



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103842417 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 09

(21) 申请号 201280047914. 2

代理人 吴亦华

(22) 申请日 2012. 09. 14

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08J 9/00(2006. 01)

61/541, 309 2011. 09. 30 US

B32B 5/32(2006. 01)

C08J 9/12(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 03. 28

(56) 对比文件

(86) PCT国际申请的申请数据

WO 2011112352 A1, 2011. 09. 15,

PCT/US2012/055263 2012. 09. 14

CN 101679658 A, 2010. 03. 24,

WO 2011066060 A1, 2011. 06. 03,

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/048761 EN 2013. 04. 04

审查员 程星光

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 S·科斯特 S·P·邦克 H·K·全

P·K·乔格

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

聚合纳米泡沫

(57) 摘要

聚合纳米泡沫具有含有至少一种无(甲基)丙烯酸类的含丙烯腈共聚物和至少一种(甲基)丙烯酸类聚合物的连续聚合物相,其中所述(甲基)丙烯酸类聚合物的浓度在全部连续聚合物相的5-90重量%范围内,同时甲基丙烯酸类共聚物的量是全部连续聚合物相的50重量%或更低;所述聚合泡沫具有至少50%的孔隙度、没有纳米尺寸的成核添加剂和以下至少一种:(A)数均孔尺寸为500纳米或更低;和(b)有效成核位点密度为至少 1×10^{14} 个位点/立方厘米预发泡材料。基于连续聚合物相总重量,所述共聚丙烯腈的总重量在3-28重量%的范围内。至少一种无(甲基)丙烯酸类的含丙烯腈共聚物具有比所有(甲基)丙烯酸类聚合物更高的玻璃化转变温度。

1. 包含连续聚合物相的聚合纳米泡沫, 所述连续聚合物相限定多个孔, 其中所述聚合泡沫特征在于:

a. 所述连续聚合物相包含至少一种无(甲基)丙烯酸类的含丙烯腈共聚物, 所述无(甲基)丙烯酸类的含丙烯腈共聚物选自苯乙烯-丙烯腈共聚物和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物;

b. 所述连续聚合物相包含至少一种(甲基)丙烯酸类聚合物, 所述(甲基)丙烯酸类聚合物选自聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸乙酯)、甲基丙烯酸甲酯和/或甲基丙烯酸乙酯与极性单体和/或非极性单体的共聚物, 其中所述(甲基)丙烯酸类聚合物的浓度在连续聚合物相总重量的 5-90 重量% 范围内, 而甲基丙烯酸类共聚物的量是连续聚合物相总重量的 50wt% 或更低;

c. 孔隙度为总泡沫体积的至少 50%;

d. 不存在纳米尺寸的成核添加剂; 和

e. 下列至少一种:

i. 所述孔具有 500 纳米或更小的数均孔尺寸; 和

ii. 有效成核位点密度为至少 1×10^{14} 位点 / 立方厘米预发泡材料;

其中所述共聚丙烯腈的总重量基于连续聚合物相总重量在 3 至 28 重量% 的范围内, 并且至少一种无(甲基)丙烯酸类的含丙烯腈共聚物具有比所有所述(甲基)丙烯酸类聚合物更高的玻璃化转变温度。

2. 权利要求 1 的聚合纳米泡沫, 其中所述连续聚合物相是单相聚合物混合物。

3. 权利要求 1 的聚合纳米泡沫, 其中所述连续聚合物相由至少一种含丙烯腈共聚物和至少一种无丙烯腈的(甲基)丙烯酸类聚合物组成。

4. 权利要求 1 的聚合纳米泡沫, 其中所述无(甲基)丙烯酸类的含丙烯腈共聚物是苯乙烯-丙烯腈共聚物。

5. 权利要求 1 的聚合纳米泡沫, 其中所述无(甲基)丙烯酸类的含丙烯腈共聚物选自苯乙烯-丙烯腈共聚物和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物, 并且所述(甲基)丙烯酸类聚合物选自甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯共聚物和甲基丙烯酸乙酯均聚物。

6. 权利要求 1 的聚合纳米泡沫, 其中所述多个孔具有 300 纳米或更小的数均孔尺寸。

7. 权利要求 1 的聚合纳米泡沫, 其中所述有效成核位点密度是至少 10^{15} 位点 / 立方厘米预发泡材料。

8. 权利要求 1 的聚合纳米泡沫, 其中所述孔的体积平均孔尺寸与数均孔尺寸的比率小于 2.5。

9. 制备权利要求 1 的聚合纳米泡沫的方法, 所述方法包括:

a. 将至少一种无(甲基)丙烯酸类的含丙烯腈共聚物和至少一种(甲基)丙烯酸类聚合物一起熔融共混, 形成连续聚合物相, 所述无(甲基)丙烯酸类的含丙烯腈共聚物选自苯乙烯-丙烯腈共聚物和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物, 所述(甲基)丙烯酸类聚合物选自聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸乙酯)、甲基丙烯酸甲酯和/或甲基丙烯酸乙酯与极性单体和/或非极性单体的共聚物;

b. 使所述连续聚合物相与基于总发泡剂重量包含至少 50 重量% 二氧化碳的发泡剂在至少 15 兆帕的压力下接触, 形成可发泡的聚合物混合物;

c. 以至少 10 兆帕 / 秒的速率将所述可发泡聚合物混合物上的压力降低至少 10 兆帕, 同时所述可发泡聚合物混合物的温度比具有最高玻璃化转变温度的无 (甲基) 丙烯酸类的含丙烯腈共聚物的所述玻璃化转变温度低至少 20 摄氏度, 以使所述可发泡聚合物混合物膨胀成权利要求 1 的聚合泡沫;

其中所述连续聚合物相中共聚丙烯腈的量基于连续聚合物相总重量在 3 至 28 重量% 的范围内, (甲基) 丙烯酸类聚合物的总和占所述连续聚合物相总重量的 10-90 重量%, 甲基丙烯酸类共聚物的量是所述连续聚合物相总重量的 50 重量% 或更低, 至少一种无 (甲基) 丙烯酸类的含丙烯腈共聚物具有比所有所述 (甲基) 丙烯酸类聚合物更高的玻璃化转变温度, 并且所述可发泡聚合物混合物没有纳米尺寸的成核添加剂。

10. 权利要求 9 的方法, 其中所述连续聚合物相是单相聚合物混合物。

11. 权利要求 9 的方法, 其中所述可发泡聚合物混合物含有相对于可发泡聚合物混合物总重量至少 10 重量% 的二氧化碳。

12. 权利要求 9 的方法, 其中步骤 (c) 中压力降低的速率在 100 兆帕 / 秒至三千兆帕 / 秒的范围内。

聚合纳米泡沫

[0001] 本发明在能源部(Department of Energy)签订的合同 DE-EE0003916 下由美国政府支持完成。美国政府在本发明中具有一定权利。

技术领域

[0002] 本发明涉及包含聚合物共混物的聚合纳米泡沫以及制备这种泡沫的方法。

背景技术

[0003] 提高能量效率是永远存在的目标。能量的一个大用途是通过加热和 / 或冷却产生和保持特别适宜温度的环境。控制区域温度的同时有效利用能量需要最小化温控区域与围绕所述区域的环境之间的热能输送。因此,绝热材料通常用于将温控区域与在不同温度下的其它区域隔绝。绝热材料是建筑结构和电器例如冰箱和冷冻机中常用的。

[0004] 聚合泡沫已经长久用作绝热材料。历史上,典型的绝热聚合泡沫包含许多尺寸为 100 微米或更大的孔并且在所述泡沫孔中需要存在低热导率的气体。在这些聚合泡沫很好地充当绝热材料时,有机会在不依靠低热导率气体的情况下改善聚合泡沫的绝热性质。聚合泡沫控制通过泡沫的热导率的一个特征是孔尺寸。如果气体分子在孔内自由移动并且与孔壁碰撞的话,所述气体分子在泡沫孔中的行为可以有助于通过聚合物泡沫的热导率。当泡沫的孔尺寸降低到低于一微米时,孔气体对通过聚合泡沫的热导率的贡献显著降低。例如,在泡沫孔尺寸从一微米降至 300 纳米(nm)后,孔气体引起的热导率几乎降低一半,并且在孔尺寸从一微米降至低于 100nm 后,降低几乎 2/3。因此,具有纳米孔隙结构(亦即,平均孔尺寸低于一微米;“纳米泡沫”)的聚合泡沫,尤其是平均孔尺寸为 300nm 或更小、并且最优选 100nm 或更小的聚合泡沫,是绝热所需要的。

[0005] 让绝热聚合泡沫具有高孔隙体积也是所期望的。通常,通过聚合泡沫结构的聚合物网络的热导率比通过孔气体的热导率高。因此,最大化泡沫中孔所产生的孔隙空间的量通常将导致通过所述泡沫的热导率降低。这对于具有纳米孔隙结构的聚合泡沫尤其是个挑战。表征孔隙体积的一种方式是通过“孔隙度”,它是孔隙体积与泡沫体积的比率。孔隙度值为 0.50 或更高对于绝热泡沫是所期望的。

[0006] 成本也是绝热的一种顾虑。与较高成本聚合物例如(甲基)丙烯酸类聚合物相比,使用成本较低的聚合物例如苯乙烯类聚合物制备聚合泡沫是所期望的。此外,通过避免包含纳米填料作为成核剂来降低成本和复杂性是所期望的。

发明内容

[0007] 本发明通过提供对前述要求和挑战同时提供解决方案的聚合泡沫,赋予了聚合纳米泡沫技术的进步。本发明提供了在含有苯乙烯类聚合物并且不需要纳米填料的聚合物泡沫中具有 0.50 或更高孔隙度的纳米泡沫。意外地,发现与(甲基)丙烯酸类聚合物一起包含一定量的含共聚丙烯腈的聚合物允许形成高度多孔的聚合纳米泡沫,由此产生了本发明。更加意外地,所述共聚丙烯腈的存在允许形成高度多孔的含有较少量(小于 50 重量%)

(甲基)丙烯酸类共聚物的聚合纳米泡沫。还意外的是,孔尺寸分布窄(体积平均直径与数均直径的比率低于 2.5)和孔密度大于 10^{14} 个孔 / 立方厘米的聚合纳米泡沫可以由包含丙烯腈共聚物和(甲基)丙烯酸类聚合物的可混溶混合物的单一聚合物相制造。

[0008] 在第一个方面,本发明是包含连续聚合物相的聚合纳米泡沫,所述连续聚合物相限定多个孔,其中所述聚合泡沫特征为:(a)所述连续聚合物相包含至少一种无(甲基)丙烯酸类的含丙烯腈共聚物;(b)所述连续聚合物相包含至少一种(甲基)丙烯酸类聚合物,其中所述(甲基)丙烯酸类聚合物的浓度在连续聚合物相总重量的 5-90 重量%范围内,而甲基丙烯酸类共聚物的量是连续聚合物相总量的 50wt% 或更低;(c)孔隙度为总泡沫体积的至少 50%;(d)不存在纳米尺寸的成核添加剂;和(e)下列至少一种:(i)所述孔具有 500 纳米或更小的数均孔尺寸;和(ii)有效成核位点密度为至少 1×10^{14} 位点 / 立方厘米预发泡材料;其中共聚丙烯腈的总重量基于连续聚合物相总重量在 3 至 28 重量%的范围内,并且至少一种无(甲基)丙烯酸类的含丙烯腈共聚物具有比所有(甲基)丙烯酸类聚合物更高的玻璃化转变温度。

[0009] 在第二个方面,本发明是制备所述第一个方面的聚合纳米泡沫的方法,所述方法包括:(a)将至少一种无(甲基)丙烯酸类的含丙烯腈共聚物和至少一种(甲基)丙烯酸类聚合物一起熔融共混,形成连续聚合物相;(b)使所述连续聚合物相与基于总发泡剂重量包含至少 50 重量%二氧化碳的发泡剂在至少 15 兆帕的压力下接触,形成可发泡的聚合物混合物;(c)以至少 10 兆帕 / 秒的速率将所述可发泡聚合物混合物上的压力降低至少 10 兆帕,同时所述可发泡聚合物混合物的温度比具有最高玻璃化转变温度的无(甲基)丙烯酸类的含丙烯腈共聚物的所述玻璃化转变温度低至少 20 摄氏度,以允许所述可发泡聚合物混合物膨胀成所述第一个方面的聚合泡沫;其中所述连续聚合物相中共聚丙烯腈的量基于连续聚合物相总重量在 3 至 28 重量%的范围内,所述(甲基)丙烯酸类聚合物的总和占所述连续聚合物相总重量的 5-90 重量%,甲基丙烯酸类共聚物的量是所述连续聚合物相总重量的 50 重量%或更低,至少一种无(甲基)丙烯酸类的含丙烯腈共聚物具有比所有(甲基)丙烯酸类聚合物更高的玻璃化转变温度,并且所述可发泡聚合物混合物没有纳米尺寸的成核添加剂。

[0010] 本发明的方法可用于制备本发明的聚合泡沫。本发明的聚合泡沫可用作绝热制品。

具体实施方式

[0011] 当试验方法编号没有指出日期时,所述试验方法指本文件的优先权日为止最近的试验方法。参考试验方法包含参考试验协会和试验方法编号二者。本文中采用以下试验方法缩写和标识符:ASTM 是指美国试验和材料协会(American Society for Testing and Materials);EN 是指欧洲标准(European Norm);DIN 是指德国标准协会(Deutsches Institute für Normung);和 ISO 是指国际标准组织(International Organization for Standards)。

[0012] “多个”是指两个或更多个。“和 / 或”是指“和,或者作为替代”。所有的范围包括端点在内,除非另外指出。

[0013] 除非另有说明,“聚合物”是指均聚物和共聚物二者。除非另有说明,“共聚物”包

括嵌段共聚物、接枝共聚物、交替共聚物和无规共聚物。

[0014] “(甲基)丙烯酸类”是指“甲基丙烯酸类”和“丙烯酸类”二者。因此,“(甲基)丙烯酸类”聚合物是选自甲基丙烯酸类聚合物和丙烯酸类聚合物的聚合物。“甲基丙烯酸类”聚合物含有聚合甲基丙烯酸类单体。“丙烯酸类”聚合物含有聚合丙烯酸类单体。“(甲基)丙烯酸类”聚合物可以是含有甲基丙烯酸类单体和丙烯酸类单体二者的共聚物,并且本身可以是甲基丙烯酸类聚合物和丙烯酸类聚合物二者。如果共聚物是“无(甲基)丙烯酸类的”,是指所述共聚物缺乏在其中共聚的甲基丙烯酸类和丙烯酸类单体单元二者。

[0015] 聚合泡沫包含在其中限定多个孔的连续聚合物相。所述连续聚合物相由所述聚合泡沫中的所有聚合物组成。所述连续聚合物相形成限定泡沫孔隙或孔的聚合泡沫的连续基质。所述连续聚合物相可具有非聚合物组分,例如混合在其中的填料或添加剂,使得连续聚合物相和非聚合物组分的组合构成所述泡沫的连续基质,但是所述非聚合物组分不被视为所述连续聚合物相的部分。然而,所述聚合泡沫没有纳米尺寸的成核添加剂。纳米尺寸的成核添加剂具有至少两个、优选三个正交维度小于 30 纳米。

[0016] 所述连续聚合物相包含至少一种无(甲基)丙烯酸类的含丙烯腈共聚物。合适的无(甲基)丙烯酸类的含丙烯腈共聚物的例子包括苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物。无(甲基)丙烯酸类的含丙烯腈共聚物理想地含有 4 重量%(wt%)或更多、优选 5wt% 或更多并且可以含有 8wt% 或更多、10wt% 或更多、甚至 15wt% 或更多的共聚丙烯腈(AN)单体。同时,所述无(甲基)丙烯酸类的含丙烯腈共聚物理想地含有 40wt% 或更低的共聚丙烯腈(AN)单体。

[0017] 所述连续聚合物相包含至少一种(甲基)丙烯酸类聚合物。所述(甲基)丙烯酸类聚合物可以是均聚物或共聚物。所述(甲基)丙烯酸类聚合物可含有丙烯腈或不含丙烯腈。例如,连续聚合物相可以是至少一种无(甲基)丙烯酸类的丙烯腈共聚物和至少一种含丙烯腈的(甲基)丙烯酸类聚合物的共混物。所述连续聚合物相可以是至少一种无(甲基)丙烯酸类的丙烯腈共聚物和至少一种不含丙烯腈的(甲基)丙烯酸类聚合物的共混物。所述连续聚合物相可以是至少一种无(甲基)丙烯酸类的丙烯腈共聚物和仅仅无丙烯腈的(甲基)丙烯酸类聚合物的共混物。

[0018] 合适的(甲基)丙烯酸类聚合物的例子包括聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA);聚(甲基丙烯酸乙酯);甲基丙烯酸甲酯和/或甲基丙烯酸乙酯与极性单体和/或非极性单体的共聚物。合适的极性单体包括选自丙烯酸甲酯类、丙烯酸乙酯类、丙烯酸丁酯类、甲基丙烯酸丁酯类、丙烯酸、乙酸乙烯酯、丙烯腈、乙烯基二氨基三嗪、环氧乙烷和丙烯酰胺中的一种或多种。合适的非极性单体包括选自苯乙烯、异戊二烯、丁二烯、含二甲基硅氧烷的单体和含氟单体中的一种或多种。

[0019] 基于连续聚合物相总重量,连续聚合物相中(甲基)丙烯酸类聚合物的浓度在 5 重量%(wt%)或更高、理想地 10wt% 或更高、优选 20wt% 或更高、更优选 30wt% 或更高并同时在 90wt% 或更低、优选 80wt% 或更低、更加优选 70wt% 或更低并可以是 60wt% 或更低和甚至 50wt% 或更低的范围内。另外,基于连续聚合物相总重量,所述连续聚合物相中的甲基丙烯酸类共聚物总量是 50wt% 或更低。

[0020] 在一种理想的实施方式中,所述无(甲基)丙烯酸类的含丙烯腈共聚物选自苯乙烯-丙烯腈共聚物和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物,并且所述(甲基)丙烯酸类聚合物

选自甲基丙烯酸甲酯 / 丙烯酸乙酯共聚物和甲基丙烯酸乙酯均聚物。

[0021] 基于连续聚合物相的总重量,所述连续聚合物相的聚合物中共聚丙烯腈单体的总量是 3wt% 或更多、优选 4wt% 或更多、还更优选 5wt% 或更多、更加优选 7wt% 或更多并同时是 28wt% 或更低、优选 25wt% 或更低、更加优选 20wt% 或更低并可以是 17wt% 或更低。当共聚丙烯腈单体的浓度基于连续聚合物相总重量是低于 3wt% 时,当使用所述聚合物共混物时,聚合物泡沫性质倾向于受损。含有超过 28wt% 共聚丙烯腈单体的共聚物在泡沫制造工艺中难以制造并且难以加工。

[0022] 通过以下的核磁共振(NMR)方法测定连续聚合物相或含丙烯腈共聚物中 AN 的量。将已知质量($W_{\text{样品}}$)的连续聚合物相或含丙烯腈聚合物(“样品”)和已知质量(W_{std})的吡嗪参比标准物溶解在氘化的氯仿溶剂中,制备 NMR 样品。收集 NMR 样品的定量 ^{13}C NMR 谱。所述谱将在 119ppm 处具有对应于 AN 的峰和在 145ppm 处具有对应于吡嗪参比标准物的峰。将 119ppm 峰下的面积积分以得到所述样品中 AN 组分的强度(I_{AN}),并将 145ppm 峰下的面积积分以得到参比标准物组分的强度(I_{std})。利用以下方程确定样品中 AN 的绝对质量(W_{AN}):

$$[0023] \quad W_{\text{AN}} = [W_{\text{std}}] \times \left[\frac{(I_{\text{std}})(M_{\text{AN}}^{\text{AN}})}{(0.25)(I_{\text{std}})(M_{\text{std}}^{\text{std}})} \right]$$

[0024] 其中 $M_{\text{AN}}^{\text{AN}}$ 是 AN 的分子量,和 $M_{\text{std}}^{\text{std}}$ 是吡嗪参比标准物的分子量。利用以下方程式确定样品中 AN 的 wt%:

[0025]

$$Wt\%AN = \left[\frac{W_{\text{AN}}}{W_{\text{样品}}} \right] \times 100\%$$

[0026] 至少一种无(甲基)丙烯酸类的含丙烯腈共聚物具有的玻璃化转变温度(T_g)等于或高于所述连续聚合物相中所有(甲基)丙烯酸类聚合物的 T_g ,以获得具有高成核密度($10^{14}/\text{cm}^3$ 或更高)和均一孔结构的聚合泡沫。本文中,提到聚合物的 T_g 是指聚合物在净态时的 T_g 。按照 ASTM E1356-03 的方法通过差示扫描量热术(DSC)测定聚合物的 T_g 。

[0027] 所述连续聚合物相理想地是单相聚合物混合物。单相聚合物混合物具有单一 T_g 并形成透明的聚合物膜。按照 ASTM E1356-03 的 DSC 方法确定连续聚合物相的 T_g 。如果所述连续聚合物相只包含可混溶的聚合物,则对于所述连续聚合物相所述试验方法将显示单一 T_g 。如果所述 DSC 曲线中明显有多个 T_g 值,则有两种或更多种不混溶的聚合物,并且所述连续聚合物相不是单相聚合物混合物。评价透明度是通过压缩模塑一(1)毫米厚的连续聚合物相膜,然后按照 ASTM 方法 D1003 评价透明度。根据 ASTM 方法 D1003 的透射率值大于 75% 表明所述膜是“透明的”。

[0028] 所述聚合泡沫的孔隙度为总泡沫体积的至少 50%。孔隙度可以表示为分率或百分率。通过首先鉴定所述泡沫中材料(亦即,所述连续聚合物相与任何非聚合添加剂相结合)的密度(ρ)和泡沫制品的密度(ρ_f),来确定所述泡沫的孔隙度。按照 ASTM 方法 D-1622-03 确定 ρ_f 。然后利用以下方程式确定所述泡沫的相对孔隙度(p):

$$[0029] \quad p = [1 - (\rho_f) / (\rho)]$$

[0030] 利用以下方程式从相对孔隙度确定作为总泡沫体积百分率的孔隙度:

[0031] $p\% = p \times 100\%$.

[0032] 所述聚合泡沫的特征还在于数均孔尺寸为 500 纳米或更小或者有效成核位点密度为至少 1×10^{14} 个位点 / 立方厘米预发泡材料。理想地,所述聚合泡沫兼具这两种特征。

[0033] 如下确定聚合泡沫的数均孔尺寸:(a)通过低温断裂聚合泡沫来制备所述泡沫的横截面;(b)通过扫描电子显微术(SEM)检查尺寸在两微米 $\times$ 两微米尺寸和十微米 $\times$ 十微米尺寸之间的代表性横截面部分;(c)测量所述横截面部分中 50-200 个随机孔的孔尺寸;和(d)利用下式确定所有测量尺寸的平均值并利用该平均值作为所述聚合泡沫的数均孔尺寸(D_n):

$$[0034] \quad D_n = \sum_{i=1}^N D_i / N$$

[0035] 其中 N 是测量的孔数量并且 D_i 是 i 号孔的尺寸。圆孔的孔尺寸等于所述孔的直径。非圆孔的孔尺寸等于延伸过在 SEM 图像中可见的所述孔的平的横截面的面心的最长和最短弦的平均值。

[0036] 孔尺寸的特征还可以在于利用以下方程式确定的体积平均孔尺寸(D_v):

[0037]

$$D_v = \left[\sum_{i=1}^N D_i^4 \right] / \left[\sum_{i=1}^N D_i^3 \right]$$

[0038] D_v 与 D_n 的比率作为孔尺寸分布宽度的指标也是有价值的。

[0039] 理想地,所述聚合泡沫的数均孔尺寸是 500 纳米或更低,优选 300 纳米或更低,更优选 250 纳米或更低,更加优选 200 纳米或更低,并且还更优选 100 纳米或更低。另外,所述聚合泡沫的体积平均孔尺寸与数均孔尺寸的比率小于 2.5,优选 2.0 或更低,更加优选 1.7 或更低,并最优选 1.5 或更低。

[0040] 聚合泡沫的有效成核位点密度等于在最终的泡沫中发展成为独一孔的成核位点数量。为了清楚起见,独立成核但是融合成单个孔的孔相当于单个有效成核位点。成核、但是在形成最终的泡沫之前塌陷并消失的孔不算作有效成核位点。所述热塑性聚合泡沫制品的优选实施方式的有效成核位点密度为 1×10^{14} 或更高,优选 1×10^{15} 或更高,更优选 1×10^{16} 或更高,并可以是 1×10^{17} 或更高。通常,为了达到大于 50% 的孔隙度百分率,所述有效成核位点密度小于约 1×10^{19} 。

[0041] 从聚合泡沫制品的孔隙度(p)、以纳米计的数均孔尺寸(D_n)、聚合泡沫制品的密度(ρ_f)和泡沫制品中非孔隙材料的密度(ρ_p),后两者以克 / 立方厘米(g/cm^3)计,来确定聚合泡沫制品的有效成核位点密度(N_0)。从利用下式计算所述平均孔体积(V_{fl})开始:

[0042]

$$V_{fl} = \frac{\pi(D_n)^3 / 6}{10^{21}}$$

[0043] 利用下式确定每立方厘米泡沫的孔平均数(N_c):

[0044]

$$N_c = \frac{p}{V_{fl}} = \left[10^{21} \frac{1 - (\rho_f / \rho_p)}{\pi(D_n)^3 / 6} \right]$$

[0045] 利用下式确定有效成核密度(N_0):

$$[0046] \quad N_0 = \frac{N_c}{1-p} = \left[10^{21} \frac{(\rho_p / \rho_f) - 1}{\pi (Dn)^3 / 6} \right]$$

[0047] 所述聚合泡沫可在连续聚合物相中含有添加剂(聚合或非聚合的)。合适的添加剂包括红外衰减剂(例如,炭黑、石墨、金属片、二氧化钛或其它金属氧化物);粘土例如天然吸收剂粘土(例如,高岭石和蒙脱土)和合成粘土;填料(例如,滑石和硅酸镁);阻燃剂(例如,溴化阻燃剂例如六溴环十二烷和溴化聚合物,磷阻燃剂例如磷酸三苯酯,和可以包含增效剂例如二异丙苯和聚异丙苯的阻燃剂包);润滑剂(例如,硬脂酸钙和硬脂酸钡);除酸剂(例如,氧化镁和焦磷酸四钠),颜料和发泡剂稳定剂(例如,非增塑性聚氧化烯聚合物和共聚物,包括聚乙二醇(PEG)、PEG 醚、聚氧化乙烯接枝的聚苯乙烯/马来酸酐(PS/MAH)无规共聚物,和乙二醇接枝的聚氨酯无规共聚物;非增塑性聚二甲硅氧烷(PDMS)和非增塑性官能化 PDMS,包括羟基和胺官能化的 PDMS;和 PS/MAH 无规共聚物。发泡剂稳定剂当以适合用于本发明的浓度分散在聚合物组合物中时,如果它没有明显降低聚合物组合物的玻璃化转变温度(T_g),则其是“非增塑性”的。

[0048] 本发明的方法是制备本发明的聚合泡沫的方法。所述方法可以是分批法、半连续方法(例如,将可发泡聚合物组合物挤压到它膨胀为泡沫的模具中的挤塑生产线)或产生连续长度的聚合泡沫的连续挤塑泡沫方法。

[0049] 将至少一种无(甲基)丙烯酸类的含丙烯腈共聚物和至少一种(甲基)丙烯酸类聚合物一起熔融共混,形成连续聚合物相。所述无(甲基)丙烯酸类的含丙烯腈共聚物、(甲基)丙烯酸类聚合物和连续聚合物相如前面对于聚合泡沫的描述。所述连续聚合物相理想地是单相聚合物混合物。所述聚合物一起熔融共混可以用任何已知的工艺进行。例如,所述熔融共混可以发生在作为连续挤塑泡沫方法的一部分的挤塑机中。

[0050] 使所述连续聚合物相与发泡剂接触以形成可发泡聚合物混合物。所述发泡剂包含液体或超临界状态的二氧化碳。基于发泡剂总重量,所述发泡剂理想地是 50 重量%(wt%)或更多且 100wt% 或更低的二氧化碳。其他的发泡剂(如果存在的话)可以选自通常用于制备聚合泡沫的任何发泡剂。合适的其他发泡剂包括下列的任何一种或超过一种的组合:无机气体例如氩气、氮气和空气;有机发泡剂例如水、具有一至九个碳的脂族烃和环烃包括甲烷、乙烷、正丙烷、异丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷、环丁烷和环戊烷;具有一至五个碳的完全和部分卤化的烷烃和烯烃,优选是不含氯的(例如二氟甲烷(HFC-32)、全氟甲烷、氟代乙烷(HFC-161)、1,1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、五氟乙烷(HFC-125)、全氟乙烷、2,2-二氟丙烷(HFC-272fb)、1,1,1-三氟丙烷(HFC-263fb)、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)、1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)、和 1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc));具有一至五个碳的脂族醇例如甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇;含羰基的化合物例如丙酮、2-丁酮和乙醛;含醚化合物例如二甲醚、二乙醚、甲基乙基醚;羧酸酯化合物例如甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯;羧酸和化学发泡剂例如偶氮二甲酰胺、偶氮二异丁腈、苯磺酰肼、4,4-氧苯磺酰氨基脲、对甲苯磺酰氨基脲、偶氮二羧酸钡、N,N'-二甲基-N,N'-二亚硝基对苯二甲酰胺、三肼基三嗪和碳酸氢钠。

[0051] 相对于连续聚合物相重量,发泡剂浓度优选是 18wt% 或更高,更优选 20wt% 或更高,并更加优选 24wt% 或更高,同时理想地 60wt% 或更低,通常 55wt% 或更低,并可以是

50wt% 或更低。

[0052] 所述连续聚合物相与发泡剂在至少 15 兆帕(MPa)的压力下接触,以形成可发泡聚合物混合物。当与发泡剂接触时,所述连续聚合物相可以是熔融形态或固态。值得注意的是,所述连续聚合物相是指所述聚合物在所述最终泡沫中形成连续聚合物相,并且不一定暗示所述连续聚合物相在整个过程当中都是单一、连续的材料。例如,当使发泡剂与连续聚合物相接触形成可发泡聚合物组合物时,所述连续聚合物相可以是单片或多片的。

[0053] 理想地,所述连续聚合物相是熔融的并且当与发泡剂接触时发生混合,从而促进发泡剂迅速分散到所述连续聚合物相中。理想地,在形成所述可发泡聚合物混合物中,全部发泡剂都吸入连续聚合物相中。

[0054] 所述连续聚合物相可以是固态的,在分批式泡沫工艺中通常就是这样。例如,可以将单片或多片所述连续聚合物相放入容器中,然后密封所述容器并用发泡剂加压到足够的压力,以引起发泡剂吸入连续聚合物相中从而形成可发泡聚合物混合物。所述发泡剂通常将塑化所述连续聚合物相,并且当所述容器上的压力突然释放时,将所述塑化的连续聚合物相膨胀成聚合泡沫。

[0055] 基于可发泡聚合物混合物总重量,所述可发泡聚合物混合物中二氧化碳的浓度通常是 10wt% 或更高,优选 20wt% 或更高,并更优选 25wt% 或更高,而同时理想地 50wt% 或更低,优选 45wt% 或更低并最优选 40wt% 或更低。

[0056] 将所述可发泡聚合物混合物上的压力以至少 10MPa/ 秒的速率降低至少 10MPa,同时所述可发泡聚合物混合物的温度比所述可发泡聚合物混合物中具有最高T_g的无(甲基)丙烯酸类的含丙烯腈共聚物的 T_g 低至少 20 摄氏度(°C)。压力降低后,使所述可发泡聚合物混合物膨胀成为本发明的聚合纳米泡沫。所述可发泡聚合物混合物上压力降低的迅速程度可影响有效成核位点密度。为了获得最佳的有效成核位点密度,压力降低应该以至少 10MPa/ 秒(MPa/s) 或更高的速率发生,优选 50MPa/s 或更高,更优选 100MPa/s 或更高,更加优选 200MPa/s 或更高并最优选 500MPa/s 或更高。同时,所述压力降低速率通常是 100 千兆帕斯卡 / 秒(GPa/s) 或更低,优选 15GPa/s 或更低,更通常 10GPa/s 或更低,并更加通常 3GPa/s 或更低。

[0057] 实施例

[0058] 以下实施例用来说明本发明的实施方式。通过在 Haake 掺和器中在 180°C 下和以 60 转 / 分钟的混合速度分批混合十分钟,制备各实施例的连续聚合物相组合物。将所述连续聚合物相组合物压缩模塑成厚度 1.5 毫米的板片。将所述板片切成宽度四毫米和长度 20 毫米的片以用于发泡工艺。

[0059] 利用配备减压阀并连接到加压二氧化碳源的高压不锈钢容器,通过分批发泡工艺制备聚合泡沫制品。所述容器的内体积是 30 毫升。将足够片数的所述连续聚合物相插入所述容器中,以填充所述容器内体积的 0.1% 至 5%。用二氧化碳加压所述容器至吸收(soak)压力并调节到吸收温度,并使所述容器在吸收压力和吸收温度下保持一定的吸收时间,如下表所述:

[0060]

实施例	吸收时间(小时)	吸收温度(°C)	吸收压力(MPa)

1-7	10	33	30
8	11.25	30	33
9-20	10	30	33

[0061] 吸收时间完成之后,利用减压阀突然释放容器中的压力,从而允许所述容器以至少 300MPa/s 的速率达到大气压(大约 0.1MPa)。在容器内部,可发泡聚合物组合物膨胀成聚合泡沫。所生成的泡沫立即浸在 60℃水浴中三分钟。所生成的泡沫如前面所述进行表征。实施例中使用的聚合物如下:

[0062]

缩写	聚合物	特征
ABS 9030	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物	相对于共聚物总重量具有 24.4wt% AN 和 19wt%橡胶相的共聚物; Tg = 112.6℃
Optix™ 41 (Optix 是 Plaskolite, Inc. 的商标)	甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯的共聚物	12wt%丙烯酸乙酯(基于聚合物总重量); Tg = 90.7℃; MFR= 26 dg/10min)。可从 Plaskolite, Inc. 商购。
Optix™ 68	甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯的共聚物	5.6 wt%丙烯酸乙酯(基于聚合物总重量); Tg = 105.7℃; MFR= 8 dg/10min。可从 Plaskolite, Inc. 商购。
Optix™ 75	甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯的共聚物	0.4 wt%丙烯酸乙酯(基于聚合物总重量); Tg = 117.8℃; MFR=3.2 dg/10 分钟。可从 Plaskolite, Inc. 商购。

[0063]

PEMA-350k	聚甲基丙烯酸乙酯均聚物	Mw = 350 kg/mol; Tg = 76.6°C.
PS	聚苯乙烯均聚物	Mw= 168,000 g/mol; Tg 为 100°C. (例如 PS 168, 得自 The Dow Chemical Company)
SAN-8	苯乙烯-丙烯腈共聚物	7.8 wt% AN Mw = 142 kg/mol; Mw/Mn = 2.25; Tg= 105.4°C.
SAN-12	苯乙烯-丙烯腈共聚物	12 wt% AN Mw = 124 kg/mol; Mw/Mn = 2.2; Tg= 104.7°C.
SAN-28	苯乙烯-丙烯腈共聚物	28wt% AN Mw = 86.8 kg/mol; Mw/Mn = 1.87; Tg=104.7°C
SAN-32	苯乙烯-丙烯腈共聚物	32.2wt% AN Mw = 96.4 kg/mol, Mw/Mn = 2.11; Tg=107.6°C
SAN-40	苯乙烯-丙烯腈共聚物	40wt% AN Mw=85 kg/mol Tg=112.9°C
SAN-900	苯乙烯-丙烯腈共聚物	15.6wt% AN Mw = 115 kg/mol, Mw/Mn = 2.25; Tg=106.1°C
SAN-901	苯乙烯-丙烯腈共聚物	15.2wt% AN Mw = 146 kg/mol Mw/Mn = 2.13; Tg=105.4°C
VM100	甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯的共聚物.	8.9 wt% 丙烯酸乙酯。 MFR = 10 dg/min; Tg = 95.3 °C; 由 Arkema 供应。

[0064] (Mw= 重均分子量 ;Mn= 数均分子量 ;Tg= 玻璃化转变温度 ;和 MFR= 熔体流动速率 (根据 ASTM D1238 在 3.8 千克 /230°C 下测试))

[0065] 实施例 1-8 : 苯乙烯 - 丙烯腈 (SAN) 和聚甲基丙烯酸乙酯 (PEMA)

[0066] 实施例 1-8 说明了其中所述连续聚合物相是苯乙烯丙烯腈共聚物和甲基丙烯酸均聚物的组合的泡沫。表 1 提供了连续聚合物相和所生成的泡沫的特征 :

[0067] 表 1

[0068]

实施 例	连续聚合物相				泡沫特征				
	聚合物 1 (wt%)	聚合物 2 (wt%)	Wt% AN	Tg ¹ (°C)	泡沫 密度 (g/cm ³)	孔隙度 (%)	有效成核 位点密度 (cm ⁻³)	Dn (nm)	Dv/Dn
1	SAN-28 (30)	PEMA-350 k (70)	8.4	86	0.21	81	1.1x10 ¹⁴	423	1.13
2	SAN-28 (40)	PEMA-350 k (60)	11.2	90	0.24	78	2.2x10 ¹⁴	317	1.26
3	SAN-8 (50)	PEMA-350 k (50)	4	90	0.32	70	1.0x10 ¹⁵	165	1.23
4	SAN-901 (50)	PEMA-350 k (50)	8	94	0.45	59	3.1x10 ¹⁵	96	1.27
5	SAN-900 (50)	PEMA-350 k (50)	8	94	0.43	61	3.4x10 ¹⁵	95	1.38
6	SAN 32 (50)	PEMA-350 k (50)	16	77/107	0.29	74	1.3x10 ¹⁴	357	1.41
7	SAN-28 (50)	PEMA -350k (50)	14	93	0.27	75	4.3x10 ¹⁴	321	1.44
8	SAN-8 (60)	PEMA-350 k (40)	4.8	96	0.35	68	2.9x10 ¹⁵	113	1.20

[0069] ¹有单一 Tg 的连续聚合物相对应于均匀的共混物并且显示只有一个 Tg。当共混物不均匀时,显示并报告两个 Tg 值。

[0070] 实施例 9-20:苯乙烯-丙烯腈(SAN)或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)和甲基丙烯酸类共聚物

[0071] 实施例 9-20 说明了其中连续聚合物相是 SAN 或 ABS 共聚物与甲基丙烯酸类共聚物的组合的泡沫。表 2 提供了连续聚合物相和所生成的泡沫的特征:

[0072] 表 2

[0073]

实施 例	连续聚合物相				泡沫特征				
	聚合物 1 (wt%)	聚合物 2 (wt%)	Wt% AN	Tg ¹ (°C)	泡沫密 度 (g/cm ³)	孔隙度 (%)	有效成核 位点密度 (cm ⁻³)	Dn (nm)	Dv/Dn
9	SAN-28 (50)	Optix 68 (50)	14	104	0.42	62	4.0x10 ¹⁵	92	1.16
10	SAN-28 (50)	VM100 (50)	14	98	0.45	60	2.5x10 ¹⁵	130	1.21
11	SAN-28 (50)	Optix 41 (50)	14	101	0.21	82	6.9x10 ¹⁴	233	1.43
12	SAN-8 (50)	VM100 (50)	4	102	0.45	60	3.9x10 ¹⁵	90	1.19
13	SAN-12 (50)	VM100 (50)	6	102	0.46	58	4.8x10 ¹⁵	82	1.17
14	SAN-900 (50)	VM100 (50)	8	102	0.34	69	4.0x10 ¹⁵	103	1.18
15	SAN-28 (60)	VM100 (40)	16.8	102	0.44	61	3.1x10 ¹⁵	99	1.16
16	SAN-28 (70)	VM100 (30)	19.6	103	0.38	66	4.9x10 ¹⁵	91	1.18
17	SAN-28 (80)	VM100 (20)	22.4	106	0.44	60	4.5x10 ¹⁵	86	1.26
18	SAN-28 (90)	VM100 (10)	25.2	106	0.32	71	5.0x10 ¹⁴	210	1.49
19	ABS 9030 (50)	VM100 (50)	12.2	97 / 111	0.28	78	3.0x10 ¹⁴	285	1.49
20	SAN-40 (70)	VM100	28	110	0.54	52	2.1x10 ¹⁴	214	3.73

[0074] ¹具有单一 Tg 的连续聚合物相对应于均匀的共混物并且显示只有一个 Tg。当共混物不均匀时,显示并报告两个 Tg 值。

[0075] 比较例 A - Tg 高于 AN 共聚物的甲基丙烯酸类共聚物

[0076] 对于比较例 (CE)A 而言,除了利用表 3 中指出的聚合物共混物之外,按照与实施例 1-20 同样的方式制备泡沫。比较例 A 的聚合物共混物包含 Tg 高于所述无 (甲基) 丙烯酸酯的含 AN 聚合物的甲基丙烯酸酯共聚物。CE A 具有许多大孔。

[0077] 表 3

[0078]

实施 例	连续聚合物相				泡沫特征				
	聚合物 1 (wt%)	聚合物 2 (wt%)	Wt % AN	Tg (°C)	泡沫密 度 (g/cm ³)	孔隙度 (%)	有效成核位点 密度 (cm ⁻³)	Dn (nm)	Dv/Dn
CE A	SAN-28 (50)	Optix 75 (50)	14	112	0.30	73	3.7x10 ¹⁴ (仅 基于小孔)	240 + 大孔 (>3 微 米)	7.67

[0079] 比较例 B-C - 需要 AN 但是少于 28wt%

[0080] 制备比较例 B-D, 除了使用表 4 中指出的聚合物共混物之外, 按照与实施例 1-20 同样的方式制备泡沫。这些聚合物共混物不含任何丙烯腈, 并且说明, 没有丙烯腈, 泡沫最后是大孔或低孔隙率。

[0081] 表 4

[0082]

实施 例	连续聚合物相				泡沫特征				
	聚合物 1 (wt%)	聚合物 2 (wt%)	Wt% AN	Tg ¹ (°C)	泡沫密 度 (g/cm ³)	孔隙度 (%)	有效成核 位点密度 (cm ⁻³)	Dn (nm)	Dv/Dn
CE B	PS (50)	PEMA- 350k (50)	0	77/98	0.41	62.5	7.5 x 10 ¹¹	1620	8.43
CE C	PS (70)	PEMA- 350k (30)	0	77/105	31	31	约 10 ¹²	约 500	约 4.3

[0083] ¹具有单一 Tg 的连续聚合物相对应于均匀的共混物并且显示只有一个 Tg。当共混物不均匀时, 显示并报告两个 Tg 值。

[0084] 比较例 D - 需要 (甲基) 丙烯酸类聚合物

[0085] 除了使用表 5 中指出的聚合物之外, 按照与实施例 1-12 同样的方式制备比较例 D。所述聚合物不含任何 (甲基) 丙烯酸类聚合物, 只有 SAN。结果, 所生成的泡沫具有很大的孔尺寸和低的有效成核位点密度。

[0086] 表 5

[0087]

实施例	连续聚合物相				泡沫特征				
	聚合物 1 (wt%)	聚合物 2 (wt%)	Wt% AN	Tg (°C)	泡沫密 度 (g/cm ³)	孔隙度 (%)	有效成核 位点密度 (cm ⁻³)	Dn (nm)	Dv/Dn
CE E	SAN-28 (100)	--	28	104	0.33	70	1x10 ¹²	1589	2.60