

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B29C 44/34 (2006.01)

C08J 9/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03810122. X

[45] 授权公告日 2008 年 7 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100404227C

[22] 申请日 2003.4.30 [21] 申请号 03810122. X

[30] 优先权

[32] 2002. 5. 4 [33] DE [31] 10220038.6

[86] 国际申请 PCT/EP2003/004500 2003.4.30

[87] 国际公布 WO2003/092982 德 2003.11.13

[85] 进入国家阶段日期 2004.11.4

[73] 专利权人 门布拉内有限公司

地址 德国伍珀塔尔

[72] 发明人 F·维泽 H·施腾策尔 Q·黄

B·塞比格 D·保罗

[56] 参考文献

CN86102381A 1986.11.19

EP0297744A2 1988.6.10

CN1287506A 2001.3.14

CN1336848A 2002.2.20

WO0026006A1 2000.5.11

US4874567A 1989.10.17

CN1341039A 2002.3.20

审查员 李亚原

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

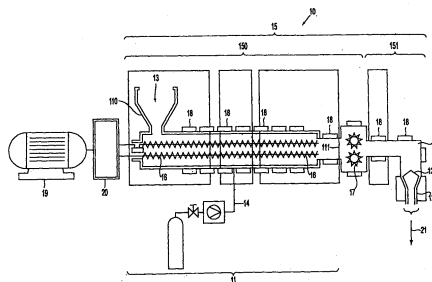
权利要求书 3 页 说明书 20 页 附图 5 页

[54] 发明名称

制造泡沫聚合物模制体的方法及所述泡沫聚合物模制体

[57] 摘要

本发明涉及通过下列步骤制造泡沫多微孔聚合物模制体的方法：在一个挤出装置的第一区段熔融热塑性聚合物；混入高挥发性推进剂；将含有推进剂的聚合物熔体送入第二区段，在该区段中，推进剂在发泡温度下溶解直至聚合物熔体被饱和；将该装载了推进剂的聚合物熔体模制并发泡，制成泡沫结构。在第二区段内，设置高于 90 巴的压力、高于完全发泡所需的临界最低浓度的推进剂浓度、和高于被推进剂饱和的聚合物熔体固化温度的温度。制得的聚合物模制体具有 40 至 90 体积%的孔隙率和均匀横截面分布的开放孔结构。由热塑性聚合物制成的粒状泡沫多微孔聚合物模制体具有均匀开放孔结构、孔隙率为 40 至 90 体积%、孔体积可进入比例为至少 0.75 而且平均孔度为 1 至 100 微米。



1. 一种制造含有至少一种热塑性聚合物的泡沫多微孔聚合物模制体的方法，包括下列步骤：

a. 在挤出装置的第一区段内以第一温度将至少一种热塑性聚合物熔融，并在高于由此制得的聚合物熔体压力的压力下将发泡剂引入挤出装置的第一区段，

b. 将发泡剂载入挤出装置第一区段中的聚合物熔体，并在剪切和/或捏和装置对聚合物熔体的作用下将发泡剂混入聚合物熔体，由此该发泡剂同时至少部分溶于聚合物熔体，

c. 利用与压力调节装置连接的传送系统，传送载有发泡剂的聚合物熔体使其通过与第一区段相连的第二区段并送入位于第二区段末端的口型中，第二区段内的温度设为第二温度，其被界定为发泡温度，等于或低于第一温度，由此发泡剂在第二区段内溶解至使聚合物熔体饱和，

d. 在口型中模制聚合物熔体，随后由于聚合物熔体中所含的发泡剂，载有发泡剂的模制聚合物熔体在该聚合物熔体离开口型时发泡，从而得到泡沫结构，

e. 冷却泡沫结构直至凝固，

这样，在挤出装置的第二区段中制得的载有发泡剂的聚合物熔体具有一个固化温度，该方法的特征在于：

- 将挤出装置第二区段内的压力设置为一个高于 90 巴的最低压力 $p_{\min}$ 的压力，

- 将发泡剂浓度设为至少等于完全发泡所需的临界最低浓度，和

- 将发泡温度设为高于固化温度的值，从而使制得的多孔聚合物模制体具有 40 至 90 体积%的孔隙率和均匀横截面分布的开放孔孔结构。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于将发泡温度设为最多可比固化温度高 30% 的值。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于将发泡温度设为比固化温

度高 10 至 30% 的值。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于将发泡温度设为比固化温度高 10 至 20% 的值, 从而使获得的多孔聚合物模制体具有开放孔结构和 50 至 80 体积% 的孔隙率。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于利用混合装置在第二区段将载有发泡剂的聚合物熔体混合。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于使用 CO_2 作为发泡剂。

7. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于将口型调节到可以独立于发泡温度进行设置并高于发泡温度的口型温度。

8. 根据权利要求 7 所述的方法, 其特征在于将口型温度设为最多可比发泡温度高 20% 的值。

9. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于挤出装置第二区段的压力 $p_{\min}$ 至少为 120 巴。

10. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述至少一种热塑性聚合物是至少一种聚烯烃。

11. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述至少一种聚烯烃是聚丙烯。

12. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于泡沫聚合物模制体是实心纤维。

13. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于泡沫聚合物模制体是中空纤维。

14. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于泡沫聚合物模制体是膜。

15. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于将泡沫结构破碎成泡沫聚合物颗粒。

16. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于将泡沫结构造粒。

17. 含至少一种热塑性聚合物的粒状泡沫多微孔聚合物模制体, 其开放孔孔结构具有均匀的横截面分布, 孔隙率为 40 至 90 体积%, 而且孔体积的可进入比例为至少 0.75, 构成开放孔孔结构的孔的平均孔度为 1 至 100

微米。

18. 根据权利要求 17 所述的泡沫多微孔聚合物颗粒，其孔隙率为 50 至 80 体积%。

19. 根据权利要求 17 所述的泡沫多微孔聚合物颗粒，其特征在于所述至少一种热塑性聚合物是至少一种聚烯烃。

20. 根据权利要求 19 所述的泡沫多微孔聚合物颗粒，其特征在于所述至少一种聚烯烃是聚丙烯。

21. 根据权利要求 17 所述的泡沫多微孔聚合物颗粒，其特征在于它们的平均粒度为 1 至 5 毫米。

22. 根据权利要求 17 所述的泡沫多微孔聚合物颗粒，其特征在于它们的表面孔隙率为至少 25%。

23. 根据权利要求 17 所述的泡沫多微孔聚合物颗粒，其特征在于它们的特征装载时间小于 90 分钟。

制造泡沫聚合物模制体的方法及所述泡沫聚合物模制体

本发明涉及含有至少一种热塑性聚合物的开放孔多微孔泡沫聚合物模制体的制造方法，以及以具有开放孔结构的聚合物粒子形式存在的含有至少一种热塑性聚合物的多微孔泡沫聚合物模制体。

多微孔聚合物模制体以许多不同形式被用于多种用途。粒状多微孔聚合物模制体被广泛用于母炼技术，其中，开放孔多孔聚合物粒子负载有液体添加剂甚或是可溶于液体的固体添加剂。此类添加剂的例子包括阻燃剂、抗氧化剂、抗静电剂和增塑剂。然后在应用时将载有添加剂的聚合物粒子用作例如添加剂母料，混入基础聚合物中，由此即使在非常低的浓度下也可以实现添加剂在基础聚合物中的均匀分布。另一用途涉及载有活性物质的多孔聚合物粒子，将诸如香料或药品等药用活性组分之类的活性物质引入这些粒子的多孔结构中，并在使用过程中以受控方式缓慢释放到环境中。多孔聚合物粒子的载荷量在这些应用领域中起重要作用。例如，有时要求负载的添加剂或活性组分在聚合物和添加剂或活性组分总量中的比例最高达 70 重量%。其先决条件之一是聚合物粒子的高孔隙率。聚合物粒子还必须具备充分的稳定性，即尽可能低的可压缩性，否则，当载有添加剂或活性物质的粒子储存在例如容器或袋中时，添加剂或活性物质可能会从粒子中释放出来。

最后，由于多孔聚合物粒子的内表面积很大，也可以使用它们吸收液体，例如用于油/水分离。

呈中空纤维膜或平板膜状的多微孔聚合物模制体在流体过滤，特别是在超滤和微滤领域具有多种用途。在这种情况下应该努力达到高孔隙率，如果没有高孔隙率，通过该膜可达到的物料通过量就太低。另一方面，用于加工和使用的膜要求具有一定的最小强度，而可以设置的最大孔隙率往

往受到这一要求的限制。

已经知道多种用于制造多微孔聚合物模制体的方法。例如，DE 27 37 745 C2描述了一种基于涉及热致析相作用的工艺制造多微孔聚合物模制体的方法。在该方法中，首先在升高的温度下制造聚合物组分在适当的溶剂体系中的均相溶液。聚合物组分和溶剂体系形成一个二元体系，其在液态聚集状态下含有这样两个区域，即在一个区域内作为均相液体存在，而在另一区域内拥有混溶性区。将这种体系冷却至分层温度以下，从而导致相分离并最终形成多孔聚合物结构。在例如 DE-A-32 05 289 和 EP-A-0 133 882 中也描述了这种用于膜制造的方法。

在 WO 98/55540 中描述了另一种制造多孔聚合物粒子的方法，在该方法中，将聚烯烃聚合物溶于溶剂并以高于聚烯烃结晶温度的温度使该溶液分散在聚烯烃的非溶剂中，由此形成多相体系。该分散系冷却时得到多孔聚烯烃粒子。

这些已知的方法可以制造具有高孔隙率和开放孔结构以及高载荷量的聚合物模制体。然而，上述制造方法的缺点在于溶剂的使用必然需要高成本的萃取和/或干燥处理以去除这些溶剂。除了这种高成本的萃取和/或干燥，通常也无法从聚合物模制体中完全去除溶剂，这就导致这种聚合物模制体在例如医药或食品工艺或甚至在电子工业等领域中的使用受到限制。

另一种针对多孔聚合物模制体制造的方法包括解除由含有挥发性发泡剂的热塑性聚合物构成的受压熔体的压力。例如，US-A-5 160 674 描述了一种由半结晶聚合物制造泡沫材料的方法，在该方法中，将所用聚合物的受压熔体用气体饱和并同样在压力下成形；离开口型后压力降低，然后导致该聚合物材料发泡。由 US-A-5 160 674 的方法制得的泡沫材料呈现均匀的多孔结构，但其中这些孔或泡是封闭的。这种闭孔材料不能负载添加剂或活性物质，而且也不适合作为膜，因为它们完全不能或最多只能非常少量地透过要被过滤的流体。

DE-A-44 37 860 描述了一种由聚苯乙烯之类的无定形热塑性聚合物制造板状微孔泡沫材料的方法，通过该方法在第一挤出区段将挥发性发泡剂

注入热塑性聚合物熔体，随后在第二挤出区段将含发泡剂的熔体冷却至少 40℃ 但最终温度比含发泡剂的聚合物的玻璃化转变温度至少高 30℃。将熔体压力降至正常压力并冷却至室温，此时熔体膨胀并凝固成泡沫板材。

WO 00/26006 描述了一种由聚合物或聚合物混合物制造用于形成中空纤维或平板膜等模制体的微孔泡沫材料的方法。在第一挤出区段，在剪切和/或捏和法的作用下将压缩气体载入聚合物熔体，在第二挤出区段，通过增加压力来提高载气熔体中的气体溶解度并由此提高发泡效果。从口型中挤出后的释压作用得到的泡沫模制体可以具有开放孔或闭孔结构，这取决于工艺操作条件的设置，按照所公开的实施例，平均孔度处于大约 10 微米的范围内。由 WO 00/26006 中描述的方法制得的泡沫材料具有高于 90 体积%的高孔隙率。然而，在许多应用中，这种泡沫结构由于其机械稳定性低而无法使用。

WO 99/38604 公开了由热塑性聚合物制得的泡沫多孔膜及其制造方法。WO 99/38604 中描述的膜具有 0.05 至 30 微米的平均孔径、至少 75 体积%的孔隙率和至少 80% 的开放孔比例。它们通过下述方法进行制造，在该方法中，含至少一种聚合物的聚合物熔体在压力下通过挤出装置并在注射阶段将成孔剂加入。挤出装置这一部分的压力设为至少 150 巴，温度高于玻璃转化温度或熔融温度，其选择应确保挤出装置的正确和平稳运行。在下游混合阶段，由该至少一种聚合物和成孔剂制成单相熔体，该熔体在混合阶段的温度降至挤出装置前一部分的工作温度以下和/或压力升高。将单相熔体挤过口型以制成膜形状，在此期间，随着压力降低，成孔剂使该聚合物熔体发泡。为了得到所需的开放孔比例，按照 WO 9938604，成孔剂含有至少两种组分，它们必须是对聚合物熔体具有不同扩散速度的气体和/或低沸点液体。

根据 WO 99/38604，高比例的开放孔归因于打开了最初封闭的孔，这明显是因为具有较低扩散速度的发泡剂产生较高的孔内压力，进而导致孔壁破裂。由于同样所需的高孔隙率，孔壁非常薄。由此明显看出，WO 99/38604 的方法最多只能在有限的程度上用于低孔隙率泡沫结构的制造。

由于成孔剂必须由对于聚合物熔体扩散速度不同的至少两种组分组成，这一要求也限制了该方法的应用。

因此，本发明的一个目标是提供一种方法，通过该方法无需高成本的萃取工序就可以经济地制造例如粒状或膜状的多微孔聚合物模制体，而且该聚合物模制体具有均匀的孔结构、低压缩系数和高比例的开放孔。

本发明的另一目标是提供适合负载添加剂或活性物质并应该具有均匀的孔结构、低压缩系数和高开放孔比例的粒状多微孔聚合物模制体。

该目标一方面是通过制造含至少一种热塑性聚合物的泡沫多微孔聚合物模制体的方法实现的，该方法包括下列步骤：

a. 在挤出装置的第一区段内以第一温度将至少一种热塑性聚合物熔融，并在高于由此制得的聚合物熔体压力的压力下将高挥发性发泡剂引入挤出装置的第一区段，

b. 将发泡剂载入挤出装置第一区段中的聚合物熔体，并在对聚合物熔体的剪切和/或捏和作用下将发泡剂混入聚合物熔体，由此该发泡剂同时至少部分溶于聚合物熔体，

c. 利用与压力调节装置连接的传送系统，传送载有发泡剂的聚合物熔体使其通过与第一区段相连的第二区段并送入位于第二区段末端的口型中，第二区段内的温度设为第二温度，其被界定为发泡温度，等于或低于第一温度，由此发泡剂在第二区段内溶解至聚合物熔体饱和，

d. 在口型中模制聚合物熔体，随后由于聚合物熔体中所含的发泡剂，载有发泡剂的模制聚合物熔体在该聚合物熔体离开口型时发泡，从而得到泡沫结构，

e. 冷却泡沫结构直至凝固，

其中，在挤出装置的第二区段中制得的载有发泡剂的聚合物熔体具有一个固化温度，该方法的特征在于挤出装置第二区段内的压力设置得高于90巴的最低压力 $p_{\min}$ ，发泡剂浓度设为至少等于完全发泡所需的临界最低浓度，发泡温度设为固化温度以上的值，从而使制得的多孔聚合物模制体

拥有 40 至 90 体积%的孔隙率和具有均匀横截面分布的开放孔孔结构。

文献中陈述的方法大体上只是就很高的孔隙率才产生令人满意的效果，而本发明的方法在保持根据本发明获得的所有特征的同时，可以在介于 40 至 90 体积%的整个范围内选择性设定孔隙率。本发明的方法可制造具有高开放孔比例而且同时具有高机械稳定性的聚合物模制体。本发明所需的制造该聚合物模制体的发泡温度优选为最多比固化温度高 30%，尤其优选比固化温度高 10 至 30%。

本发明的目的也可以通过制造含至少一种热塑性聚合物的泡沫多微孔聚合物模制体的方法实现，该方法包括下列步骤：

a. 在挤出装置的第一区段内以第一温度将至少一种热塑性聚合物熔融，并在高于由此制得的聚合物熔体压力的压力下将高挥发性发泡剂引入挤出装置的第一区段，

b. 将发泡剂载入挤出装置第一区段中的聚合物熔体，并在对聚合物熔体的剪切和/或捏和作用下将发泡剂混入聚合物熔体，由此该发泡剂同时至少部分溶于聚合物熔体，

c. 利用与压力调节装置连接的传送系统，传送载有发泡剂的聚合物熔体使其通过与第一区段相连的第二区段并送入位于第二区段末端的口型中，第二区段内的温度设为第二温度，其被界定为发泡温度，等于或低于第一温度，由此发泡剂在第二区段内溶解至聚合物熔体饱和，

d. 在口型中模制聚合物熔体，随后由于聚合物熔体中所含的发泡剂，载有发泡剂的模制聚合物熔体在该聚合物熔体离开口型时发泡，从而得到泡沫结构，

e. 冷却泡沫结构直至凝固，

其中，在挤出装置的第二区段中制得的载有发泡剂的聚合物熔体具有一个固化温度，该方法的特征在于将挤出装置第二区段内的压力设置得高于 90 巴的最低压力 $p_{\min}$ ，发泡剂浓度设为至少等于完全发泡所需的临界最低浓度，发泡温度设为比固化温度高 10 至 30% 的值。

据发现，该方法可以制造孔隙率为 40 至 90 体积%、而且其开放孔孔

结构具有均匀横截面分布的多孔聚合物模制体。

本发明的方法优选用于制造孔隙率为40至85体积%的聚合物模制体。本发明的方法特别适合制造孔隙率为50至80体积%的聚合物模制体。因此，发泡温度优选设为比固化温度高10至20%的值。发泡温度尤其优选设置成能够获得孔隙率为60至75体积%的多孔聚合物模制体。此外，本发明的方法无需例如为了除去残余溶剂对所获模制体进行萃取（这种萃取通常是高成本的），因而本发明的方法就可以相对经济地制造多微孔聚合物模制体。

与本发明相关地，发现在绘制聚合物熔体或载有发泡剂的聚合物熔体的固化温度与聚合物熔体内发泡剂浓度的关系图时，可以区分出两个浓度区。在此，将富含或载有发泡剂的聚合物的固化温度界定为确保挤出装置在其第二区段和在口型中正确运行的最低温度。在该固化温度以下，熔体开始凝固并无法离开口型。可以通过挤出装置第二区段压力呈指数地升高发现口型开始堵塞。一旦发生堵塞，就无法通过增加压力、而只能通过相当程度地升高挤出装置第二部分的温度将其去除。固化温度取决于所用聚合物的类型及其摩尔质量或熔体流动指数，还取决于溶于熔体的发泡剂浓度。

随着发泡剂浓度升高，第一浓度区内的固化温度最初是单一性地而且基本呈直线地下降；在发泡剂浓度较高的第二浓度区，它成为恒值并与发泡剂浓度无关。这两个区域的最适合直线的交点代表了临界发泡剂浓度。据观察，对于低于该临界浓度的发泡剂浓度，制得的聚合物模制体具有不均匀的孔分布，其带有一些无孔区域和大孔或空穴，还具有令人不满的孔隙率。另一方面，在高于临界发泡剂浓度的浓度区，可以实现聚合物模制体的完全发泡。在本发明的上下文中，完全发泡被理解为聚合物模制体具有至少95体积%的孔隙率而且孔或泡分布均匀的发泡效果。均匀孔分布是指孔结构一致、不含大孔或空穴，而且最大孔径与平均孔径的相差系数最多为10。因此，临界发泡剂浓度相当于完全发泡所需的临界最低浓度。

现在发现，在本发明的方法中，发泡剂浓度，即被引入挤出装置第一

区段的发泡剂相对于含至少一种聚合物的熔体的浓度，必须设为至少等于完全发泡所需的临界最低浓度的值。这同样确保在聚合物模制体中获得本发明所需的开放孔比例。另一方面，将发泡剂浓度的值设置过高是不实际的。在明显太高的发泡剂浓度下，不能再在熔体中溶解所有的发泡剂。在这些情况下，略微大量的未溶解发泡剂会逸出口型；此外，熔体内大面积的未溶解发泡剂会导致大孔形成。因此，发泡剂浓度优选最多超出临界发泡剂浓度即完全发泡所需的最低浓度 5 重量%，尤其优选最多超出 3 重量%。

在本发明的方法中，首先在挤出装置的第一区段制造引入挤出装置的至少一种热塑性聚合物的熔体，并将该熔体在压力下通过挤出装置。优选在高于挤出装置第一区段压力的压力下，并宜在高于挤出装置第一区段的该至少一种聚合物的玻璃转化温度或熔融温度的温度下，将高挥发性发泡剂引入聚合物熔体。可以在例如注射阶段通过烧结的金属加入发泡剂以实现发泡剂在聚合物熔体中的良好分布。该发泡剂优选在高于 150 巴的压力下引入。在对聚合物熔体的剪切或捏和作用下，将引入的发泡剂载入聚合物熔体并使发泡剂混入该聚合物熔体。在挤出装置这一区段的温度应优选这样选择，使得直接在引入发泡剂后，在保持该至少一种聚合物熔体于纯净形态时温度的同时或在低于该温度的温度下，对载有发泡剂的聚合物熔体进行进一步处理。单独通过该方法，就可使部分发泡剂溶于聚合物熔体。

用于本发明方法中的高挥发性发泡剂应该至少在很大程度上对所用的至少一种聚合物是惰性的。该高挥发性发泡剂可以是低沸点液体或气体。也可以如 WO 99/38604 所述使用多种低沸点液体的混合物、多种气体的混合物，甚至例如低沸点液体和气体的混合物。可以使用的低沸点液体的例子是水、戊烷，甚至是低沸点醇。合适的气体包括乙烷、丙烷、丁烷、氮气和二氧化碳。优选使用二氧化碳。

本发明的方法对于不定形和半结晶热塑性聚合物是可用。合适的聚合物具体包括聚烯烃、聚酯、聚砜或聚醚砜之类的砜聚合物、聚酰胺和聚碳酸酯，还包括这些聚合物的改性物、掺合物、混合物和共聚物。在本发明

的方法中优选使用诸如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯和聚(4-甲基-1-戊烯)之类的聚烯烃,尤其优选使用聚丙烯。

通过与压力调节装置连接的例如齿轮泵或第二挤出机形式的传送系统,将载有发泡剂的聚合物熔体送入挤出装置的第二区段。该挤出装置的这一第二区段优选设计成又一混合阶段。在优选实施方案中,该第二区段是一个可以加热而且如果需要也可以冷却的管式挤出机头,其在特别优选的实施方案中还配有混合装置,例如静态混合器。在该挤出装置的第二区段,应当用发泡剂使聚合物熔体饱和,而且发泡剂应该尽可能完全溶于聚合物熔体。在第二区段中通过优选为静态混合器形式的混合装置将已载有发泡剂的聚合物熔体混合,这样是有益的。由此制得的泡沫聚合物模制体表现出高度均质性。在第二区段末端,可以在口型之前插入又一个压力调节装置,例如另一个熔体齿轮泵,从而可以灵活调节该挤出装置第二区段的压力。

将挤出生产线划分为第一区段和与第一区段分离的第二区段,可以使每一区段的温度和压力可以通过现有方法按需要调节,而且独立于另一区段的温度和压力。因此可以与第一区段相比降低第二区段的温度,即发泡温度,和/或与第一区段相比增加第二区段的压力。这是有益的,因为较低的温度和较高的压力可以将更高浓度的发泡剂引入熔体中,而不会在熔体中残留未溶解的发泡剂。在第二区段中降低载有发泡剂熔体的温度和/或升高挤出装置压力,可以在第一区段将比第一区段于通行条件下能够溶解的更多的发泡剂引入聚合物熔体中,因为超过的量随后在挤出装置第二区段的加工过程中可以溶解。由于发泡剂含量的增加,载有发泡剂的聚合物熔体的软化或熔融温度就会降低,或该熔体在特定温度下粘度就会降低,此时可以充分利用这一效果。因此可以相对于第一区段的温度而言降低挤出装置第二区段的处理温度或发泡温度,而不会增加粘度。然而,按照本发明的一个方面,第二区段内的发泡温度必须设为比该载有发泡剂的聚合物熔体的固化温度高10至30%,优选高10至20%的值。

挤出装置第二区段中的压力优选比第一区段高。按照本发明,第二区

段的压力必须至少为 90 巴，而且优选高于 120 巴，特别优选高于 200 巴。这同样可以使过程控制稳定。

通过挤出装置的第二区段后，载有发泡剂的聚合物熔体在与第二区段相连的口型中进行模制，而且在离开该口型时由于压力降低而发泡，从而产生泡沫结构。压力通常降至常压。如果口型温度能够独立于挤出装置第二区段的温度进行调节，这将是有益的。优选将该口型调整到独立于发泡温度并且高于发泡温度的口型温度。口型温度尤其优选最高可比发泡温度高出 20%。与发泡温度和口型温度相同的制造方法制得聚合物模制体相比，其孔隙率在向着孔隙率降低的方向受到影响。

泡沫结构和聚合物模制体可以制成各种形状，这取决于所用的口型。在优选实施方案中，通过本发明的方法制造实心纤维、中空纤维或平板状的泡沫聚合物模制体。中空纤维或平板状的泡沫聚合物模制体尤其优选的是中空纤维膜或平板膜。如果制造中空纤维或中空纤维膜，可将载有发泡剂的聚合物熔体挤过带有中心毛细管的中空纤维口型，这样，可使例如一种用作内腔填料的气体定量通过该毛细管的内孔，从而使制造的中空纤维的中空形成并稳定。

在本发明方法的另一优选实施方案中，在附加的处理步骤中将泡沫结构破碎，制得泡沫聚合物粒子形态的聚合物模制体。冷却的泡沫结构优选通过例如原盘刀、成粒机、叶片或高速切削刀被粒化，从而产生泡沫聚合物粒子形态的聚合物模制体。对于该破碎，优选通过例如冰水、液氮或干冰将之前稳定化的泡沫结构进一步冷却，以确保界面上的高开放孔比例。

本发明的方法因此极好地适用于制造用作例如添加剂母料或用于负载活性物质的多微孔聚合物粒子，这些聚合物粒子具有低的压缩系数和高载荷量。由于在本发明的方法中没有使用任何溶剂，本方法可以制造特别适用于药物用途的多微孔聚合物粒子。

本发明因此还涉及粒状泡沫多微孔聚合物模制体，即由至少一种热塑性聚合物制成的泡沫多微孔聚合物粒子，其开放孔孔结构均匀分布在粒子横截面上，孔隙率为 40 至 90 体积%，而且孔体积的可进入比例为至少 0.75，

形成开放孔结构的孔的平均大小为 1 至 100 微米。

该泡沫微孔聚合物粒子特别适用于负载添加剂或活性物质。

对于载荷能力很重要的孔体积的可进入比例或孔隙可进入性在此处理解为由多孔性产生的可以被添加剂或活性物质进入并因此能够负载添加剂或活性物质的孔体积的比例。因此，孔体积的可进入比例也可以衡量本发明的或通过本发明方法制得的聚合物模制体结构的开放孔比例。孔体积的可进入比例优选为至少 0.85。

对于本发明聚合物粒子的用途，从经济角度看，重要的是除了通常的孔隙可进入性以外，添加剂或活性物质可以在足够短的时间内被聚合物粒子吸收。本发明的聚合物粒子优选具有特征性的小于 90 分钟而且特别优选小于 45 分钟的装载时间。这些粒子因此可以在足够短的时间内承载添加剂或活性物质。在本发明中，特征装载时间被理解为该聚合物模制体吸收能装载 90% 可进入孔体积的必需的添加剂的量所需要的时间。为此，可使用现时测定的测试聚合物粒子的孔体积可进入比例。在本发明中，可用购自德国 **Organo Silicones Group of Witco Surfactants GmbH** 的 **Silcat XL70** 型硅烷测量孔隙可进入性和特征装载时间的添加剂。

孔隙率为 40 至 85 体积%的多微孔聚合物粒子是优选的，孔隙率为 50 至 80 体积%的是特别优选的。孔隙率为 60 至 75 体积%的多微孔聚合物粒子具有特别均衡的性能。还优选平均孔度为 5 至 50 微米的多微孔聚合物粒子。

本发明的聚合物粒子的结构或由本发明的方法制得的聚合物模制体的结构的特征在于，互相被薄壁分隔开的孔穴或蜂窝构成的三维网络，这些孔穴或蜂窝通过壁上的洞或穿孔或可渗透网状结构互相连接。这种连接孔穴或蜂窝的可渗透网状结构是本发明的聚合物模制体或聚合物粒子的特征，而其原因可能是薄壁结构在仍然具有塑性形变性的聚合物熔体发泡过程中的爆裂。

评定聚合物粒子是否适合负载活性物质或用作添加剂母料的一般标准主要是孔隙率和聚合物粒子的开放孔比例。聚合物粒子足够高的孔隙率是

用于上述用途的先决条件。同时，孔结构的开放孔比例必须很高，此处至关重要的因素不仅在于构成泡沫结构的孔之间存在连接，还在于这些连接对于载入聚合物粒子的添加剂或活性物质具有足够的可渗透性。粒子的高载荷量也是一个重要的评定标准。此外，对于加工过程的经济性而言，泡沫聚合物粒子能够在相当短的时间内装载添加剂或活性物质也是十分重要的。最后，从加载聚合物粒子的储存角度看，足够的稳定性，即尽可能小的压缩系数是一项重要的标准。本发明的或通过本发明的方法制得的聚合物粒子能够极好地满足这些要求。

在更优选的实施方案中，本发明的聚合物粒子具有 1 至 5 毫米的平均粒度。

如果外表面上的粒子孔穴可以进入，本发明的聚合物粒子就可以获得良好的载荷量。因此，如果本发明的聚合物粒子具有在整个外表面上平均为至少 25% 的表面孔隙率将是有益的。

由于它们均衡的结构，例如限定的 40 至 90 体积%的孔隙率和低于 10 微米、优选低于 50 微米的平均孔度，本发明的泡沫聚合物粒子具有高稳定性，即低压缩系数。因此，在使用中，本发明的载有添加剂或活性物质的聚合物粒子可以安全地存储，而不存在因粒子受压缩而从孔结构中释放添加剂或活性物质的危险。

用于制造本发明聚合物粒子的聚合物可以与制造本发明聚合物粒子的本发明方法中所用的相同。本发明聚合物粒子优选含有至少一种聚烯烃，特别优选为聚丙烯。

现在将借助下列图形和具体实施例详细解释本发明。

图 1: 用简图表示的适于实施本发明方法的设备的横截面。

图 2: 聚丙烯 Stamylan 11E10 和 Moplen VS6100K 的固化温度与 CO₂ 浓度的关系。

图 3: 对应于实施例 1 的由于发泡剂浓度太低而未充分发泡的聚合物模制体。

图 4: 对应于实施例 1 的具有完全发泡结构的聚合物模制体。

图 5: 对应于实施例 2 的孔隙率为 74 体积%的本发明聚合物模制体。

图 6: 对应于实施例 4 的孔隙率为 73 体积%的本发明聚合物模制体。

图 7: 对应于对比例 1 的完全发泡的聚合物模制体。

图 8: 对应于对比例 2 的孔隙率为 72 体积%的聚合物模制体。

图 1 是适于实施本发明方法的设备示意图。所示设备 10 主要包括具有长挤出机身的挤出机 11，其构成挤出装置的第一区段 150。已知的例如螺旋式传送器类的剪切/捏和/均化装置 16 以已知的方式安装在挤出机 11 上。该挤出机具有漏斗形进口 110，通常为粒状或粉状的至少一种聚合物 13 通过该进口被送入挤出机 11，然后作为熔体通过剪切/捏和/均化装置 16 传送到位于进口 110 相对一端的出口 111。该设备为此用途还含有一个驱动电机 19，而且如果需要还有齿轮机构 20，剪切/粘合/均化装置 16 通过齿轮机构 20 可旋转地与驱动电机 19 相连。

挤出机 11 的长圆柱机身周围安装着温度控制装置 18，它们可以是冷却装置或加热装置。在挤出机 11 的中部，通过计量系统和供料管 14 将用于发泡的发泡剂注入挤出机内部。连接有压力调节装置的例如熔体齿轮泵形式的传送系统 17 紧邻着出口 111，并因此构成该挤出装置第一区段的末端。

与传送系统 17 相邻的是挤出装置的第二区段 151，其在本实施方案中是以例如带有直角弯的管状挤出机头 22 的形式存在的。第二区段也配有温度控制装置 18，通过该装置可以适当调节挤出机头内的富含气体的聚合物熔体的温度。挤出机头 22 优选含有混合装置，该装置未表示在图中，静态混合装置非常适合此用途。从挤出的方向看，在挤出机头 22 的末端是口型 12，通过它模制载有发泡剂的聚合物熔体；离开该口型时，载有发泡剂的聚合物熔体发泡，从而产生多孔模制体。用箭头 21 表示模制体离开设备 10。

使用上述设备 10 如下实施本发明的方法。

优选粒状的该至少一种聚合物 13 通过漏斗形进口 110 被送入构成挤出装置第一区段 150 的挤出机 11 中，由此通过温度控制装置 18 首先将该至少一种聚合物熔融。通过由驱动电机 19 驱动的剪切/捏和/均化装置 16 将正在熔融和最终熔融的聚合物传送到挤出机的一个区域。该区域是将发泡剂通过计量系统和供料管 14 高压注入挤出机 11 内部的所在区域。调整发泡剂的量，使得聚合物熔体中发泡剂的浓度高于完全发泡的最低浓度。

剪切/捏和/均化装置 16 的旋转可防止发泡剂沉积在该至少一种聚合物的熔体表面。它还可以使发泡剂混入聚合物熔体，这样发泡剂至少部分溶于聚合物熔体。在挤出机 11 位于发泡剂进料口下游的部分，相对于初始熔体温度，可以通过温度控制装置 18 降低富含发泡剂的熔体温度，并保持其基本恒定直至出口 111，由此提高发泡剂在聚合物熔体中的溶度。

通过熔体齿轮泵 17 将载有发泡剂的聚合物熔体传送到挤出装置的第二区段 151。该第二区段在本发明中是以管状挤出机头 22 的形式存在。在该第二区段，通过装在此处的温度控制装置 18 将载有发泡剂的聚合物熔体的温度降至发泡温度。发泡温度取决于制得的多孔聚合物模制体的所需孔隙率，而且优选最高可比载有发泡剂的聚合物熔体的固化温度高 30%。如果需要，可以同时提高第二区段 151 中的压力，在各种情况下最低压力都是 90 巴。这些条件进一步提高了发泡剂在聚合物熔体中的溶度。

在口型 12 中模制载有发泡剂的聚合物熔体，而且其在离开口型 12 时由于压力降低而发泡成泡沫结构。然后以适当方式将该泡沫结构冷却，以制得本发明的具有开放孔结构而且孔隙率为 40 至 90 体积%的多孔聚合物模制体。

在下列实施例中，使用下列方法表征制得的多孔聚合物模制体。

粒度测定

借助有代表性的量的样品，使用测量目镜或合适的镜像分析法用显微镜测定平均粒度。

平均孔度的测定

借助破裂形态样品的数字化 SEM 显微照片测定平均孔度，这些照片是利用合适的镜像分析软件进行分析的。SEM 显微照片可以以微米为单位测量大约 50 至 100 个孔的孔径。然后将各个数值平均以计算平均孔径。

体积孔隙率的测定

通过测比重法测定体积孔隙率。称出 1 至 5 克干燥的试验材料，如果需要，可先用例如叶片将试验材料破碎，并同时冷却。为了防止试验材料在随后的测量过程中因多孔粒子密度低而漂浮，可以将试验材料引入在合适的罐中的比重瓶。使用一个带有温度计和侧毛细管的 100 毫升比重瓶。然后在该比重瓶中装入合适的不会弄湿试验材料的测量液；水（18 MΩm 的水）通常可用于此用途。使用与随后使用的测量液相同的测量液，预先测量该比重瓶的实际体积。在 20℃ 进行该测量。可以由试验材料的初始重量、构成该试验材料的聚合物的密度、所用测量液的密度和含与不含试验材料的比重瓶中测量液质量的差别来确定试验材料的孔隙率 ϵ 。

孔体积可进入比例或孔隙可进入性的测定

孔体积可进入比例或孔隙可进入性的测定要求知道试验材料的体积孔隙率。

称出约 10 至 30 克试验材料放入一个 500 毫升玻璃烧瓶。如果试验材料是由线状或膜状聚合物模制体构成的，首先将它们破碎成大小约为 1 至 5 毫米的粒子。必须小心谨慎以确保在破碎过程中获得开放的切面，这可以通过剃刀片、薄切片刀或制粒机之类的利器方便地实现，如果需要可以同时冷却。如果试验材料已经是粒状的，就可以直接使用。

利用一种添加剂通过测量载荷量来确定孔体积的可进入比例，所用添加剂是型号为 Silcat XL 70（购自 Witco Surfactants GmbH, Organo Silicones Group）的硅烷。通过试验材料的孔隙率或通过初始称重的试验材料的孔体积、由该初始重量测定的试验材料孔体积、聚合物密度 $\rho_{\text{聚合物}}$ 和孔隙率 ϵ 确定加入试验材料的硅烷量，即体积。在第一个步骤中，以预计可以完全被试验材料吸收的量计量加入硅烷。加入的硅烷体积相当于测得的样品孔体积的大约 60%。

添加完成后，将玻璃烧瓶与合适的混合装置（例如带有保持在 25℃ 的水浴的旋转式蒸发器）相连。继续混合直至试验材料从外面干燥并自由流动。用跑表测定从开始混合至添加剂被完全吸收的装载时间。

然后将玻璃烧瓶与混合装置分开，并再加入相当于 5% 孔体积的硅烷。然后再次进行混合，并记录样品完全吸收这些硅烷所需的时间。重复该步骤直至试验材料被添加剂饱和。每次计量加入的硅烷量相当于孔体积的 5%。饱和在此处是指下述状态：即使在 3 小时的总装载时间之后，硅烷膜仍然留在玻璃烧瓶壁上和/或观察到试验材料粒子的凝集。总装载时间在此是指用跑表测得的各个装载时间的总和。然后将饱和试验材料重新称重，将目前重量减去初始重量，由此测定试验材料吸收的硅烷总量。

然后可通过替换公式中的所用 Silcat XL-Pearl 70 硅烷的密度 $\rho_{\text{硅烷}}$ ($\rho_{\text{硅烷}} = 0.91$ 克/立方厘米) 来得到孔体积的可进入比例或孔隙可进入性 α ：

$$\alpha = \frac{V_{\text{硅烷}}}{V_{\text{孔体积}}} = \frac{\frac{m_{\text{硅烷}}}{\rho_{\text{硅烷}}}}{\frac{\epsilon}{100 - \epsilon} \times \left(\frac{m_{\text{试验}}}{\rho_{\text{聚合物}}} \right)}$$

其中

α = 孔隙可进入性或孔体积的可进入比例，

$V_{\text{硅烷}}$ = 至试验材料饱和时加入的硅烷体积，单位为立方厘米，

$V_{\text{孔体积}}$ = 称重的试验材料的孔体积，单位为立方厘米，

$m_{\text{硅烷}}$ = 至试验材料饱和时加入的硅烷质量，单位为克，

$m_{\text{试验}}$ = 试验材料的初始重量，单位为克，

$\rho_{\text{硅烷}}$ = 所用硅烷的密度，单位为克/立方厘米，

$\rho_{\text{聚合物}}$ = 构成试验材料的聚合物的密度，单位为克/立方厘米，

ϵ = 试验材料的孔隙率（百分比）

特征装载时间的测定

特征装载时间的测定假设已经知道试验材料的孔隙率 ϵ 和可进入孔体积。

为了测定特征装载时间，称出约 10 至 30 克的试验材料装入一个 500 毫升烧瓶。如上所述制备该样品。

特征装载时间的测量针对的是填满试验材料 90% 可进入孔体积所需的添加剂的量。同样使用硅烷 Silcat XL-Pearl 70 作为添加剂。可以由下列公式确定称重试验材料中加入的硅烷量 $m_{90\%}$ ：

$$m_{90\%}[g] = 0.9 \times \alpha \times \rho_{\text{硅烷}} \times \frac{\epsilon}{100 - \epsilon} \times \left(\frac{m_{\text{试验}}}{\rho_{\text{聚合物}}} \right)$$

加入硅烷后，将玻璃烧瓶与合适的混合装置（例如带有保持在 25℃ 的水浴的旋转式汽化器）相连。继续混合直至试验材料从外面干燥并自由流动。用跑表测量从开始混合至添加剂完全被吸收的时间，其代表了试验材料的特征装载时间。

表面孔隙率的测定

利用扫描电子显微照片（SEM）测定表面孔隙率。获得粒子表面大小为 0.8 毫米 × 0.6 毫米的典型区段放大约 100 倍的 SEM 显微照片，并分析这些照片。SEM 显微照片是数字化的，借助电脑测定显微照片上的暗区，它们对应于孔或泡并与孔壁产生的较浅区域形成鲜明对比。然后计算孔面积与总表面积的比率作为表面孔隙率。

压缩系数的测定

利用可购得的半自动测厚仪对实心纤维或中空纤维进行测量，该测厚仪适用于按照 DIN 53855 第一部分进行的测试，例如产自 Karl Frank GmbH 的型号为 16304 的装置。在该装置中，可以通过齿轮电动机将具有可变加载重量的活塞降至被测样品上或从其上升起。通过数字位移传感器

测量位移。

该测量使用一个面积为 10 平方厘米且直径为 35.68 毫米的活塞。将一直线段的试验材料固定在底座上，其固定方式使得活塞可以以其整个直径在长度 35.68 毫米的直线上径向压到试验材料的圆柱表面上。试验样品在室温下被施加各种压力，并在 10 秒的施压时间后测量每种情况下活塞下缘与底座之间的距离。按递升顺序施加例如 0.5、1.25、2.5、5.5、12.5、20、25 和 50 牛顿的接触力或加压力。

将测量距离的系数，也就是试验材料在压缩状态下的各个厚度与未压缩状态下的初始样品厚度的商，对于施加的力在半对数标度上绘图。加载 0.5 牛顿时测得的距离视作初始样品厚度。根据加载 10 牛顿时系数 Q ，确定测试材料的压缩系数百分比为 $(1 - Q) \cdot 100$ 。

实施例 1

为了测量完全发泡时的临界最低浓度，将聚丙烯 Stamyln 11E10（来自 DSM；在 230℃/21.6 牛顿下的熔体流动指数为 0.3 克/分钟）和 Moplen VS 6100K（来自 Montell；在 230℃/21.6 牛顿下的熔体流动指数为 25 克/分钟）送入图 1 所示的挤出装置中并在挤出机中熔融。将 Stamyln 11E10 的熔融温度设为 250℃，将 Moplen VS 6100K 的设为 185℃。以 0 至 13 重量%的浓度并在 160 至 210 巴的压力下，向熔融的聚丙烯熔体中注入作为发泡剂的超临界 CO₂。注入后，通过挤出机螺杆的捏和和剪切作用，使 CO₂ 混入聚合物熔体，并部分溶于该熔体。

各载有 CO₂ 的聚丙烯熔体被熔体齿轮泵传送到挤出装置的第二区段，该区段的形式是有角管状挤出机头，然后经由接在第二区段末端的带有圆形出口的喷嘴离开该挤出装置。在此过程该载有气体的聚合物熔体发泡，形成泡沫纤维。利用安装在挤出机头上的温度控制装置，在每一例中将载有气体的熔体温度逐步降至固化温度，即低于该温度时，载有 CO₂ 的聚丙烯熔体就开始凝固，而且熔体不再从喷嘴中挤出。

图 2 是两种受试聚丙烯的固化温度与单位为重量%的发泡剂浓度的函

数关系图，发泡剂浓度是指每一时间单位中计量加入挤出机中的 CO_2 量与在该时间单位中传送的聚合物溶液量的比（因此是与聚合物和发泡剂总量的比）。

对于这两种聚合物，在第一浓度范围内，随着 CO_2 浓度的升高，固化温度一开始与纯净聚合物的固化温度相比相对降低，然后，在第二浓度范围内，尽管 CO_2 浓度进一步升高，该温度保持恒定。对于 Stamylan11E10，每个区域中通过各点的回归线在大约 7.7 重量%处相交，而对于 Moplen VS 6100K，它们在大约 10.5 重量%处相交。与这些交点对应的 CO_2 浓度代表了 Stamylan 11310/ CO_2 和 Moplen WS 6100K/ CO_2 系统完全发泡所需的临界最低浓度。低于完全发泡所需的临界最低浓度的 CO_2 浓度不能获得完全发泡的结构（图 3）。只有在该临界最低浓度以上才能获得孔隙率高于 95 体积%和孔结构均匀的完全发泡（图 4）。

实施例 2

以实施例 1 中的方式在挤出装置中处理 Stamylan 11E10 型聚丙烯。在 250℃ 的温度将此聚合物熔融。将超临界 CO_2 作为发泡剂，以 7.7 重量%的浓度和 179 巴的压力注入到熔融的聚合物中。在通过第二区段后，通过一个直径为 0.8 mm 的喷嘴将载有 CO_2 的聚丙烯熔体挤出。将第二区段中的温度即发泡温度设为大约 188℃，这比 163℃ 的固化温度高出约 15%。第二区段中的压力高于 97 巴。

离开喷嘴时，挤出的熔体发泡成为具有多微孔、开放孔结构、直径为 2.25 mm 的多孔实心纤维。测定其孔隙率为 74 体积%。泡沫实心纤维的平均孔径大约为 34 微米（图 5a、b）。此实心纤维在 10 牛顿载荷下的压缩系数为 15%。

当此类产品被用作例如添加剂浓缩物时，在 10 牛顿载荷下为 25% 的最高压缩系数被认为足以确保充分的储存稳定性。

实施例 3

在冷却条件下，用成粒机将实施例 2 的多孔 Stamylan 11E10 实心纤维破碎，得到长度约为 2.25 mm、直径与该实心纤维的直径相当的圆柱形颗

粒。对于 74 体积%的总孔隙率，如此制得的多孔聚合物颗粒具有 0.87 的孔隙可进入性 α 和 35 分钟的特征装载时间。它们的表面孔隙率大约为 29 %。

实施例 4

以实施例 1 中的方式在挤出装置中处理 Moplen VS 6100K(来自 Montell)型聚丙烯。在 185℃ 的温度将此聚合物熔融。将超临界 CO₂ 作为发泡剂，以 10.5 重量%的浓度和 210 巴的压力注入到熔融的聚合物中。在通过第二区段后，通过一个直径为 0.8 mm 的喷嘴将载有 CO₂ 的聚丙烯熔体挤出。将第二区段中的温度设为大约 164℃。比 148℃ 的固化温度高 11 %。第二区段中的压力大约为 112 巴。

离开喷嘴时，挤出的熔体发泡成为具有多微孔、开放孔结构、直径为 1.15 mm 的多孔实心纤维。测定其孔隙率为 73 体积%。泡沫实心纤维的平均孔度约为 44 微米（图 6）。此实心纤维在 10 牛顿载荷下的压缩系数为 18 %。

实施例 5

在冷却条件下，用成粒机将实施例 4 的多孔 Moplen VS 6100K 实心纤维破碎，得到长度大约为 1.5 mm、直径与该实心纤维的直径相当的圆柱形颗粒。对于 73 体积%的总孔隙率，如此制得的多孔聚合物颗粒具有 0.85 的孔隙可进入性 α 和 20 分钟的特征装载时间。它们的表面孔隙率大约为 27 %。

对比例 1

类似于实施例 2，如在实施例 1 描述的那样，在挤出装置中处理 Stamylan 11E10 型聚丙烯。以约 8 重量%的浓度将超临界 CO₂ 注入熔融的聚合物中。但将第二区段中的温度设为大约 172℃。比 163℃ 的固化温度高 5.5 %。

如此获得的泡沫实心纤维的孔隙率为 96 体积%，这相当于完全发泡的孔隙率，并且处于本发明要求的范围之外（图 7）。因此，设为 172℃ 的发泡温度并不足够高。此完全发泡的实心纤维，以及由它制备的多孔聚丙烯

颗粒，在 10 牛顿的载荷下具有 39 % 的压缩系数，这明显过高。

对比例 2

仍类似于实施例 2，如在实施例 1 描述的那样，在挤出装置中处理 Stamylan 11E10 型聚丙烯。将超临界 CO₂ 作为发泡剂注入熔融的聚合物中，但浓度仅为 4.3 重量%。将第二区段中的温度设置到 179℃，其略高于在此浓度下测定的固化温度。

由此获得的泡沫实心纤维的孔隙率为 72 体积%，其在横截面中显示出具有大的非多孔区域的明显的孔结构非均匀性（图 8）。

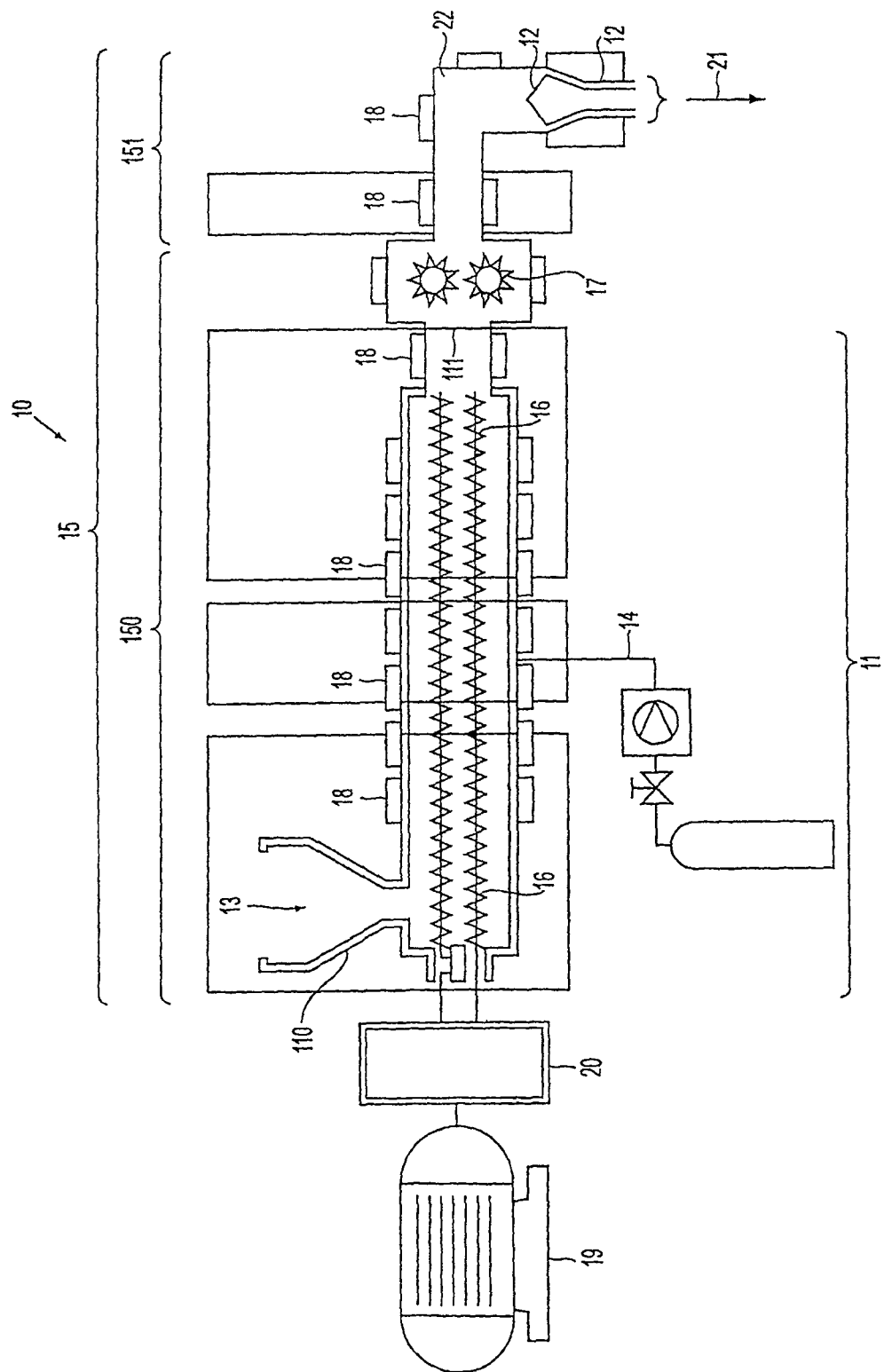


图1

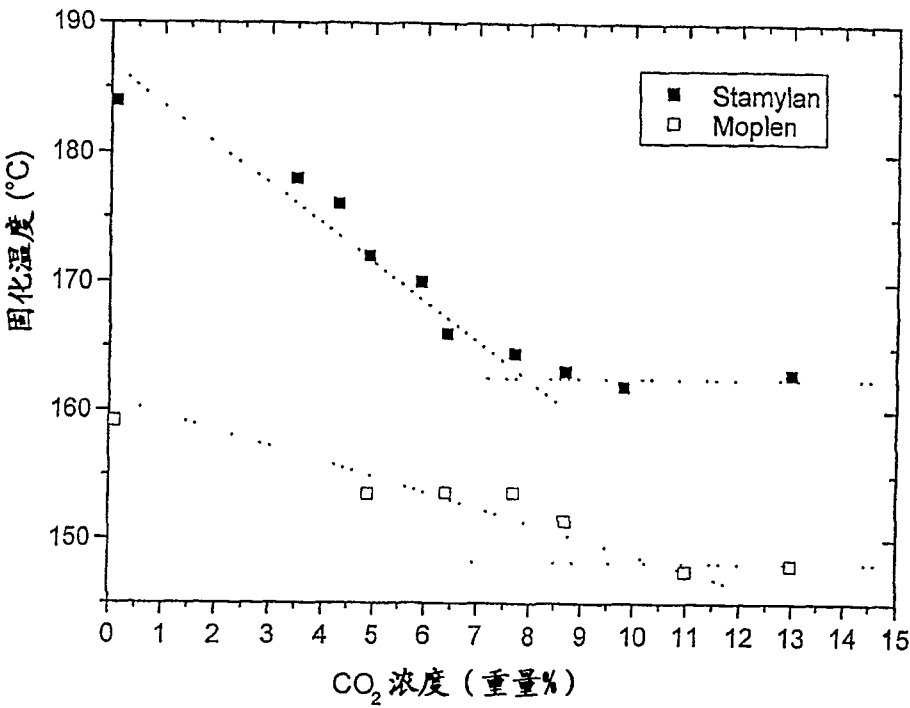


图2

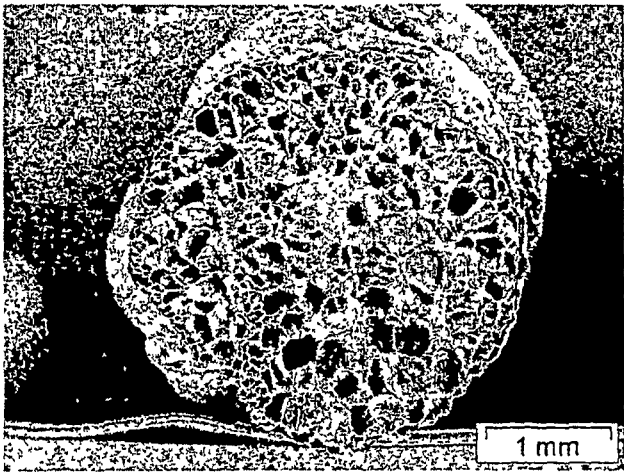


图3

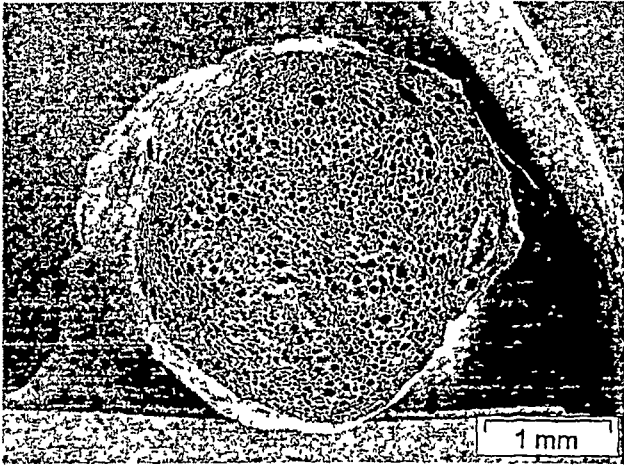
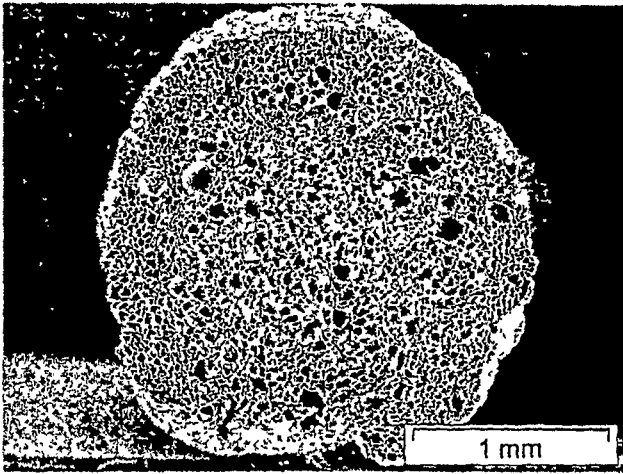
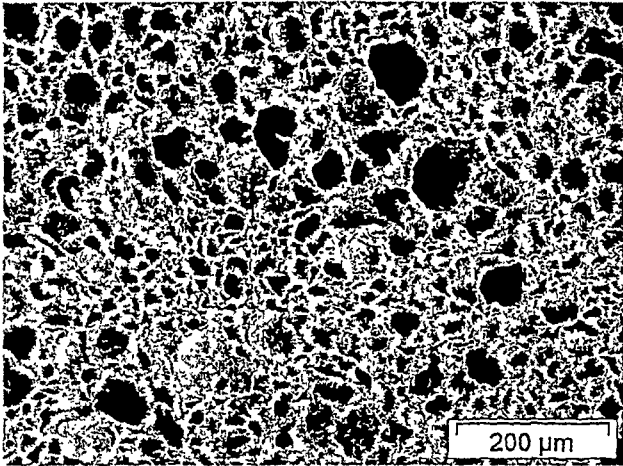


图4



a)



b)

图5

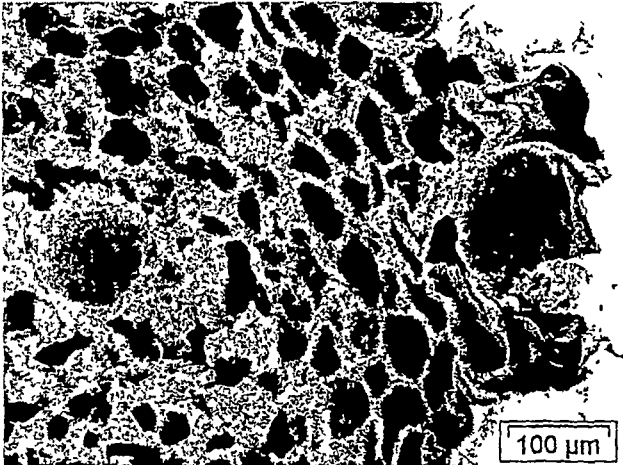


图6

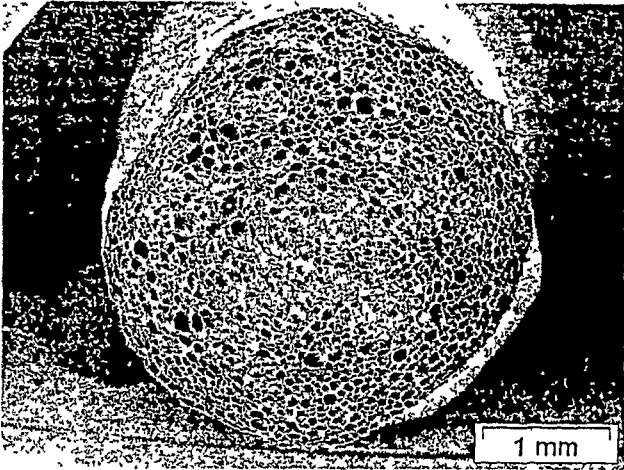


图7

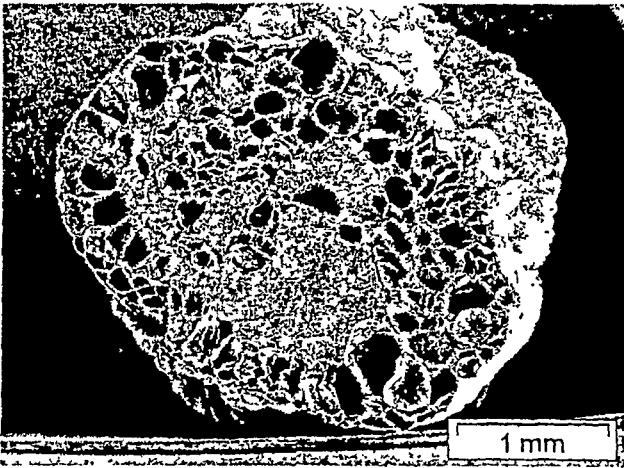


图8