



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94191264.7

[51]Int.Cl⁶

C08J 9/00

[43]公开日 1996年3月6日

[22]申请日 94.1.21

[30]优先权

[32]93.1.22 [33]US[31]08 / 008,276

[32]93.11.8 [33]US[31]08 / 148,440

[86]国际申请 PCT / US94 / 00495 94.1.21

[87]国际公布 WO94 / 17130 英 94.8.4

[85]进入国家阶段日期 95.8.23

[71]申请人 陶氏化学公司

地址 美国密执安

[72]发明人 D·M·赫斯特朗德

D·A·托马利亚

[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

代理人 任宗华

C08G 73 / 02 C08G 73 / 04

权利要求书 3 页 说明书 21 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 小孔泡沫体和掺混物及其制备方法

[57]摘要

用能够形成疏水性外壳的疏水基团封端改性的致密型星形聚合物或树状聚合物作为分子成核剂。这种改性的致密型星形聚合物或树状聚合物对于制造小孔泡沫体特别有效。

权 利 要 求 书

1. 一种制备小孔泡沫体的方法, 包括使用改性的致密型星形聚合物作为成核剂, 该聚合物有一个由一种单体成分构成的高度支化的内核和一个由能形成疏水性外壳的不同的单体成分构成的外部结构, 其粒径为约 5—1000nm, 所述的方法还包括一种基质聚合物和使用物理成泡剂形成泡沫体。

2. 权利要求 1 的方法, 其中改性的致密型星形聚合物的高度支化的内部结构由胺结尾的聚酰氨基胺树状聚合物、羟基结尾的聚醚树状聚合物或胺结尾的聚亚乙基亚胺树状聚合物构成。

3. 权利要求 1 的方法, 其中改性的致密型星形聚合物由 4—40 个碳原子的疏水基团构成。

4. 权利要求 3 的方法, 其中的疏水基团有 4—24 个碳原子。

5. 权利要求 3 的方法, 其中的疏水基团包括有 4—40 个碳原子的直链烷基, 它必要时可被以下基团独立取代: 羟基、 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、苯基或有 1—5 个 C_1-C_5 烷基或 C_1-C_5 烷氧基取代基的苯基、苯氧基或有 C_1-C_5 烷基或 C_1-C_5 烷氧基取代基的苯氧基。

6. 权利要求 1 的方法, 其中改性的致密型星形聚合物由作为它的高度支化内部结构的胺结尾的聚酰氨基胺树状聚合物衍生得到。

7. 权利要求 1 的方法, 其中改性的致密型星形聚合物由作为

它的高度支化内部结构的羟基结尾的聚醚树状聚合物衍生得到。

8. 权利要求 1 的方法,其中改性的致密型星形聚合物由作为它的高度支化内部结构的胺结尾的聚亚乙基亚胺树状聚合物衍生得到。

9. 权利要求 1 的方法,其中改性的致密型星形聚合物由作为它的高度支化内部结构的胺结尾的聚亚丙基亚胺树状聚合物衍生得到。

10. 权利要求 6 的方法,其中改性的致密型星形聚合物是用 4,4-二苯基丁-1-烯氧化物改性的第 7 代胺结尾的聚酰氨基胺树状聚合物。

11. 权利要求 6 的方法,其中改性的致密型星形聚合物是用 4,4-二苯基丁-1-烯氧化物改性的第 10 代胺结尾的聚酰氨基胺树状聚合物。

12. 权利要求 6 的方法,其中改性的致密型星形聚合物是用 11,11-二苯基十一碳-1-烯氧化物改性的第 7 代胺结尾的聚酰氨基胺树状聚合物。

13. 权利要求 6 的方法,其中改性的致密型星形聚合物是用 11,11-二苯基十一碳-1-烯氧化物改性的第 10 代胺结尾的聚酰氨基胺树状聚合物。

14. 权利要求 1 的方法,其中的泡沫体是用缩水甘油基苯基醚改性的第 10 代聚酰氨基胺致密型星形聚合物作为改性致密型星形聚合物的聚苯乙烯泡沫体。

15. 权利要求 1 的方法,其中的泡沫体是用 11,11-二苯基十一碳-1-烯氧化物改性的第 10 代聚酰氨基胺致密型星形聚合物

作为改性致密型星形聚合物的聚苯乙烯泡沫体。

16. 权利要求 1 的方法,其中的泡沫体是用 4,4-二苯基丁-1-烯氧化物改性的第 10 代聚酰氨基胺致密型星形聚合物作为改性致密型星形聚合物的聚苯乙烯泡沫体。

17. 一种含有改性致密型星形聚合物和基质聚合物的小孔泡沫体。

18. 权利要求 17 的泡沫体,其中的改性致密型星形聚合物是改性的聚酰氨基胺致密型星形聚合物,基质聚合物是聚苯乙烯。

19. 权利要求 17 的泡沫体,其中改性的致密型星形聚合物是改性的聚酰氨基胺致密型星形聚合物,基质聚合物是苯乙烯/辛烯共聚物。

20. 权利要求 19 的泡沫体,其中改性的聚酰氨基胺致密型星形聚合物是第 10 代。

21. 包括改性的致密型星形聚合物和基质聚合物的一种聚合物掺混物。

22. 权利要求 21 的聚合物掺混物,其中的基质聚合物是热塑性聚合物。

23. 权利要求 21 的聚合物掺混物,其中的改性致密型星形聚合物是改性的聚酰氨基胺致密型星形聚合物。

24. 权利要求 21 的聚合物掺混物,其中的聚合物基质是聚甲基丙烯酸甲酯或聚苯乙烯。

25. 权利要求 21 的聚合物掺混物,其中的改性致密型星形聚合物是改性的聚亚丙基亚胺致密型星形聚合物。

说明书

小孔泡沫体和掺混物及其制备方法

本发明是在美国政府资助下根据加州大学与 *Dow* 化学公司之间的子合同 9 751405 做出的。加州大学持有号码为 W-7405-ENG-48 的总合同，它是由美国能源部与加州大学签订的。美国政府在本发明中有一定的权利。

本发明涉及小孔泡沫体和掺混物及其制备方法。更具体地说，本发明涉及使用改性的致密型星形聚合物作为制造小孔泡沫体的成核剂。

为了利用发泡剂制备泡沫体，成核剂是必不可少的，它的作用是诱发气泡大得足以继续生长，而不是破裂和重新溶解。对于大孔泡沫体，例如孔径大于 $100\mu\text{m}$ 的那些泡沫体，常常加入重量百分数很少的较大的不溶性无机物颗粒（例如滑石粉）来引发所需数目的气泡。

但是，要制备小孔泡沫体（即，孔径小于 $100\mu\text{m}$ 的泡沫体），必须增加成核剂颗粒的数目以便增加气孔数，从而得到指定的最终密度的产品。使用常规的成核剂在形成小孔泡沫体方面不理想，其原因有二：1) 为了引入必要数目的粒子，成核剂料的重量百分数变大；和 2) 粒子的体积经常太大，充满了气泡的很大部分。常规成核剂中存在的这些因素会造成以下两方面的问题：1) 材料的加工，例

如成核剂的掺混不匀和对设备的磨蚀作用,2)泡沫体产品的性质,例如密度增加或绝缘效率减小。

曾利用向基质聚合物中引入硬脂酸锌来形成较小的成核剂。由这种盐形成的胶束状的聚集体起成核剂的作用,但是这种成核剂的粒度大小可以相当宽,结果造成不均匀成核。

也可以通过在高压下均相成核(即无外加核)来形成小孔泡沫体。但是,此种方法取决于加压的聚合物基质内的无规涨落,这会难以控制,而且容易被意外的非均相成核剂(即,偶然的污染物)所压倒。因此,克服上述缺点的新的可靠方法将是很有用的。

近年来,已研制出一些被称作致密型星形聚合物或树状聚合物或 *STARBURST* (*Dendritech* 公司的商标)的聚合物(以后统称“树状聚合物”)。树状聚合物显示出具有大体上径向对称的规则树状支化型分子构筑特征。这些大体上径向对称的分子被称作具有“星芒拓扑结构”。树状聚合物是以能围绕引发剂核心形成同心枝形层的方式制得的。“星芒”拓扑结构是通过重复单元(常为有机基团)以围绕引发剂核心的同心枝形层的方式有序组合而建立的;这是通过许多大分子以几何上渐进的方式引入多重性和自复制性来完成的。所形成的高度功能化的分子因其支化(树形)结构及低聚物本质而被称作“树状聚合物”。因此,术语“致密型星形低聚物”和“致密型星形树状聚合物”都包括在术语“致密型星形聚合物”和“树状聚合物”之中。具有大小及形状可控的微区的拓扑聚合物是通过活性端基共价桥连的致密星形树状聚合物,被称作“致密型桥连树状聚合物”或“枝形的桥连树状聚合物”。术语“致密型星形桥连树形聚合物”也包括在术语“致密型星形聚合物”之中。术语“枝形的桥连

树状聚合物”也包括在术语“树状聚合物”之内。另外,术语“致密型星形聚合物”和“树形聚合物”可以互换地使用。

先前已提到这些致密型星形聚合物是可被溶剂溶解的径向对称的致密型星形聚合物,其中该致密型星形聚合物有从核心发射出的至少一个核心分支,该分支有至少一个端基,条件是(1)端基与核心分支之比为2或更大,(2)每单位体积聚合物内的端基密度至少为有类似的核心、单体部分、分子量及核心分支数目的常规的扩张型星形聚合物的1.5倍,这种常规的扩张型星形聚合物的每个分支只有一个端基,和(3)这种致密型星形聚合物的分子体积不超过用成比例的 *Corey-Pauling* 分子模型进行的量纲研究确定的常规扩张型星形聚合物分子体积的约60—80%,并具有规则的树形分支(例如见,美国专利 4,507,466、4,558,120、4,568,737、4,587,329 和 4,694,064 及欧洲专利申请 0271180 中关于致密型星形聚合物的介绍)。已经发现,可以对这些致密星形聚合物的大小、形状及性质进行分子剪裁以满足特定的最终用途(例如见欧洲专利申请 0271180)。但是,没有一处提到或建议使用这种致密型的星形树状聚合物作制造小孔泡沫体的成核剂。

现已发现,改性成具有疏水性表面的致密型星形聚合物(以后称为“疏水性致密型星形聚合物”)可以有足够的相容性分散在聚合物基质中,同时仍有足够的差异性在起泡过程中起有效的成核剂的作用。本发明涉及一种制备小孔泡沫体的方法,包括使用改性的致密型星形聚合物作为成核剂,该聚合物有一种单体成分构成的高度支化的内核和能形成疏水外壳的不同的单体成分构成的外部结构,其粒径约为5到1000纳米(nm)(50到10000 \AA),该方

法还包括一种基质聚合物和使用物理发泡剂形成泡沫体。本发明还包括由疏水性致密型星形聚合物和基质聚合物组成的聚合物掺混物。

使用单个的疏水性致密型星形聚合物作为成核剂克服了与常规成核剂有关的很多问题。合成步骤使得疏水性致密型星形聚合物能制备成比惯用的研磨、固体沉淀或溶液内胶束聚结等得到的均匀得多。因此，可以设计和构造出一种成核剂，它在物理发泡剂常用的给定的阈值起泡压力下或更高的压力下有效。

本发明使用的“小孔泡沫体”一词是指平均孔内径尺寸小于 $100\mu\text{m}$ 的泡沫体(“孔大小”)。这种泡沫体特别适合作为高绝缘效率的轻质建筑材料。

构成本发明疏水性致密型星形聚合物的高度支化内部结构的致密型星形聚合物是已知化合物，可以根据例如美国专利 4,568,737、4,587,329 和欧洲专利申请 0 271 180、世界专利 93/14147 中所述的步骤制备。优选在本发明中作为内部结构使用的致密型星形聚合物是胺结尾或羟基结尾的致密型星形树状聚合物，例如胺结尾的聚酰氨基胺树状聚合物(“PAMAM”)、羟基结尾的聚醚树状聚合物、胺结尾的聚亚乙基亚胺树状聚合物(“PEI”)和聚亚丙基亚胺树状聚合物(“PPI”)。

本发明的改性的致密型星形聚合物的外部结构使外壳具有疏水性本质，它由疏水基团组成。术语“疏水性基团”是指不亲合、排斥或不能吸附或吸收水的基团〔“*Dictionary of Scientific and Technical Terms*”, Ed. Sybil P. Parker, 第四版(1989)〕。疏水性致密型星形聚合物表面上的疏水基团必须与用来制造泡沫体的基质

聚合物相互溶解、混溶或相容,而疏水性致密型星形聚合物的内部与基质聚合物的相互溶解、混溶或相容性必须差很多。优选的疏水性基团是有 4—40 个碳原子的烃基,最好是从 4—24 个碳原子的烃基。这些疏水基团还可以含有氧、氮或硫原子,例如环氧基、羟基、酯基或醚基。但是,所有的取代基必须空间上彼此相容。

术语“空间上相容”是用来表示取代基不受空间阻碍的影响,如同该术语在“*The Condensed Chemical Dictionary*”(7th edition, Reinhold Publishing co., N. Y, 第 893 页(1966))中的如下定义:“空间阻碍:分子结构的一种特征,分子内原子的空间排列使得它与另一分子的指定反应受阻或速度减慢。”空间上相容可以如 D. J. Cram 和 G. Hammond 在 *Organic Chemistry*(2nd ed. McGraw-Hill Book Company, N. Y. P. 215, 1964)中所讨论的,进一步定义成反应化合物的取代基的物理尺寸不需要限制在不足以发挥其正常行为的空间之内。

这类烃基包括有 4 到 40 个碳原子的直链烷基,它们必要时可被以下基团独立地取代:羟基、 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基、苯基或有 1—5 个 C_1-C_5 烷基或 C_1-C_5 烷氧基取代基的苯基、苯氧基或有 C_1-C_5 烷基或 C_1-C_5 烷氧基取代基的苯氧基。这类烃基的实例有己基、十八烷基、乙基己基、甲基癸基、茴香基十二烷基、3-苯氧基-2-羟基-1-丙基、(4-甲基)苯氧基-2-羟基-1-丙基、(4-甲氧基)苯氧基-2-羟基-1-丙基,远螯聚合物(如 Eric Goethels 编著的 *Telechelic Polymers: Synthesis and Applications*, CRC Press 1989 中所述,它们是末端有单个官能基的聚合物)、由环氧部分开环形成的 2-羟基烷基部分和由 2-羟基烷基部分的羟

基烷基化形成的烷氧基。

本发明的疏水性致密型星形聚合物是用疏水性尾链或与制造泡沫体所用的基质聚合物在化学上相似或相容的尾链将含有高度支化内部结构的致密型星形聚合物封端制得。这种封端反应可以用适合所存在的活性基团的任何常规方式进行。在 *Jerry March* 的 *Advanced Organic Chemistry* (第三版, *John Wiley & Sons, N. Y.* (1985)) 和美国专利 4,558,120 第 12 栏中可以查到这些反应的一些实例。

例如,这可以通过作为内部结构的胺结尾或羟基结尾的致密型星形树状聚合物与合适的烷基氯或烷基溴或合适的 α, β -环氧化物反应来完成。与卤化物或环氧化物的反应最好是通过胺结尾或羟基结尾的底物与对于每个可利用的末端胺或羟基至少一当量的卤化物或环氧化物在碱性或中性条件下于惰性溶剂中接触来进行。反应可以在约 20 到约 150°C 的范围内进行。优选的烷基卤化物是伯烷基氯和溴,它们在有利于双分子亲核取代反应的条件下用伯烷基尾链将胺和醚封端。优选的环氧化物是由端烯炔环氧化衍生得到的,它在碱性或中性条件下开环,用 β 位上有羟基取代基的伯烷基尾链将胺和醚基本上封端。最优选的封端物质包括异辛基溴、十六烷基溴、十二烷基溴、缩水甘油基苯基醚、缩水甘油基异丙基醚、缩水甘油基叔丁基醚、缩水甘油基 1-萘基醚、缩水甘油基 4-甲氧基苯基醚、缩水甘油基 2-甲基苯基醚、1,2-环氧基癸烷、1,2-环氧基十八烷、4,4-二苯基-1-丁烯氧化物和 11,11-二苯基-1-十一烯氧化物。

通过改变外部结构的成分,可以对致密型星形聚合物的整体

溶解度作重大调整，以符合制备泡沫体的特殊的基质聚合物的要求。为生成均匀的泡沫体，疏水性致密型星形聚合物或树状聚合物成核剂的分散体是必不可少的。疏水性致密型星形聚合物特别适合作为制备泡沫体的成核剂，这是因为它们具有特有的尺寸和选定的不相容的内核。

为了有效地在制备小孔泡沫体中起成核剂作用，疏水性致密型星形树状聚合物的粒子直径应为 5 到 1000nm，优选 5 到 300nm。对于疏水性聚酰氨基胺致密型星形树状聚合物，代数约为 5 以上，优选 5 代到 10 代。通过选择内核部分的单体成分、它的重复次数和外层部分的单体成分，可以将本发明的疏水性致密型星形树状聚合物有效地设计成具有几乎任何的尺寸范围。例如，用缩水甘油基苯基醚封端的第 10 代聚酰氨基胺致密型星形聚合物的有效粒径约为 10nm，它能够在 2000 磅/平方英寸的发泡剂下作为成核剂使用。

虽然不想作理论探讨，但是据信本发明得到的优越结果是因为致密型星形聚合物具有疏水性表面和不相容的内部表面。当引入发泡剂时，内部的水被发泡剂顶替。采用在制造泡沫体时常用的压力 and 高温。但是，温度必须低于致密型星形聚合物的降解温度。

为引发气泡生长所必需的成核剂的尺寸可以用工艺上已知的方法计算。下面的讨论是对这些方法的总结。球形气泡内的压力等于气泡内的发泡剂和被气泡半径分开的基质材料之间的表面张力的 2 倍。如果发泡剂的势能超过此压力，则更多的发泡剂将进入气泡，气泡将长大。如果该势能低于此压力，则发泡剂将被赶出气泡，气泡将收缩。对于本发明而言，成核分子的大小由这些考虑决

定。例如,以 2000 磅/平方英寸的氮作为发泡剂的聚苯乙烯基质,可以算出约 5nm 的半径是所需的成核剂尺寸。一种疏水的 10 代 STARBURST™ PAMAM 树状聚合物的半径超过 5.5nm,因此大得足以能作为成核剂。同样改性的第 7 代致密型星形树状聚合物的粒子在 4nm 以下,在相同条件下不能有效地作为成核剂。这一原则已由疏水性树状聚合物在聚苯乙烯中的掺混物的制备和在这些条件下制备泡沫体得到证实。由第 7 代掺混物得到的泡沫体在孔的大小和数目方面与不加成核剂的对照样没有差别。另一方面,第 10 代掺混物形成的泡沫体具有数目较多和尺寸较小的气孔。

用常规的物理发泡剂制备泡沫体。这类发泡剂是诸如氮、二氧化碳等气体或氦等惰性气体。利用这些发泡剂的挥发或蒸发制备泡沫体。

本发明不受实施例中所述的压力、发泡剂或成核剂尺寸的限制。使用能产生较高压力的设备会使更小的成核剂有效。较大的成核剂则可以使用较低的压力和在较低压力下汽化的发泡剂。基质聚合物中固有的不均匀区造成了适用于本发明的成核剂尺寸的低限。当这些不均匀区在尺寸和数目上超过成核剂时,它们将支配成核过程,所加入的成核剂将只起很小的作用。预期成核剂直径小于约 5nm 时将发生这一情况。不存在有效成核剂尺寸的上限;但是,在尺寸大时分散性可能变得不太有效,此时空间作用可能会干扰所要求的相行为。因此,选择 1000nm 作为粒子的上限。

“基质聚合物”是指与疏水性致密性星形聚合物表面上的疏水基团相互溶解、混溶或相容的聚合物。适合用在本发明中的基质聚合物的实例是热塑性聚合物,例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚丙

烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚异丁烯。

在一个典型的方法中，将成核的疏水性致密型星形聚合物分散在基质聚合物中。这最好是通过将成核剂溶于单体中随后聚合成基质来完成。或者是，可以将成核剂用机械搅拌的方法加到预先形成的基质聚合物中。然后用发泡剂对掺混物加压并令其膨胀。在一种生产环境中，加压常在挤压机中于熔体上进行；加压的熔体在从挤压机中流出时膨胀。但在实验室中，更方便的作法是在室温下对模制的板材加压，随后加热使板膨胀。加热可能性的上限由致密型星形聚合物的降解温度决定。

选择为实现疏水性致密型星形聚合物的均匀分散所必需的疏水性基团，是本领域技术人员所了解的。对于给定的基质聚合物，疏水基团的这种选择可以理解成与嵌段共聚物掺混物相似。

高分子量物质的掺混物在热力学方面没有足够大的混合熵来稳定溶液，除非聚合物各组分的表面能很接近。一种聚合物在另一聚合物内的分散体的稳定性受两组分的微区之间的界面能支配。因此，两个均聚物的掺混物倾向于分离成两个不同的相以便减小界面面积和体系的总能量。

工艺上已知如果组分之一是由溶解度参数很不相同的链段构成的嵌段共聚物，则能够制得稳定的掺混物。例如参见 *Research Staff of Polymer Mechanics Laboratory at the Department of Polymer Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University* 编著的 *Domain Structure and Properties of Block and Graft Copolymers and Polymer Blends*, Kyoto University 1979 年出版。在这种情形，共聚物链段之间有相当大的界面能，当这些链段被

掺混物的另一组分(最好是一种其它组分)分开时,此能量减小。适当地选择均聚物与共聚物的成分,使此内能大于两种聚合物之间的界面能,结果掺混物比两个分离的相更稳定。

虽然不希望作理论探讨,但是据信在本发明使用的掺混物中存在着类似情形。关于致密型星形聚合物的实验和理论研究表明,分子的很多端基折回到分子的内部以便有效地充满空间。这暗示当物质未掺混时改性基团与分子的内部基团有相当强的相互作用。当该物质处在本发明的掺混物中时,这种高能量相互作用得到减轻。使掺混物稳定性最优的最佳成分选择是使致密型星形聚合物内的内核与端基之间差别最大,而基质聚合物与致密型星形聚合物之间的界面能最小。于是,在与聚苯乙烯的掺混物中,芳族衍生物在改性方面优于脂族烃衍生物。

界面能的减小预期会减小各微相之间的界面积。这可以通过将所有共聚物端基置于大分子粒子表面上的一个球壳或球壳的一部分中来实现。因此,利用彼此间不紧密连接的基团可以达到受控的微相分离。当端基的多重性足以形成连续的球壳时,这层壳在大分子内部与它分散于其中的基质聚合物之间起势垒的作用。

虽然不想作理论探讨,但是据信本发明在选择疏水基团方面的有利结果是掺混物中各组分之间界面能的能量上有利的平衡的结果。造成的这种有利的平衡在外部基团与高度支化的内部结构之间的体积比(V/V)约为1:10到10:1、优选1:5到5:1、最好是约1:1时得到最佳的示例说明。

以下的制备实施例是对适合用来实施本发明的疏水性致密型星形聚合物的说明,它们只是用来示例解释本发明。

实施例 1

第 10 代聚酰氨基胺致密型星形聚合物的缩水甘油基苯基醚衍生物

将 0.65g 自氨、丙烯酸甲酯和乙二胺衍生得到的第 10 代致密型星形聚合物(形成 PAMAM)与 0.77g 缩水甘油基苯基醚的混合物在 150ml 乙醇中回流搅拌 2 天。将混合物冷却到 0°C 之后,过滤分离出白色泡沫状产物(1.0g),其特征为:

^{13}C NMR (CDCl_3), TMS 作为内标

ppm 173.2, 159.3, 129.5, 121.2, 114.2, 64-72 (br), 48-60 (br), 32-40 (br).

实施例 2

第 7 代聚酰氨基胺致密型星形聚合物的 4,4-二苯基丁-1-烯氧化物衍生物

A: 4,4-二苯基丁-1-烯氧化物

在 0°C 下向 150ml 四氢呋喃(THF)中的 29 克二苯酮里加入 88ml 的 2M 烯丙基氯化镁。16 小时后,由薄层色谱(TLC)检测出起始物完全消耗。向反应混合物中加入 1ml 甲醇使过量的格利雅试剂骤然停止作用。减压蒸出 THF,残余物与稀盐酸水溶液和氯仿一起摇动。分离出各层,水相用氯仿萃取。合并的有机层用硫酸钠干燥,减压浓缩,得到 37g 1,1-二苯基-3-丁烯-1-醇,其特征为

^{13}C NMR (CDCl_3), TMS 作为内标

ppm 146.6, 133.5, 128.1, 126.0, 125.6, 120.1, 79.6, 46.7;

^1H NMR (CDCl_3)

ppm 7.0-7.5 (10H, m), 5.3-5.8 (1H, m), 4.8-5.3 (2H, m), 2.9 (2H, d), 2.5 (1H, s).

将上面的粗产物 37g 溶在 200ml THF 中,加入几滴甲醇,接着分批加入 5.6g 氢氧化钠。将烧瓶在冰中冷却,在 30 分钟内加入 18ml 硫酸二甲酯。混合物在 0℃ 下保持 16 小时,然后加入 5ml 甲醇使多余的氢氧化钠停止作用。减压蒸走溶剂,残余物与氯仿和水一起摇动。有机相用硫酸钠干燥,蒸发后得 50g 粗产物,在硅胶上色谱分离,用氯仿作洗脱剂,得到 37.7g 4,4-二苯基-4-甲氧基丁-1-烯,其特征为:

^{13}C NMR (CDCl_3), TMS 作为内标

ppm 145.8, 133.3, 127.9, 127.0, 126.7, 117.5, 82.2, 50.1, 40.8;

^1H NMR (CDCl_3)

ppm 7.0-7.5 (10H, m), 5.3-5.8 (1H, m), 4.8-5.3 (2H, m), 3.1 (2H, d), 3.0 (3H, s).

将 400ml 氨冷却到 -78℃, 加入 1.15g 锂丝。在锂溶解之后,一小时内逐滴加入 15.5g 4,4-二苯基-4-甲氧基丁-1-烯在 100ml THF 中的溶液。将混合物温热至回流,然后冷却到 -78℃。向反应混合物中加入 4ml 异戊二烯使多余的锂停止作用,接着加入 4ml 甲醇以使二苯基烷基阴离子停止作用。混合物用 9g 氯化铵酸化,在室温下令氨蒸发。残余物与氯仿和水一起摇动。将有机层干燥,减压浓缩,得到 14.3g 粗制的残余物,在硅胶上用氯仿作洗脱剂色谱分离,得到 13.9g 4,4-二苯基丁-1-烯,其特征为

^{13}C NMR (CDCl_3), TMS 作为内标

ppm 144.5, 138.7, 128.3, 127.9, 126.1, 116.2, 51.2, 39.9;

^1H NMR (CDCl_3)

ppm 7.0-7.3 (10H, m), 5.3-6.0 (1H, m), 4.8-5.3 (2H, m), 3.8-4.2 (1H, t), 2.6-2.9 (2H, t).

在 0℃ 下向 0.52g 4,4-二苯基丁-1-烯在 25ml 二氯甲烷中的溶液加入 0.75g 50-60% 重量的间氯代过苯甲酸。将混合物在室温下搅拌过夜,然后回流加热 1 小时。加入 1ml 水和 0.25g 亚硫酸氢钠以便破坏多余的氧化剂。有机层用水和碳酸氢钠稀溶液洗涤,干燥,随后减压浓缩,得到 0.5g 4,4-二苯基丁-1-烯氧化物,其特征为

^{13}C NMR (CDCl_3), TMS 作为内标

ppm 144.4, 128.5, 127.9, 126.3, 50.9, 48.4, 47.5, 38.6;

^1H NMR (CDCl_3)

ppm 7.0-7.3 (10H, m), 3.8-4.2 (1H, t), 2.1-3.0 (5H, m).

B: 第 7 代聚酰氨基胺致密型星形聚合物的 4,4-二苯基丁-1-烯氧化物

向 0.2g 第 7 代 PAMAM 树状聚合物在 10ml 甲醇中的溶液里加入 0.36g 4,4-二苯基丁-1-烯氧化物。在将溶液于 60℃ 下加热 24 小时后,形成了油状沉淀。将混合物冷却到室温,倒掉上层清液。将清液浓缩,得到 0.2g 回收的环氧化物。沉淀在脱去挥发组分后得到 0.35g 疏水性树状聚合物产物,其特征为:

^{13}C NMR (CDCl_3), TMS 作为内标

ppm 145, 144, 128.5, 127.7, 126.3, 47.1, 33-68 (br m)

实施例 3

第 10 代聚酰氨基胺致密型星形聚合物的 4,4-二苯基丁-1-烯氧化物衍生物

向 0.2g 第 10 代 PAMAM 树状聚合物在 10ml 甲醇中的溶液里加入 0.4g 4,4-二苯基丁-1-烯氧化物(按照实施例 2A 制备)。将溶液在 60°C 下加热 16 小时后,形成油状沉淀。将混合物冷却到室温,倒出上层清液。清液浓缩后得到 0.2g 回收的环氧化物。沉淀在脱去挥发组分后得到 0.4g 疏水性树状聚合物产物,其特征为

^{13}C NMR (CDCl_3), TMS 作为内标

ppm 145.3, 144.3, 128.5, 127.7, 126.4, 47.1, 33-68 (br m).

实施例 4

第 7 代聚酰氨基胺致密型星形聚合物的 11, 11-二苯基十一碳-1-烯氧化物衍生物

A: 11, 11-二苯基十一碳-1-烯氧化物

在 0°C 下于 1 小时内向 10.6g 十一碳烯酸乙酯在 100ml THF 中的溶液里加入 40ml 的 3M 溴化苯基镁。将混合物温热到室温,搅拌 75 小时。加入 10ml 甲醇使多余的格利雅试剂骤然停止作用,减压蒸出溶剂。残余物与乙醚和稀盐酸一起摇动。醚层用水和饱和的碳酸氢钠溶液洗,干燥,减压浓缩,得到 18.3g 粗产物,然后在硅胶上用氯仿作为洗脱剂色谱分离,得到 13.7g 1,1-二苯基-10-十一烯-1-醇,其特征为:

^{13}C NMR (CDCl_3), TMS 作为内标

ppm 147.5, 139.1, 128.0, 126.0, 125.6, 114.1, 79.4, 42.0, 33.8, 30.0, 29.4, 29.3, 29.1, 28.9, 23.7;

^1H NMR (CDCl_3)

ppm 7.0-7.5 (10H, m), 5.3-6.2 (1H, m), 4.8-5.3 (2H, m), 1.7-2.5 (5H, m), 1.0-1.5 (12H, br s).

在 2 小时内向 1.2g 氯化钠和 0.1ml 甲醇在 50ml THF 中的混合物加入 10g 1,1-二苯基-10-十一烯-1-醇在 20ml THF 中的溶液。在室温下搅拌混合物 4 小时, 然后加入 3.5ml 硫酸二甲酯。将混合物再搅拌 75 小时, 然后加入 2ml 甲醇使多余的氯化钠停止作用。减压蒸走溶剂, 残余物溶于乙醚中, 溶液用 10% 重量的盐酸、水和碳酸氢钠饱和溶液洗。然后将溶液用硫酸钠干燥, 减压浓缩, 得到 10.6g 11,11-二苯基-11-甲氧基十一碳-1-烯, 其特征为:

^{13}C NMR (CDCl_3), TMS 作为内标

ppm 145.7, 139.1, 127.7, 127.0, 126.4, 114.1, 82.4, 50.0, 35.1, 33.8, 30.0, 29.5, 29.4, 29.1, 28.9, 22.7;

^1H NMR (CDCl_3)

ppm 7.0-7.5 (10H, m), 5.3-6.2 (1H, m), 4.8-5.3 (2H, m), 3.0 (3H, s), 1.7-2.5 (4H, m), 1.0-1.5 (12H, br s).

将 0.75g 锂丝溶在 -78°C 的 300mg 氨中。向此锂溶液中加入 10.1g 11,11-二苯基-11-甲氧基十一碳-1-烯在 20ml THF 中的溶液, 混合物回流搅拌 30 分钟。向一只反应器中依次加入 5ml 异戊二烯、5ml 甲醇和 10g 氯化铵, 令氨在室温下蒸发。向混合物中加入乙醚, 溶液用水和盐水(氯化钠饱和水溶液)洗。将有机层干燥, 减压浓缩, 得到 9.7g 11,11-二苯基十一碳-1-烯, 其特征为

^{13}C NMR (CDCl_3), TMS 作为内标

ppm 145.4, 139.1, 128.3, 127.9, 126.0, 114.1, 51.4, 35.8, 33.8, 29.6, 29.4 (2x), 29.1, 28.9, 28.0;

^1H NMR (CDCl_3)

ppm 7.0-7.3 (10H, m), 5.3-6.2 (1H, m), 4.7-5.2 (2H, m), 3.7-4.0 (1H, t), 1.7-2.4 (4H, m), 1.0-1.5 (12H, br s).

向 1.53g 11,11-二苯基十一碳-1-烯在 25ml 二氯甲烷中的溶液里加入 1.5g 50-60% 重量的间氯代过苯甲酸, 将混合物在室温下搅拌 16 小时。溶液用乙醚稀释, 用 10% 重量的亚硫酸钠水溶液、碳酸氢钠饱和水溶液和盐水洗。有机层用硫酸钠干燥, 减压浓缩, 得到 1.5g 11,11-二苯基十一碳-1-烯氧化物, 其特征为

^{13}C NMR (CDCl_3), TMS 作为内标

ppm 145.3, 128.3, 127.8, 126.0, 52.1, 51.3, 48.9, 35.7, 32.5, 29.9, 29.5, 29.4, 29.1, 28.0, 25.9;

^1H NMR (CDCl_3)

ppm 7.0-7.3 (10H, m), 3.7-4.0 (1H, t), 2.2-3.0 (3H, m), 1.7-2.2 (4H, m), 1.0-1.5 (12H, br s).

B: 第 7 代聚酰氨基胺致密型星形聚合物的 11,11-二苯基十一碳-1-烯氧化物

向 0.2g 第 7 代 PAMAM 树状聚合物在 10ml 甲醇中的溶液加入 0.52g 11,11-二苯基十一碳-1-烯氧化物。在将溶液于 60°C 下加热 24 小时后, 形成了油状沉淀物。将混合物冷却到室温, 倒出上层清液。将清液浓缩, 得到 0.2g 回收的环氧化物。沉淀在脱去挥发组分后得到 0.5g 疏水性树状聚合物产物, 其特征为:

^{13}C NMR (CDCl_3), TMS 作为内标

ppm 145.3, 128.4, 127.8, 126.0, 51.4, 35.8, 29.7, 26.9, 25.9, 33-68 (br m)

实施例 5

第 10 代聚酰氨基胺致密型星形聚合物的 11,11-二苯基十一碳-1-烯氧化物衍生物

向 0.2g 第 10 代 PAMAM 树状聚合物在 10ml 甲醇中的溶液

里加入 0.5g 11,11-二苯基十一碳-1-烯氧化物(按实施例 4A 制备)。将溶液在 60℃下加热 16 小时后形成油状沉淀。将混合物冷却到室温,倒出上层清液。将清液浓缩,得到 0.2g 回收的环氧化物。沉淀物经脱去挥发物后得到 0.5g 疏水性树状聚合物产物,其特征为:

^{13}C NMR (CDCl_3), TMS 作为内标

ppm 145.3, 128.4, 127.8, 126.0, 51.4, 35.8, 29.7, 26.9, 26.0, 33-68 (br m)

以下实施例说明了用疏水性致密型星形聚合物作为成核剂制造小孔泡沫体的方法。

实施例 6

用缩水甘油基苯基醚改性的第 10 代和第 7 代聚酰氨基胺致密型星形聚合物作为成核剂制备聚苯乙烯泡沫体

将实施例 1 的疏水性树状聚合物(0.1g)溶在含 0.03% 二乙烯基苯的 21g 苯乙烯中。将偶氮二异丁腈(0.15g)加到该溶液中,混合物密封在一个带盖的压力瓶中,在超声清洗浴中搅拌。混合物在 100℃下加热 16 小时,然后在 140℃再加热 4 小时。从瓶中取出形成的透明的聚合物塞状体,在 Waring 掺混机中磨成粗粉。将粉末在 190℃下压制成 $1.5 \times 1.5 \times 0.04$ 英寸的板材。

将板材于氮气压力(2000 磅/平方英寸)下在压力容器中贮存 16 小时。从压力容器中取出样品,立即在炉内于 140℃加热 30 秒以引发成泡。从炉中取出样品,令其冷却,用利刀切块,在扫描电镜下检验。

聚酰氨基胺致密型星形聚合物的第7代疏水性树状聚合物用与上述步骤相似的步骤制备,并按相似的方式制备泡沫体。

泡沫体的扫描电镜分析表明,含第10代材料的小孔直径为30—50mm,含第7代材料的小孔直径为100—150mm。

实施例7

使用11,11-二苯基十一碳-1-烯氧化物改性的第7代或第10代聚酰氨基胺致密型星形聚合物作为成核剂制备聚苯乙烯泡沫体

配制一个含疏水性树状聚合物(0.5%重量,对于第10代实验用实施例5的产物、第7代用实施例4的产物)、偶氮二异丁腈(0.7%重量)和二乙烯基苯(0.03%重量)的溶液,在油浴中分100℃和140℃两加热进行聚合,形成聚合物掺混物。将所得到的聚合物样品磨细,压制成片材。将片材在2000磅/平方英寸的 N_2 下加压16—24小时。

将板材在烤箱内于140℃和环境压力下加热30秒发泡。泡沫体的扫描电镜结果表明含第10代材料的小孔直径为30—40mm,含第7代材料为50—300mm。用同样的方式但不加疏水性树状聚合物时制得的对照样品的孔径为50—300nm。

实施例8

由含11,11-二苯基十一碳-1-烯氧化物改性的树状聚合物的聚苯乙烯/三苯基锑形成泡沫体

配制一个含三苯基锑(10%重量)、疏水性树状聚合物(0.25%重量,第10代实验用实施例5的产物,第7代用实施例4的产物)、偶氮二异丁腈(0.7%重量)和二乙烯基苯(0.03%重量)的苯乙

烯溶液,在油浴中分 100℃和 140℃两步加热聚合,形成聚合物掺混物。将所形成的聚合物样品磨细,压制成片材;将片材在 2000 磅/平方英寸的 N_2 下加压 16—24 小时。

将板材在烤箱内于 150℃和环境压力下加热 60 秒发泡。泡沫体的扫描电镜分析表明,对于含第 10 代材料孔径为 20—40nm,对于含第 7 代材料,孔径为 40—80nm。

板材还在微波炉内用微波加热 8 分钟。泡沫体的扫描电镜分析表明,含第 10 代材料的孔径为 50—200nm,含第 7 代材料为 50—400nm。

实施例 9

由含 4,4—二苯基丁—1—烯氧化物改性的树状聚合物的聚苯乙烯/三苯基锑形成的泡沫体

配制一个三苯基锑(10%重量)、疏水性树状聚合物(0.25%重量,第 7 代和第 10 代的实验分别用实施例 2 和 3 的产物)、偶氮二异丁腈(0.7%重量)和二乙烯基苯(0.03%重量)的苯乙烯溶液,在油浴中分 100℃和 140℃两步加热聚合,形成聚合物掺混物。将所形成的聚合物样品磨细,压制成板材;将板材在 2000 磅/平方英寸的 N_2 气下加压 16—24 小时。

将板材在烤箱中于 150℃和环境压力加热 60 秒发泡。对泡沫体的扫描电镜检验表明,含第 10 代材料的孔径为 50—100nm,含第 7 代材料为 50—400nm。

还将板材在微波炉内用微波加热 8 分钟,泡沫体的扫描电镜分析表明,含第 10 代材料的孔径为 10—50nm,含第 7 代材料的孔径为 20—200nm。

实施例 10

改性的 PAMAM 树状聚合物与聚甲基丙烯酸甲酯的掺混物

A: 叔丁基缩水甘油基醚改性

向第 7 代 PAMAM 树状聚合物 (0.5g) 的溶液中加入 0.56g 叔丁基缩水甘油基醚 (TBGE)。将溶液在轨道式混合器上搅拌 6 天, 然后减压除去溶剂和多余的 TBGE, 得到 1.0g 疏水性树状聚合物, 其特征为:

^{13}C NMR (CDCl_3), TMS 作为内标

ppm 173.0, 27.6, 宽峰 65, 64, 36, 34.

将 0.3g 上述的 TBGE 疏水性致密型星形聚合物溶在 60g 甲基丙烯酸甲酯中。向此溶液中加入 0.4g 偶氮二异丁腈, 所形成的溶液在 60°C 下加热 16 小时。将所得的聚合物磨细, 压制成透明的板材。

B. 环氧基辛烷改性

向 0.5g 第 7 代 PAMAM 树状聚合物的溶液中加入 0.57g 环氧基辛烷。将溶液在轨道式混合器上搅拌 6 天, 然后减压蒸馏除去溶剂和多余的环氧基辛烷, 得到 0.8g 疏水性树状聚合物, 其特征为:

^{13}C NMR (CDCl_3), TMS 作为内标

ppm 173.0, 32.0, 29.5, 25.8, 22.6, 14.1 宽峰 70, 69, 64, 62, 56, 50, 38, 35.

将 0.3g 上述环氧基辛烷疏水性致密型星形聚合物溶在 60g 甲基丙烯酸甲酯中。向此溶液中加入 0.4g 偶氮二异丁腈, 所形成的溶液在 60°C 下加热 16 小时。将得到的聚合物磨细, 压制成透明的板材。

实施例 11

改性的 PAMAM 树状聚合物与苯乙烯/辛烷共聚物的掺混物

将 0.1g 实施例 10 中所述的环氧基辛烷疏水性致密型星形聚合物溶在 1g 辛烯和 19g 苯乙烯的混合物中。加入 0.15g 偶氮二异丁腈,所形成的溶液在 100℃加热 0.5 天,130℃加热 1 天,以得到固体聚合物。

对于本领域的技术人员,根据本说明书的说明或这里所公开的本发明的实践,本发明的其它实施方案将是显而易见的。这里讨论的本说明书及实施例的用意仅在示例说明,本发明的真正范围及精神将由以下的权利要求规定。