之后,将薄膜模件固定在 **Legris®** express

coupling, 将其与气体管道系统连接。在开始测定之前, 用所用的气体 (氮气或氦气) 吹洗气体管线数次。将完整的固定件 (薄膜模件和 express coupling) 浸没在水浴中并且在充满水的量筒中收集流动的气体。用 0.3MPa 的进料压力进行测定。测定在收集大约 2-5ml 气体后停止。归一化的通量 (P/L) 按  $\text{m}^3/(\text{m}^2\text{h bar})$  来表示。

[0018] c) 测定毛细上升

[0019] 对此, 将样品固定至适当的测定装置中, 其中将聚合物样品的末端分别在液氮中破碎。将固定样品的一个末端浸入液体中大约 2-3mm。适当的时间之后, 测定薄膜中液体上升的程度。可以使用重量及上升的变化, 来表征开孔的孔隙率。闭合的孔样品不吸收液体, 并且不能测定上升程度。

[0020] 为制造本发明的开孔性薄膜, 有四种类型的本领域已知的方法。

[0021] 第一种类型的方法是压力池法, 其中首先将聚合物共混物按需要加工成型, 然后在增加压力和低于聚合物 / 气体混合物玻璃化转变温度的温度下, 充入气体 (起泡剂)。随后, 将加压的气体快速从压力容器中释放 (1 秒内)。从压力容器中取出气体饱和的聚合物膜之后, 将样品浸入加热浴中, 保持在合意的温度下 (起泡温度), 浸泡固定的时间 (起泡时间)。如果发泡浴的温度大于聚合物 / 气体混合物的玻璃化转变温度, 则发生聚合物的发泡并且可以获得开孔 - 毫微孔 (双连续) 形态。为减少起泡剂从物料中的扩散损失, 将样品从压力池转移至加热浴的过程必须快速进行。

[0022] 第二种类型的方法是所谓的高压釜法, 其中在大于聚合物 / 气体混合物玻璃化转变温度的温度下发生用气体饱和聚合物或聚合物共混物, 并且由压力的自发降低来引发起泡。与压力池方法不同, 其中气体饱和的聚合物正常情况下被放入热浴中, 以便获得大于玻璃化转变温度的温度, 而高压釜方法中, 这种加热是不必要的, 因为当用气体饱和时, 聚合物早已处于大于玻璃化转变温度的必要温度下。

[0023] 第三种方法是所谓的挤出法, 其中将聚合物或聚合物共混物的熔融物在成型工具中用气体饱和。一离开挤出工具并且因此而引起压力下降, 发泡就会发生。

[0024] 第四种技术是“固体纺丝技术” (B. Krause, M. Kloth, N. F. A. van der Vegt, M. Wessling, Porous Monofilaments by continuous Solid State Foaming, Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41[5], 第 1195-1204 页), 其允许 (i) 用物理起泡剂在压力池中 (半) 连续饱和聚合物成型物料, (ii) 通过特别设计的模具将饱和物料从压力池中连续抽出, 并且 (iii) 让物料在加热的介质中连续发泡。

[0025] 压力池法是目前优选的。

[0026] 亲水性聚合物共混物的气体浓度以及发泡过程中的温度对产生开孔毫微孔性形态是较重要的。取决于聚合物体系, 起泡时间可以影响泡沫形态。

[0027] 在压力池内的饱和时间取决于所用的聚合物或嵌段共聚物及临界浓度。从压力池至加热浴的转移时间必须尽可能地短并且必须确保在加热浴内的发泡过程中, 与聚合物共混物或嵌段共聚物一起的气体浓度大于临界浓度。通过改变加热浴内的起泡时间, 可以使渗透性变化。但出于可重复生产, 对于特定的聚合物共混物或嵌段共聚物, 通过所用设备的特定条件, 保持转移和发泡的时间及在压力池内饱和的时间恒定是适宜的。

[0028] 本发明的薄膜可以是扁平薄膜、中空纤维薄膜或单丝薄膜。聚合物共混物的疏水性聚合物可以是聚砜类, 聚醚砜类, 聚醚酰亚胺类, 聚碳酸酯类, 聚酰亚胺类, 聚醚醚酮类。

优选,它们是聚砜类,聚醚砜类,聚醚酰亚胺类和 / 或聚碳酸酯类。嵌段共聚物可以含有那些被提及当作本发明聚合物共混物之疏水性聚合物的聚合物,作为疏水性聚合物嵌段单体单元。

[0029] 聚合物共混物的亲水性聚合物可以是聚乙烯基吡咯烷酮,磺化聚醚砜类,羧化聚砜类,羧化聚醚砜类,聚乙烯基咪唑啉,聚(环氧乙烷),聚(乙二醇),聚丙烯酰胺类,聚(甲基丙烯酸羟乙酯),聚乙烯醇类,聚(环氧丙烷),聚羧酸类,聚(丙烯酸类),聚(甲基丙烯酸类)或聚(丙烯腈)。优选,亲水性聚合物是聚乙烯基吡咯烷酮,磺化聚醚砜类和 / 或聚乙烯基咪唑啉。在本发明所用的嵌段共聚物中,亲水性聚合物嵌段由上述提及作为本发明聚合物共混物之亲水性聚合物的亲水性聚合物单体单元组成。

[0030] 本发明所用的聚合物共混物必须是均相的,即它们必须形成单相。聚合物共混物单相的存在可以通过测定玻璃化转变温度来确定。如果聚合物共混物具有两个玻璃化转变温度,则共混物不是均相的,而是多相的。均相共混物具有一个单玻璃化转变温度,在共混物的纯聚合物的玻璃化转变温度之间。

[0031] 替代聚合物共混物使用的本发明的嵌段共聚物本来便具有单一玻璃化转变温度。

[0032] 本发明所用的聚合物共混物和嵌段共聚物必须具有针对大于临界浓度的所用起泡气体的溶解性。这种大于临界浓度的饱和浓度,通过选择和控制必要的饱和条件(饱和温度和饱和压力)便可以容易获得。发泡过程中(即,使用压力池法时的加热浴中)必须存在的临界浓度,适宜地是至少 40、优选至少 43、特别是至少 45 或特别是至少  $47\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$  聚合物共混物或嵌段共聚物。"STP"是指在标准温度和压力下。这些标准条件是  $0^\circ\text{C}$  和 0,103MPa。

[0033] 本发明对具体的起泡气体没有限制,但优选  $\text{CO}_2$ 。除  $\text{CO}_2$  外,也可以使用其它物理发泡气体,诸如氯二氟甲烷。对于这种起泡气体而言,临界浓度与对  $\text{CO}_2$  的临界浓度是相同数量级的。起泡气体还可以是气体混合物。

[0034] 起泡在比临界温度低至少  $10^\circ\text{C}$  的温度下进行是适宜的。对每种聚合物共混物或嵌段共聚物和起泡气体的具体组合而言,在测定此共混物或共聚物的玻璃化转变温度及其临界温度之后,可以制出起泡图,其包括在临界气体浓度以上的区域,该区域位于玻璃化转变温度和临界温度之间的区域内。在该区域内,形态是开孔、毫微孔性的(B. Krause, H. J. P. Sij-besma, P. Müntzklü, N. F. A. van der Vegt und M. Wessling :Bicontinuous Nanoporous Morphologies by Carbon Dioxide Foaming, *Macromolecules* 2001,34,第 8792-8801 页)。关于将起泡气体加载至聚合物共混物或嵌段共聚物中的条件和发泡条件,以及测定起泡气体的溶解性、聚合物共混物 / 气体混合物或嵌段气体混合物共聚物的玻璃化转变温度( $T_g$ )、聚合物共混物或嵌段气体混合物共聚物的临界温度和临界气体浓度,可参考 DE-A-10 033 401,其内容引入本说明书中作为参考。

[0035] 下面将公开起泡气体在聚合物和聚合物共混物内的溶解性,以便找出可以适宜用于生产本发明薄膜的聚合物和聚合物共混物:

#### [0036] 测定气体溶解性

[0037] 为测定聚合物和聚合物共混物中特定起泡气体的气体溶解性,使用与 Koros 和 Paul(W. J. Koros, D. R. Paul :Design Considerations for Measurement of Gas Sorption in Polymers by Pressure Decay, *J. Polym. Sci*, 1976, 第 14、1903-1907 页)开发的差不多

的设备。

[0038] 测定二氧化碳在 25℃ 最高至 5MPa 压力下的吸收等温线。对其它气体（例如氯二氟甲烷），更低的压力（例如 0,8MPa）是足够的。按 0℃ 和 0,1013MPa（标准温度和压力 [STP]）下的立方厘米 CO<sub>2</sub> 每立方厘米聚合物，表示溶解二氧化碳的浓度。还可以使用其它体积测定和重量测定方法来测量气体在聚合物和聚合物共混物中的溶解性。吸收等温线也可以针对其它温度和压力来测定，如果这些参数对起泡方法来说是有意义的。

[0039] 在无定形物料的情形中，可以通过借助于差示扫描量热法（DSC）测定玻璃化转变温度来检查均相共混物。如果由两种或更多种聚合物组成的聚合物共混物显示一个玻璃化转变温度（T<sub>g</sub>），则它是均相共混物。通常，共混物的 T<sub>g</sub> 值在用于生产共混物的单个物料的 T<sub>g</sub> 值之间。聚合物 / 气体混合物的玻璃化转变温度（T<sub>g</sub>）和临界温度以及临界气体浓度如下测定。

#### [0040] 测定聚合物 / 气体混合物的玻璃化转变温度（T<sub>g</sub>）

[0041] 在压力池中，给所生产的聚合物膜（聚合物，聚合物共混物或嵌段共聚物）的样品加载气体或气体混合物。饱和温度 25℃。优选，用具有一定温度的气体或气体混合物来饱和聚合物膜，其中在所说的温度下也已测定吸收等温线。由此允许被调节的气体压力（平衡压力）简单转化成浓度。用气体（例如二氧化碳）进行饱和时的气体压力称作饱和压力。通过改变饱和压力和饱和温度，可以改变相应的饱和浓度。

[0042] 必须选择饱和所需的时间，以便获得均匀的浓度分布。在二氧化碳作为起泡气体并且膜厚度为约 100 μm 的情形中，饱和时间约 2h 是足够的。在处于相同试验条件下的氯二氟甲烷的情形中，饱和约 7 天是必需的。

[0043] 在起泡气体从压力池中自发去除之后，将聚合物样品取出并且浸没在加热浴中。由此发生发泡。浸没的期限是 30sec，但还可以更短或更长，取决于聚合物体系。在浸没期间，将样品在加热浴介质中连续搅拌。应当仔细注意，以便聚合物样品完全浸没在加热介质内。选择加热介质，以便聚合物样品在发泡期间不会受到化学性或物理性侵蚀。发泡之后，将聚合物样品在约 20℃ 的乙醇水混合物中冷却，优选冷却至低于聚合物、聚合物共混物或嵌段共聚物玻璃化转变温度的温度。

#### [0044] 测定聚合物 / 气体混合物的临界温度

[0045] 临界温度定义为起泡温度，大于该温度，则不再可能获得泡沫聚合物，即大于该温度，发泡后的样品的密度基本上相当于所用聚合物样品的密度（起始值的 > 95%）。临界温度大于聚合物 / 气体混合物的玻璃化转变温度。

[0046] 在压力池中，给部分所生产的聚合物膜（聚合物，聚合物共混物或嵌段共聚物）加载气体或气体混合物。饱和温度是 25℃。必须选择饱和所需的时间，以便获得浓度的均匀分布。关于调节浓度特征分布的时间，可参考上文说明的测定玻璃化转变温度部分。

[0047] 将数个在相同压力下用起泡气体（例如，二氧化碳）饱和的样品，在不同温度下发泡。由此显示大于特定的临界温度，没有获得泡沫聚合物形态。由此显示，聚合物膜在发泡后再次变得透明并且发泡物料的密度变成基本上是起始物料的密度（纯聚合物、聚合物共混物或共聚物的密度）。借助扫描电子显微镜检查法（SEM）来证实视觉发现的临界温度。在大于临界温度的温度下加热过的样品显出致密、非微孔结构。在低于临界温度的温度下加热过的样品显示形成微孔（孔隙）。

[0048] 类似地,在低于聚合物 / 气体混合物玻璃化转变温度的温度下加热过的样品,显出致密的结构。在大于聚合物 / 气体混合物玻璃化转变温度的温度下加热过的样品,显出微孔(孔隙)。这里,聚合物 / 气体混合物的玻璃化转变温度定义为仍没有发泡被发觉时的温度和通过 SEM 发现形成微孔时的温度之间的平均值。

[0049] 临界浓度与起泡时间以及溶解的起泡气体的浓度有关系。在较短起泡时间下,临界温度增加。通过增加溶解的起泡气体的浓度,可以降低临界温度的值。由此,对溶解的起泡气体的每次起泡时间和浓度来说,都必须重新测定临界温度。特别是如果使用除本文所公开的起泡方法以外的其它方法,则尤其如此,因为由此起泡时间可能与所陈述的数值完全不同。

#### [0050] 测定临界气体浓度

[0051] 临界气体浓度定义为最低气体浓度(优选,饱和浓度),大于该浓度,在受针对相应气体浓度(饱和的浓度)的玻璃化转变温度作为上限而限制的起泡温度下,借助以下 b) 或 c) 公开的方法,可以发现一种或多种泡沫聚合物样品的渗滤。

#### [0052] a) 压力池方法

[0053] 在压力池内,给部分所制备的聚合物膜(聚合物、聚合物共混物或嵌段共聚物)加载气体或气体混合物。饱和温度 25°C 或更低。必须调整饱和的时间,以便获得均匀的浓度分布。在二氧化碳作为起泡气体并且使用厚度约 100  $\mu\text{m}$  的无定形聚合物膜的情形中,饱和时间约 2 小时是足够的。

[0054] 在起泡气体从压力池中自发去除之后,将聚合物样品取出并且浸没在加热浴中。由此使样品发泡。浸没的时间通常是 30 秒,但可以更长或更短。在浸没期间,将样品在加热浴内搅拌。发泡之后,将样品在乙醇水混合物(约 20°C)中,优选在低于聚合物、聚合物共混物或嵌段共聚物玻璃化转变温度的温度下急冷。检查在大于此聚合物 / 气体混合物玻璃化转变温度以及低于所说混合物的临界温度的温度下发泡的所有样品的有关渗滤的情况。

#### [0055] b) 高压釜方法

[0056] 在此方法中,用大于聚合物 / 气体混合物玻璃化转变温度的气体或气体混合物的饱和及发泡,是通过气体压力的自发去除来引发的。由此导致起泡温度与饱和的温度完全相同。如果将聚合物样品在逐步增加的温度下用气体或气体混合物饱和或发泡,则显示大于临界温度没有可能获得泡沫聚合物形态。通过改变饱和(气体压力,温度)的条件,可以调节在聚合物或聚合物共混物内进行饱和的不同浓度。为此,可以发现相对于临界温度而改变的饱和的条件(饱和的浓度)。

#### [0057] c) 挤出方法

[0058] 在此方法中,泡沫在挤出机头部的聚合物 / 气体混合物出口处形成。通过改变挤出机头的温度,可以找到大于此将不可能获得泡沫聚合物形态的温度。与高压釜方法中所提及的类似,通过改变饱和条件(压力,气体压力,温度),可以调节在聚合物或聚合物共混物中进行饱和的不同浓度。对此,可以确定相对于临界温度而改变的饱和的条件(饱和的浓度)。

#### [0059] d) 固体 - 纺丝方法

[0060] 在此方法中,泡沫在喷射头的饱和成型制品的出口处获得。这个喷射头能够将成型制品从压力池中连续转移,同时不会使饱和室内的压力下降。

[0061] 在将饱和的聚合物样品转移至加热浴之后,发生起泡。浸没的时间,冷却至低于聚合物、聚合物共混物或嵌段共聚物玻璃化转变温度的温度,与上述测定临界温度所提及的条件一致。

[0062] 将数个在相同压力下用起泡气体饱和的样品,在逐步增加的温度下发泡。调查在大于所说聚合物/气体混合物玻璃化转变温度以及低于此混合物临界温度的温度下发泡的所有样品的有关渗滤的情况。

[0063] 由此,如下测定具体聚合物/气体混合物的泡沫图。首先测定吸收等温线或等压线,找出是否可以获得预计的临界浓度。然后调整压力和温度,以便获得  $50\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$  的聚合物浓度。然后将聚合物在逐步增加的温度下发泡并且测定每次发泡的特征,例如通过测定气体通量,由此确定针对特定起泡时间的临界温度。

[0064] 如上概述,本发明所用的聚合物共混物必须是均相的。聚合物共混物的均匀性可以按不同的方式获得。下面将描述两种不同的方法来获得均匀性,但本发明不限制使用这些方法。

[0065] 获得均匀性的第一个实例是溶液共混方法。在此方法中,将不同的聚合物溶解于共用溶剂中并且铺展,例如以铺展在玻璃板上的薄膜的形式。待溶剂挥发后,获得均相膜。

[0066] 在第二个实例熔体共混法中,将聚合物连续地引入共混设备中,继而将其与挤出机相连。在挤出机出口处的共混物是均相的并且可以立即加工(worked up)。

[0067] 在 DE-A-10 033 401 中,公开了怎样在压力池方法、高压釜方法和挤出方法中测定临界气体浓度。

[0068] 在固体纺丝方法中,泡沫在模具的饱和成型制品出口处形成。该模具能够将成型制品从压力池中连续转移加工,同时不会使饱和室内的压力下降。

[0069] 在将饱和的聚合物样品转移至加热浴之后,发生起泡。停留时间是 30 秒,但也可更短或更长,取决于聚合物体系和牵拉的速度。在发泡之后,将制品在约  $20^\circ\text{C}$  的乙醇/水混合物中冷却,优选低于聚合物共混物/气体混合物或嵌段共聚物/气体混合物玻璃化转变温度的温度。

[0070] 将数个用诸如二氧化碳的发泡气体饱和的样品在逐步增加的温度下发泡。调查在大于混合物玻璃化转变温度以及低于此混合物临界温度的温度下发泡的所有样品的有关渗滤的情况。

[0071] 优选,聚合物共混物的至少一种组分是无定形或半结晶状的。发泡后,通过冷却来提供泡沫结构的稳定化,优选在乙醇和水的混合物中。

[0072] 作为起始物料,优选选择的这种聚合物适合本发明的聚合物共混物,其具有彼此类似的玻璃化转变温度,优选相差不超过  $200^\circ\text{C}$ ,特别是相差不超过  $150^\circ\text{C}$ ,并且更优选相差不超过  $100^\circ\text{C}$ 。按致使聚合物共混物或嵌段共聚物具有亲水性的方式,选择和组合疏水性和亲水性聚合物或嵌段共聚物的单元和嵌段长度,以便允许(自发性)血液、血浆或其它含水溶液对薄膜表面的润湿(Chi-Ming Chan, Polymer Surface Modification and Characterization, Hanser Publisher, München 1994)。

[0073] 以下实施例将有助于理解本发明及其优点,但不以任何方式限制本发明的保护范围。

[0074] 实施例 1

[0075] 将由聚醚砜和聚乙烯基吡咯烷酮组成的聚合物共混物发泡

[0076] 将 9g 聚醚砜 (PES) (**Ultrason®** E 6020, BASF AG, 德国) 和 1g 聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP) (**Kollidon®** K90, BASF AG, 德国) 溶解于 40g 1- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP), 并且将溶液以 0.5mm 厚的膜形式铺展在玻璃板上。将膜在干燥橱中于约 70°C 的氮气气氛下干燥, 随后将干燥橱的温度缓慢增加至约 140°C, 随后, 将膜在真空干燥橱内干燥, 直至溶剂的浓度 (NMP) < 0,02wt. %。将部分所获得的膜 (厚度 ≤ 100 μ m) 在压力池中于 55 巴和 0°C 下用二氧化碳饱和 240 分钟。让用二氧化碳饱和的膜在 120-200°C 之间的温度下发泡 30 秒。据显示, 在 150、160、170、180 和 190°C 下发泡的样品, 具有渗透型开孔毫微孔性结构。

[0077] 发泡条件:

[0078] 饱和压力: 5.5MPa

[0079] 饱和温度: 0°C

[0080] 饱和气体: 二氧化碳

[0081] 饱和时间: 4h

[0082] 起泡温度: 160°C

[0083] 起泡时间: 30sec

[0084] 扫描电子显微图解释: 开孔毫微孔性形态, 具有数量级为约 100-300nm 的开孔。通过已知的通流测定法 (通量测定) 来验证渗透性能。

[0085] 发泡条件:

[0086] 饱和压力: 5.5MPa

[0087] 饱和温度: 0°C

[0088] 饱和气体: 二氧化碳

[0089] 饱和时间: 4h

[0090] 起泡温度: 180°C

[0091] 起泡时间: 30sec

[0092] 扫描电子显微图解释: 开孔毫微孔性形态, 具有数量级为约 50-200nm 的开孔。通过已知的通流测定法 (通量测定) 来验证渗透性能。

[0093] 对比实施例 1

[0094] 将由聚醚砜和聚乙烯基吡咯烷酮组成的聚合物共混物发泡

[0095] 将 9g 聚醚砜 (PES) (**Ultrason®** E 6020, BASF AG, 德国) 和 1g 聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP) (**Kollidon®** K90, BASF AG, 德国) 溶解于 40g 1- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP), 并且将溶液以 0.5mm 厚的膜形式铺展在玻璃板上。将膜在干燥橱中于约 70°C 的氮气气氛下干燥, 随后将干燥橱的温度缓慢增加至约 140°C。随后, 将膜在真空干燥橱内干燥, 直至溶剂的浓度 (NMP) < 0,02wt. %。将部分所获得的膜 (厚度 ≤ 100 μ m) 在压力池中于 50 巴和 25°C 下用二氧化碳饱和 120min.。让用二氧化碳饱和的膜在 110-220°C 之间的温度下发泡 30 秒。据显示, 起泡温度不导致渗透性的开孔毫微孔性结构。通过已知的通流测定法 (通量测定) 来检验渗透性能。

[0096] 发泡条件:

[0097] 饱和压力: 5.0MPa

- [0098] 饱和温度 :25℃
- [0099] 饱和气体 :二氧化碳
- [0100] 饱和时间 :2h
- [0101] 起泡温度 :160℃
- [0102] 起泡时间 :30sec
- [0103] 扫描电子显微图解释 :显示闭合的微孔形态,微孔的数量级为约 0.5-1 μm,因为在用 5MPa CO<sub>2</sub> 在 25℃ 下进行饱和,没有获得临界浓度。
- [0104] 发泡条件 :
- [0105] 饱和压力 :5.0MPa
- [0106] 饱和温度 :25℃
- [0107] 饱和气体 :二氧化碳
- [0108] 饱和时间 :2h
- [0109] 起泡温度 :180℃
- [0110] 起泡时间 :30sec
- [0111] 扫描电子显微图解释 :闭合微孔形态,微孔的数量级为约 0.5-2 μm,因为在用 5MPa CO<sub>2</sub> 在 25℃ 下进行饱和,没有获得临界浓度。
- [0112] 实施例 2
- [0113] 将由聚醚砜和聚乙烯基吡咯烷酮组成的聚合物共混物发泡
- [0114] 将 8g 聚醚砜 (PES) (Ultrason® E 6020, BASF AG, 德国) 和 2g 聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP) (Kollidon® K90, BASF AG, 德国) 溶解于 40g 1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP), 并且将溶液以 0.5mm 厚的膜形式铺展在玻璃板上。将膜在约 70℃ 干燥橱 (氮气气氛) 中干燥, 并且将干燥橱的温度缓慢增加至约 140℃。最后, 将膜在真空干燥橱中干燥, 直至溶剂浓度 (NMP) < 0.02wt. %。将部分所获得的膜 (厚度 :≤ 100 μm) 在压力池中于 55 巴和 0℃ 下用二氧化碳饱和 240 分钟。让用二氧化碳饱和的膜在 140-180℃ 之间的温度下发泡 30 秒。据显示, 在 150、160、170 和 180℃ 下发泡的样品导致产生渗透型毫微孔性结构。
- [0115] 发泡条件 :
- [0116] 饱和压力 :5.5MPa
- [0117] 饱和温度 :0℃
- [0118] 饱和气体 :二氧化碳
- [0119] 饱和时间 :4h
- [0120] 起泡温度 :170℃
- [0121] 起泡时间 :30sec
- [0122] 扫描电子显微图解释 :开孔毫微孔性渗透型形态,具有数量级为约 20-200nm 的开孔。通过已知的通流测定法 (通量测定) 来验证渗透性能。
- [0123] 实施例 3
- [0124] 将由聚醚砜和聚乙烯基吡咯烷酮组成的聚合物共混物发泡
- [0125] 将 8g 聚醚砜 (PES) (Ultrason® E 6060, BASF AG, 德国) 和 2g 聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP) (Kollidon® K90, BASF AG, 德国) 溶解于 40g 1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP), 并且将溶液以 0.5mm 厚的膜形式铺展在玻璃板上。将膜在约 70℃ 干燥橱 (氮气气氛) 中干燥

并且随后将干燥橱的温度缓慢增加至约 140℃。随后在真空干燥橱内干燥,直至溶剂浓度(NMP) < 0.02wt. %。将部分所获得的膜(厚度 ≤ 100 μm)在压力池中于 8 巴和 25℃下用氯二氟-甲烷饱和 168 小时。用氯二氟甲烷饱和的膜的发泡在 150-170℃之间的温度下进行 30 秒。据显示,两种泡沫样品都具有渗透型开孔毫微孔性结构。

[0126] 发泡条件:

[0127] 饱和压力:0.8MPa

[0128] 饱和温度:25℃

[0129] 饱和气体:氯二氟甲烷

[0130] 饱和时间:168 小时

[0131] 发泡温度:150℃

[0132] 起泡时间:30 秒

[0133] 扫描电子显微图解释:开孔毫微孔性渗透型形态,具有数量级为约 50-300nm 的开孔。通过已知的通流测定法(通量测定)来验证渗透性能。

[0134] 发泡条件:

[0135] 饱和压力:0.8MPa

[0136] 饱和温度:25℃

[0137] 饱和气体:氯二氟甲烷

[0138] 饱和时间:168 小时

[0139] 起泡温度:170℃

[0140] 起泡时间:30 秒

[0141] 扫描电子显微图解释:开孔毫微孔性渗透型形态,具有数量级为约 20-200nm 的开孔。通过已知的通量测定来验证渗透性能。

[0142] 实施例 4

[0143] 将由聚醚砜和磺化聚醚砜组成的聚合物共混物发泡

[0144] 将 8g 聚醚砜(PES)(**Ultrason®** E 6020, BASF AG, 德国)和 2g 磺化聚醚砜 E 6020(sPES)溶解于 40g 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),并且将溶液以 0.5mm 厚的膜形式铺展在玻璃板上。sPES 的磺化程度为 0.33mmol SO<sub>3</sub>/gs 聚合物。将膜在约 70℃干燥橱中(氮气气氛)干燥,随后将干燥橱温度缓慢增加至约 140℃。随后,将膜在真空干燥橱内干燥,直至溶剂浓度(NMP) < 0.02wt. %。将部分所获得的膜(厚度 ≤ 100 μm)在压力池中于 55 巴和 0℃下用二氧化碳饱和 240 分钟。用二氧化碳饱和的膜在 90-210℃之间的温度下发生发泡 30 秒。据显示,在 130、140、150、160、170、180 和 190℃下发泡的样品具有渗透型开孔毫微孔性结构。

[0145] 发泡条件:

[0146] 饱和压力:5.5MPa

[0147] 饱和温度:0℃

[0148] 饱和气体:二氧化碳

[0149] 饱和时间:4 小时

[0150] 起泡温度:160℃

[0151] 起泡时间:30 秒

[0152] 扫描电子显微图解释:开孔毫微孔性渗透型形态,具有数量级为约 50-350nm 的开孔。通过已知的通量测定来验证渗透性能。

[0153] 发泡条件:

[0154] 饱和压力:5.5MPa

[0155] 饱和温度:0℃

[0156] 饱和气体:二氧化碳

[0157] 饱和时间:4 小时

[0158] 起泡温度:170℃

[0159] 起泡时间:30 秒

[0160] 扫描电子显微图解释:开孔毫微孔性渗透型形态,具有数量级为约 50-300nm 的开孔。通过已知的通流测定法(通量测定)来验证渗透性能。

[0161] 对比实施例 2

[0162] 将由聚醚砜和磺化聚醚砜组成的聚合物共混物发泡

[0163] 将 8g 聚醚砜(PES)(**Ultrason®** E 6020, BASF AG, 德国)和 2g 磺化聚醚砜 E 6020(sPES)溶解于 40g 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),并且将溶液以 0.5mm 厚的膜形式铺展在玻璃板上。sPES 的磺化程度为 0.33mmolSO<sub>3</sub>/gs 聚合物。将膜在约 70℃干燥橱(氮气气氛)中干燥并且随后,将干燥橱的温度缓慢增加至约 140℃。随后,在真空干燥橱内干燥,直至溶剂浓度(NMP) < 0.02wt. %。将部分所获得的膜(厚度 ≤ 100 μm)在压力池中于 51 巴和 20℃下用二氧化碳饱和 240 分钟。让用二氧化碳饱和的膜在 90-240℃之间的温度下发泡 30 秒。据显示,在所有调整的起泡温度下,都无法获得渗透型开孔毫微孔性结构。

[0164] 发泡条件:

[0165] 饱和压力:5.1MPa

[0166] 饱和温度:20℃

[0167] 饱和气体:二氧化碳

[0168] 饱和时间:2 小时

[0169] 起泡温度:150℃

[0170] 起泡时间:30 秒

[0171] 扫描电子显微图解释:闭合的微孔形态,具有数量级为约 0.5-1 μm 的微孔,因为用 5.1MPa CO<sub>2</sub> 在 20℃下饱和,没有获得临界浓度。

[0172] 发泡条件:

[0173] 饱和压力:5.1MPa

[0174] 饱和温度:20℃

[0175] 饱和气体:二氧化碳

[0176] 饱和时间:2 小时

[0177] 起泡温度:170℃

[0178] 起泡时间:30 秒

[0179] 扫描电子显微图解释:闭合的微孔形态,具有数量级为约 0.5-1.5 μm 的微孔,因为用 5.1MPa CO<sub>2</sub> 在 20℃下饱和,没有获得临界浓度。

[0180] 实施例 5

[0181] 将由聚醚砜和磺化聚醚砜组成的聚合物共混物发泡

[0182] 将 8g 聚醚砜 (PES) (Ultrason® E6020, BASF AG, 德国) 和 2g 磺化聚醚砜 E6020 (sPES) 溶解于 40g 1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP), 并且将溶液以 0.5mm 厚的膜形式铺展在玻璃板上。sPES 的磺化程度为 0.33mmolSO<sub>3</sub>/gs 聚合物。将膜在约 70°C 的干燥橱 (氮气气氛) 中干燥并且随后将干燥橱的温度缓慢增加至约 140°C。随后, 将膜在真空干燥橱中干燥, 直至溶剂的浓度 (NMP) < 0.02wt. %。将部分所获得的膜 (厚度 ≤ 100 μm) 在压力池中于 8 巴和 25°C 下用氯二氟甲烷饱和 168 小时。让用氯二氟甲烷饱和的膜在 170°C 下发泡 30 秒。据显示, 发泡的样品具有渗透型开孔毫微孔性结构。

[0183] 发泡条件:

[0184] 饱和压力: 0.8MPa

[0185] 饱和温度: 25°C

[0186] 饱和气体: 氯二氟甲烷

[0187] 饱和时间: 168 小时

[0188] 起泡温度: 170°C

[0189] 起泡时间: 30 秒

[0190] 扫描电子显微图解释: 开孔毫微孔性渗透型形态, 具有数量级为约 50-500nm 的开孔。通过已知的通量测定来验证渗透性能。

[0191] 实施例 6

[0192] 将由聚醚砜和聚乙基噁唑啉组成的聚合物共混物发泡

[0193] 将 9g 聚醚砜 (PES) (Ultrason® E6020, BASF Ag, 德国) 和 1g 聚 (2-乙基-2-噁唑啉) (PEOX) (Aldrich Chemical Company, 德国) 溶解于 40g 1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP), 并且将溶液以 0.5mm 厚的膜形式铺展在玻璃板上。PEOX 的分子量 Mw 为约 500 000。将膜在约 70°C 的干燥橱 (氮气气氛) 中干燥, 并且随后将干燥橱的温度缓慢增加至约 140°C。随后, 将膜在真空干燥橱中干燥直至溶剂浓度 (NMP) < 0.02wt. %。将部分所获得的膜 (厚度 ≤ 100 μm) 在压力池中于 56 巴和 0°C 下用二氧化碳饱和 240 分钟。将用二氧化碳饱和的膜在 150°C 下发泡 1 秒和 2 秒。据显示, 两种样品都具有开孔毫微孔性结构。

[0194] 发泡条件:

[0195] 饱和压力: 5.6MPa

[0196] 饱和温度: 0°C

[0197] 饱和气体: 二氧化碳

[0198] 饱和时间: 4 小时

[0199] 起泡温度: 160°C

[0200] 起泡时间: 2 秒

[0201] 扫描电子显微图解释: 开孔毫微孔性形态, 具有数量级为约 50-300nm 的开孔。通过已知的通量测定来验证渗透性能。

[0202] 对比实施例 3

[0203] 将由聚醚砜和聚乙基噁唑啉组成的聚合物共混物发泡

[0204] 将 9g 聚醚砜 (PES) (Ultrason® E6020, BASF AG, 德国) 和 1g 聚 (2-乙基-2-噁

唑啉) (PEOX) (Aldrich Chemical Company, 德国) 溶解于 40g 1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP), 并且将溶液以 0.5mm 厚的膜形式铺展在玻璃板上。PEOX 的分子量  $M_w$  为约 500 000。将膜在约 70°C 干燥橱 (氮气气氛) 中干燥, 并且随后将干燥橱的温度缓慢增加至约 140°C。随后, 将膜在真空干燥橱中干燥, 直至溶剂浓度 (NMP) < 0.02wt. %。将部分所获得的膜 (厚度  $\leq 100 \mu\text{m}$ ) 在压力池中于 56 巴和 0°C 下用二氧化碳饱和 240 分钟。将用二氧化碳饱和的膜在 150°C 下发泡 30 秒。据显示, 发泡的样品不具有开孔毫微孔性结构。通过已知的通流测定法 (通量测定) 来检验有关渗透的性能。

[0205] 发泡条件:

[0206] 饱和压力: 5.6MPa

[0207] 饱和温度: 0°C

[0208] 饱和气体: 二氧化碳

[0209] 饱和时间: 4 小时

[0210] 起泡温度: 160°C

[0211] 起泡时间: 30 秒

[0212] 扫描电子显微图解释: 闭合的微孔形态, 具有数量级为约 100-500nm 的微孔, 因为在用 5.6MPa  $\text{CO}_2$  在 0°C 下饱和的过程中, 达到临界浓度, 但选择 30 秒的起泡时间对于此体系来说太高了。