



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103797056 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 22

(21) 申请号 201280041319. 8

(22) 申请日 2012. 08. 21

(30) 优先权数据

11006977. 0 2011. 08. 26 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 02. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/003537 2012. 08. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/029757 EN 2013. 03. 07

(73) 专利权人 沙特基础工业公司

地址 沙特阿拉伯利雅德

(72) 发明人 G · 格姆迪 M · 哈姆丹

M · A · G · 詹森

L · N · I · H · 内里森

(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 汪宇伟

(51) Int. Cl.

C08J 9/12(2006. 01)

C08J 9/20(2006. 01)

C08L 25/08(2006. 01)

C08K 3/34(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1223669 A, 1999. 07. 21,

WO 2007/030719 A2, 2007. 03. 15,

CA 884652 A1, 1970. 06. 16,

审查员 关跃

权利要求书2页 说明书15页 附图8页

(54) 发明名称

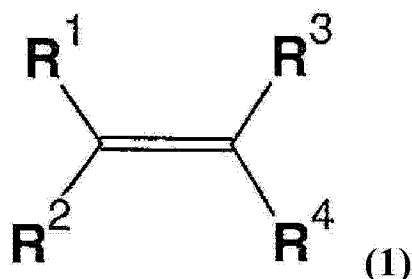
可水膨胀聚合物珠粒

(57) 摘要

本发明涉及用于不含乳化剂地制备可水膨胀聚合物珠粒的方法。该方法包括如下步骤:a) 提供不含乳化剂的单体组合物,其包含苯乙烯和包含碳-碳双键的极性共聚单体,b) 预聚合单体组合物以获得包含苯乙烯、极性共聚单体及其共聚物的预聚物组合物,c) 将纳米粘土含水分散体加入至预聚物组合物以获得反相乳液,d) 使通过步骤c) 获得的反相乳液悬浮于含水介质中以产生悬浮液滴的含水悬浮液和e) 聚合通过步骤d) 获得的悬浮液的液滴中的单体。

1. 用于不含乳化剂地制备可水膨胀聚合物珠粒的方法, 该方法包括如下步骤:

- a) 提供不含乳化剂的单体组合物, 所述单体组合物含有苯乙烯和包含碳-碳双键的极性共聚单体,
 - b) 预聚合单体组合物以获得包含苯乙烯、极性共聚单体及其共聚物的预聚物组合物,
 - c) 将不含改性剂的纳米粘土的含水分散体加入至预聚物组合物以获得反相乳液,
 - d) 使通过步骤 c) 获得的反相乳液悬浮于含水介质中以产生悬浮液滴的含水悬浮液,
- 和
- e) 聚合通过步骤 d) 获得的悬浮液的液滴中的单体
- 其中极性共聚单体由式 (1) 的共聚单体表示,



其中 R^1 代表 H 或代表具有 1-3 个 C-原子的烷基,

其中 R^2 代表 H 或代表羧酸,

其中 R^3 代表 H 或代表具有 1-6 个 C-原子的任选地取代的烷基,

其中 R^4 代表极性基团, 其选自羧酸基团、经由 C-原子连接的羧酸酰胺基团、经由 N-原子连接的羧酸酰胺基团、N-吡咯烷酮基团、吡啶基团、具有 2-4 个 C-原子的使用极性基团 R^7 取代的羧酸烷基酯基团, 其中 R^7 代表羟基基团、胺基团或代表羧酸基团, 和具有 1-3 个 C-原子的使用极性基团 R^8 取代的醚基团, 其中 R^8 代表羟基基团、伯胺、仲胺或叔胺基团或代表羧酸基团, 和

其中 R^2 和 R^4 可以与它们结合至的 C-原子一起形成环, 并且其中 R^3 和 R^4 可以与它们结合至的 C-原子一起形成环。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中极性共聚单体选自: 丙烯酸、甲基丙烯酸、丙基丙烯酸、马来酸或柠康酸、衣康酸、中康酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基甲酰胺、乙烯基吡啶、丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、2-羟基乙基乙烯基醚、丙烯酸-2-氨基乙酯、2-氨基乙基乙烯基醚、柠康酸酐、衣康酸酐和马来酸酐。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其中极性共聚单体为甲基丙烯酸-2-羟基乙酯, 并且单体组合物中苯乙烯和甲基丙烯酸-2-羟基乙酯的重量比在 99:1-70:30 之间。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其中极性共聚单体为甲基丙烯酸并且单体组合物中苯乙烯和甲基丙烯酸的重量比在 99:1-90:10 之间。

5. 根据权利要求 1 的方法, 其中极性共聚单体为丙烯酸并且单体组合物中苯乙烯和丙烯酸的重量比在 99:1-90:10 之间。

6. 根据前述任意一项权利要求的方法, 其中不含改性剂的纳米粘土为未改性的钠型蒙脱石纳米粘土并且纳米粘土的量为单体组合物中单体总重量的 0.1-10wt%。

7. 根据权利要求 1 的方法, 其中单体组合物进一步包含交联试剂。

8. 根据权利要求 7 的方法, 其中所述交联试剂选自二乙烯基苯, α , ω -二烯烃和丙烯酸或甲基丙烯酸与二醇形成的二酯。

9. 根据权利要求 1 的方法, 其中步骤 b) 涉及在 80-90 °C 的温度下加热单体组合物 30-120 分钟的一段时间。

10. 根据权利要求 1 的方法, 其中通过步骤 b) 获得的预聚物组合物具有基于单体的 20-55% 的自单体至共聚物的转化程度。

11. 根据权利要求 1 的方法, 其中步骤 e) 涉及在大气压力中, 在 85-90 °C 的温度下加热通过步骤 d) 获得的悬浮液 180-360 分钟。

12. 根据权利要求 1 的方法, 其中步骤 a)-e) 在相同的反应器中进行。

可水膨胀聚合物珠粒

[0001] 本发明涉及用于制备可水膨胀聚合物珠粒 (WEPS) 的方法。

[0002] 可商购的可膨胀聚苯乙烯珠粒 (EPS) 一般将戊烷用作起泡剂。戊烷及其异构体的应用导致了低密度的均匀 EPS 泡沫。然而,使用戊烷或其异构体的一个主要的缺点是对环境有害。研究显示戊烷和其异构体都促成低层大气中臭氧的形成。而且,在光-氧化戊烷的过程中形成了促成温室效应的二氧化碳。

[0003] 追溯到 1997 年,埃因霍温大学的 J. J. Crevecoeur 的论文 "WaterExpandable Polystyrene" 描述了用于生产 WEPS 的方法,其中,首先通过表面-活性物质的方式乳化细微地分布于苯乙烯中的水,在其之后,聚合苯乙烯至高至 50% 的转化率,使用相转化使混合物悬浮于水中,并且通过过氧化物引发剂的方式最终聚合苯乙烯至完成。使用的表面-活性物质为双亲乳化剂,例如双 (2-乙基己基) 磺基丁二酸钠或苯乙烯磺酸钠或包含聚苯乙烯嵌段和聚 (苯乙烯磺酸盐) 嵌段的嵌段共聚物。所有这些物质展示都出亲水和疏水部分,并且因此能够乳化苯乙烯中的水。

[0004] US6160027 描述了由聚苯乙烯均聚物构成的珠粒的制备。在预聚合步骤中将额外的乳化剂 (优选双 (2-乙基己基) 磺基丁二酸钠; AOT) 用于乳化聚苯乙烯 / 苯乙烯预聚物混合物中的水液滴。使用具有长线性烷基链的乳化剂的问题是这些脂肪族乳化剂尾端 (tail) 与芳族苯乙烯 / 聚苯乙烯相的可混和性随着苯乙烯 / 聚苯乙烯混合物转化率的增加而降低。在显示高粘度的特定转化程度下,形成了富含表面活性剂的区域,其将随后负面地影响水液滴的尺寸和形状。因此,分散水液滴的聚结将最终发生。最终的结果是水相和苯乙烯 / 聚苯乙烯相之间的相分离。此外,乳化剂 (例如 AOT) 可以在悬浮液稳定性上具有负面影响。因此,包含乳化的水的苯乙烯 / 聚苯乙烯粘性液滴的形状和尺寸可以改变,从而导致非球形珠粒。在具体的情况中,作为用于分散苯乙烯 / 聚苯乙烯液滴的介质使用的本发明的悬浮水可以变得完全乳化,作为连续苯乙烯 / 聚苯乙烯相 (反相乳液) 中的小水液滴。

[0005] Polymer, 2006, 47, 6303-6310 和 W02007/030719 描述了与 Crevecoeur 等人开发的用制备 WEPS 珠粒的方法相似的方法,然而,将钠型蒙脱石纳米粘土作为水吸收剂 / 载体加入至乳化的水。就这些反应而言,将乳化剂双 (2-乙基己基) 磺基丁二酸钠盐用作乳化剂。描述了归因于蒙脱石纳米粘土的存在的储存过程中的改进的吸水率和降低的水损失。获得了具有小于 50kg/m^3 的密度的 WEPS 泡沫。根据这些出版物,在 WEPS 珠粒起泡过程中,蒙脱石纳米粘土在泡壁 (cell wall) 周围形成层。在起泡过程中,该层降低了水向珠粒外的自由扩散,以便使更多水可用于膨胀,并且因此获得更大的膨胀比。乳化剂 (例如 AOT) 可以在悬浮稳定性上具有负面影响。

[0006] 工业中存在对用于制备可水膨胀聚合物珠粒的新型方法的需要。

[0007] 本发明的目标是提供用于制备可水膨胀聚合物珠粒的新型方法,其中减少了以上和 / 或其它问题。

[0008] 根据本发明,提供了用于不含乳化剂地制备可水膨胀聚合物珠粒的方法,该方法包括如下步骤:

[0009] a) 提供不含乳化剂的单体组合物,所述单体组合物含有苯乙烯和包含碳-碳双键

的极性共聚单体，

[0010] b) 预聚合单体组合物以获得包含苯乙烯、极性共聚单体及其共聚物的预聚物组合物，

[0011] c) 将不含改性剂的纳米粘土的含水分散体加入至预聚物组合物以获得反相乳液，

[0012] d) 使通过步骤 c) 获得的反相乳液悬浮于含水介质中以产生悬浮液滴的含水悬浮液，和

[0013] e) 聚合通过步骤 d) 获得的悬浮液的液滴中的单体。CL1

[0014] 令人惊奇地发现极性共聚单体和纳米粘土的组合允许非常稳定的悬浮聚合系统，其导致了具有良好的可膨胀性的聚合物珠粒。

[0015] 现有技术中已知的用于制备可水膨胀的聚合物珠粒的乳化剂为羧酸脱水山梨糖醇酯、羧酸山梨醇或甘露醇酯、羧酸乙二醇或甘油酯、烷醇酰胺、烷基酚和二烷基醚（该乳化剂的任意一种可以包含或不包含具有 1-20 个氧化烯基团的聚烷氧基链）。其它已知的用于制备可水膨胀的聚合物珠粒的乳化剂为长链（C8-C30）羧酸的盐、长链（C8-30）烷基磺酸的盐，其它已知的用于制备可水膨胀的聚合物珠粒的乳化剂为烷基芳基磺酸、磺基琥珀酸、高分子量脂肪胺、长链羧酸铵或长链羧酸的其它氮衍生物。

[0016] 本文中术语“不含乳化剂的方法”意为其中单体组合物不包含或包含少量的，例如小于 0.01wt%（就单体组合物中的单体而论）的如前段中提及的乳化剂的方法。

[0017] 在根据本发明的方法中，共聚苯乙烯和极性共聚单体。极性共聚单体允许预共聚物 / 苯乙烯 / 极性单体的聚物组合物中水液滴的乳化，因此提供了不含乳化剂的用于制备可水膨胀聚合物珠粒的方法的可能性。有利地发现极性单体的存在不影响经受悬浮聚合步骤的悬浮液的稳定性。相比之下，发现乳化剂的添加导致了完全的反相乳液。因此，珠粒不再存在。

[0018] 缺少极性单体或纳米粘土的任一者导致令人不满意的聚合物珠粒。纳米粘土的添加增加吸水率，但是在其中仅仅将苯乙烯用作单体并且加入纳米粘土的情况中，WEPS 珠粒内部的水液滴相当大并且分布不均匀。相似地，当仅仅使用极性单体而没有纳米粘土时，WEPS 珠粒内部的水液滴大并且分布不均匀。使用极性共聚单体和纳米粘土的组合导致了具有高吸水率的聚合物珠粒，其中达到了纳米粘土 / 水分散体的均匀分布。

[0019] 发现了应该在一些部分的单体已经转化成共聚物之后做出纳米粘土分散体的添加。不希望受限于任何理论，认为在添加纳米粘土分散体之前，预聚物混合物的粘度需要足够高。在将纳米粘土分散体加入至低粘性反应混合物时可以发生水液滴的凝聚和不均匀的液滴分布。在加入纳米粘土分散体时，自单体至共聚物的转化程度优选为基于单体的 20-55%。可以通过从已知重量的反应混合物的样品蒸发挥发性单体并且测定非挥发性共聚物的残留重量确定转化速率。可以在例如 60°C 下在真空中干燥样品至少 24 小时用于蒸发。

[0020] 本发明中使用的纳米粘土为不含改性剂的纳米粘土。发现了改性纳米粘土导致了降低的悬浮稳定性。所得珠粒是非球形的“蛋形”珠粒，或在一些情况中，本方法甚至导致完全的悬浮失败，在使用 AOT 时，其是可相比的。相比之下，发现不含改性剂的纳米粘土没有降低悬浮稳定性并且因此是适合的。本发明中使用的不含改性剂的纳米粘土没有特别地限制，并且包括不含改性剂的纳米粘土，例如钠型蒙脱石（Na⁺MMT）和钙型蒙脱石（Ca²⁺MMT），其可以是合成或天然的。尽管钙型蒙脱石通常作为分层结构形成的聚集体存在，聚集体可

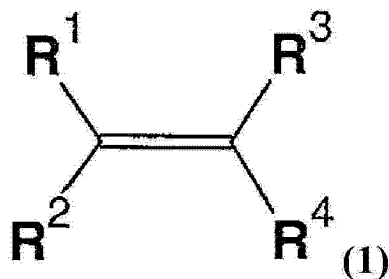
以在水基溶液中剥离。将要理解分层的滑石矿物可以作为不含改性剂的纳米粘土的补充或替代而被包含,并且认为这样的实施方案在本发明的范围之内。在优选的实施方案中,纳米粘土为 Na^+MMT 。其可商购自,例如 Southern Clay Products, Inc 或 Nanocor Company。来自 Southern Clay Products Inc 的纳米粘土以 Nanofil116 的名称销售。可购自 Nanocor 的钠型蒙脱石以 Nanocor PGV 的名称销售。Nanocor PGV 具有 150-200 的长径比和 18wt% 的最大吸湿率 (moisture uptake)。

[0021] 包含碳-碳双键的极性共聚单体可以选自宽范围的单体,只要其可以与苯乙烯共聚。

[0022] 本文涉及的术语“极性”是对本领域技术人员来说是公知的;例如,现有技术中极性分子定义为具有永久电偶极矩的分子,或现有技术中极性涉及电荷分离,其导致了具有电偶极或多极矩的分子或其化学基团,分子极性通常取决于化合物中的原子之间的电负性的不同和化合物结构的不对称性;极性分子通过偶极-偶极分子间力和氢键相互作用(参见例如 http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_polarity 和 R. T. Morrison 和 R. N. Boyd, Organic chemistry, 5th edition, Chapter1)。在 G. Solomons, Fundamentals of Organic Chemistry, 5th edition, Chapter I, page38 中,术语极性键也描述为当两个不同电负性的原子形成共价键时;归因于该电负性的不同,它们之间没有平等地共享电子。具有较大电负性的原子将电子对拉向更接近其,并且导致了极性共价键。因此,如本发明中涉及的极性共聚单体可以定义为包含与至少两个不同电负性的与彼此形成共价键的原子一起的至少一个碳-碳双键的分子。

[0023] 包含碳-碳双键的极性共聚单体的实例可以由式 (1) 的共聚单体表示,

[0024]



[0025] 其中 R^1 代表 H 或代表具有 1-3 个 C-原子的烷基,

[0026] 其中 R^2 代表 H 或代表羧酸,

[0027] 其中 R^3 代表 H 或代表具有 1-6 个 C-原子的任选地取代的烷基,

[0028] 其中 R^4 代表选自如下的极性基团:羧酸基团 (COOH)、经由 C-原子连接的羧酸酰胺基团 ($\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$)、经由 N-原子连接的羧酸酰胺基团 ($\text{NHC}(\text{O})\text{H}$)、N-吡咯烷酮基团(结构)、吡啶基团(结构),具有 2-4 个 C-原子的使用极性基团 R^7 取代的羧酸烷基酯基团,其中 R^7 代表羟基基团 (OH)、胺基团 (NH_2) 或代表羧酸基团 (COOH),和具有 1-3 个 C-原子的使用极性基团 R^8 取代的醚基团,其中 R^8 代表羟基基团 (OH)、伯胺、仲胺或叔胺基团 (NR^5R^6 , 其中 R^5 和 R^6) 或代表羧酸基团 (COOH),并且其中 R^2 和 R^4 可以与它们结合至的 C-原子一起形成环,并且其中 R^3 和 R^4 可以与它们结合至的 C-原子一起形成环。

[0029] R^1 优选代表 H 或甲基。

[0030] R^2 优选代表 H。

[0031] R^3 可以代表具有 1-6 个 C- 原子的任选地取代的烷基,优选代表 H、甲基、乙基或异丙基;取代基包括极性基团,例如羧酸基团 (COOH)、胺基团 (NH_2)、酰胺基团 (C(O)NH_2) 和羟基基团 (OH)。

[0032] R^4 可以代表具有 2-4 个 C- 原子的使用极性基团 R^7 取代的羧酸烷基酯,其中 R^7 代表羟基基团 (OH)、胺基团 (NH_2)、羧酸基团 (COOH)、例如代表羧酸甲基酯或代表羧酸乙基酯。

[0033] R^2 和 R^4 可以与它们结合至的 C- 原子一起形成环;例如包含杂原子 (例如 N 或 O) 的环。

[0034] R^3 和 R^4 可以与它们结合至的 C- 原子一起形成环,例如包含杂原子 (例如 N 或 O) 的环。

[0035] 式 (1) 的极性共聚单体的实例包括但是不限于丙烯酸 (R^1 、 R^2 和 R^3 代表 H 并且 R^4 代表羧酸基团)、甲基丙烯酸 (R^1 和 R^2 代表 H, R^3 代表甲基并且 R^4 代表羧酸基团)、丙基丙烯酸 (R^1 和 R^2 代表 H, R^3 代表异丙基并且 R^4 代表羧酸基团)、马来酸或柠康酸 (R^1 和 R^3 代表羧酸基团并且 R^2 和 R^4 代表 H)、衣康酸 (R^1 和 R^2 代表 H, R^3 代表使用羧酸基团取代的甲基并且 R^4 代表羧酸基团)、中康酸 (measconic acid) (R^1 代表甲基, R^2 代表羧酸基团, R^3 代表 H 并且 R^4 代表羧酸基团)、丙烯酰胺 (R^1 、 R^2 和 R^3 代表 H 并且 R^4 代表经由 C- 原子连接的酰胺基团)、甲基丙烯酰胺 (R^1 和 R^2 代表 H, R^3 代表甲基并且 R^4 代表经由 C- 原子连接的酰胺基团)、乙烯基吡咯烷酮 (R^1 、 R^2 和 R^3 代表 H 并且 R^4 代表吡咯烷酮)、N- 乙烯基甲酰胺 (R^1 、 R^2 和 R^3 代表 H 并且 R^4 代表经由 N 原子连接的酰胺基团)、乙烯基吡啶 (R^1 、 R^2 和 R^3 代表 H 并且 R^4 代表吡啶)、丙烯酸-2- 羟基乙酯 (R^1 、 R^2 和 R^3 代表 H 并且 R^4 代表使用羟基基团取代的羧酸的乙酯)、甲基丙烯酸-2- 羟基乙酯 (R^1 和 R^2 代表 H 并且 R^3 代表甲基并且 R^4 代表使用羟基基团取代的羧酸的乙酯)、2- 羟基乙基乙烯基醚 (R^1 、 R^2 和 R^3 代表 H 并且 R^4 代表使用羟基基团取代的乙基醚)、丙烯酸-2- 氨基乙酯 (R^1 、 R^2 和 R^3 代表 H 并且 R^4 代表使用胺基团取代的羧酸的乙酯)、2- 氨基乙基乙烯基醚 (R^1 、 R^2 和 R^3 代表 H 并且 R^4 代表使用胺基团取代的乙基醚)、柠康酸酐 (R^1 代表甲基, R^2 和 R^4 与它们结合至的碳原子一起形成环,并且环包含 O- 原子并且 R^3 代表 H)、衣康酸酐和马来酸酐 (R^1 和 R^3 代表 H 并且 R^2 和 R^4 与它们结合至的碳原子一起形成环,并且环包含 O- 原子)。

[0036] 在极性共聚单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸和甲基丙烯酸-2- 羟基乙酯 (HEMA) 时是特别优选的。

[0037] 相对于苯乙烯的极性共聚单体的量影响水液滴分布,以及预聚物组合中水的乳化程度。

[0038] 在其中极性共聚单体为甲基丙烯酸-2- 羟基乙酯的情况下,单体组合中苯乙烯和极性共聚单体的重量比优选在 99:1-70:30 之间。

[0039] 相比于苯乙烯和 HEMA 的不使用纳米粘土的组合,苯乙烯、HEMA 和纳米粘土的组合显示出水捕集的特别大的增加。珠粒中存在的包含水液滴的孔隙是小的。单体组合中苯乙烯和 HEMA 的重量比优选在 95:5-85:15 之间。发现该范围导致了 WEPS 珠粒中高度均匀的水液滴分布,其可以导致大膨胀比。这样的包含高至 15wt% 的 HEMA 的 PSPHEMA 共聚物的进一步的优点是它们具有单一的玻璃化转变温度 T_g 。这改进了加热时的均匀膨胀。

[0040] 在其中极性共聚单体为甲基丙烯酸的情况下,单体组合中苯乙烯和甲基丙烯酸的重量比优选在 99:1-90:10,优选 98:2-94:6 之间。PSPMAA 珠粒中包含水的空隙显示了珠

粒中的均匀分布,即,孔隙均匀存在于珠粒的中心中并且更接近表面地存在。

[0041] 在其中极性共聚单体为丙烯酸的情况下,单体组合物中苯乙烯和丙烯酸的重量比优选在 99:1-90:10 之间,优选在 98:2-94:6 之间。

[0042] 纳米粘土的量优选为就单体组合物中单体总重量而论的 0.1-10wt%,更优选 0.1-1.5wt%,更优选 0.1-1.0wt%,更优选 0.3-1.0wt%。甚至更优选地,纳米粘土的量为 0.5-1.0wt%。纳米粘土的该范围导致了特别改进的吸水率。步骤 c) 中使用的含水分散体中的纳米粘土的量优选为 1-10wt%。该范围允许制备均匀纳米粘土分散体。

[0043] 步骤 a)

[0044] 步骤 a) 中提供了本发明的方法中使用的不含乳化剂的单体组合物。单体组合物包含苯乙烯和极性共聚单体,其导致了苯乙烯和极性共聚单体的共聚物。单体组合物可以进一步包含聚合引发剂和交联试剂。注意,也可以使用多于一种引发剂的组合或多于一种交联试剂的组合。单体组合物不包含乳化剂,即,单体组合物是不含乳化剂的组合物。

[0045] 适合地,交联试剂选自具有至少两个烯烃双键的化合物。这样的化合物的实例包括二乙烯基苯(或其异构体的混合物)、 α, ω -二烯烃(例如异戊二烯)、丙烯酸或甲基丙烯酸与二醇(例如乙二醇、丁二醇、戊二醇或己二醇)的二酯。就其与苯乙烯的相容性而言优选的是二乙烯基苯(或其异构体的混合物)。

[0046] 为了获得显著的交联效应,交联试剂的量不应该过低。在另一个方面,如果交联试剂的量过高,最终的颗粒的可膨胀性会恶化。适合的范围为基于单体的量的 0.01-5wt%,优选 0.01-1.5wt%,更优选 0.01-0.5wt%。最优选使用 0.01-0.1wt% 的交联试剂。

[0047] 令人惊奇地发现交联试剂改进了得自本发明的 WEPS 的膨胀珠粒的机械特性。在压缩珠粒和释放压力之后,发现厚度的增加大于其中不使用交联试剂的珠粒。

[0048] 聚合引发剂可以选自常规用于自由基苯乙烯聚合的引发剂。它们特别地包括有机过氧化物,例如过氧化物,过氧化碳酸酯和过酸酯。也可以使用过氧化物的组合。适合的过氧引发剂的典型实例为 C6-C20 酰基过氧化物,例如癸酰基过氧化物、过氧苯甲酰、辛酰基过氧化物、十八烷酰过氧化物、3,5,5-三甲基己酰过氧化物、C2-C18 酸和 C1-C5 烷基基团的过酸酯,例如过苯甲酸叔丁酯、过乙酸叔丁酯、过新戊酸叔丁酯、过异丁酸叔丁酯和过氧月桂酸叔丁酯,和氢过氧化物和二烷基(C3-C10)过氧化物,例如二异丙基苯氢过氧化物、二叔丁基过氧化物、二枯基过氧化物或其组合。当将 100°C 以上的温度用于悬浮聚合时,通常使用过氧苯甲酰和过苯甲酸叔丁酯或二叔丁基过氧化物的组合。

[0049] 不排除不同于过氧化物的自由基引发剂。这样的化合物的适合的实例为 α, α' -偶氮双异丁腈。自由基引发剂的量适合地为基于单体重量的 0.01-1wt%。

[0050] 单体组合物可以进一步以有效的量包含其它添加剂。这样的添加剂包括染料、填料、阻燃化合物、成核剂、抗静电化合物和润滑剂。

[0051] 步骤 b)

[0052] 单体组合物经受预聚合步骤,以获得苯乙烯、极性共聚单体及其共聚物的混合物。可以将单体组合物加入至反应器,例如装配有电动搅拌器、回流冷却器、温度传感器和氮进口的双壁反应器。

[0053] 在整个反应的过程中,可以使用例如 0.5L/min 的氮流吹扫反应器。将搅拌速度调解至恰当的速度,例如在 300rpm 下。

[0054] 单体组合物加热至反应温度以获得预聚物组合物。反应温度取决于,例如,引发剂的类型。例如,当将过氧苯甲酰用作引发剂时,优选将反应温度选择为 80-90℃。更优选地,将反应温度选择为 85-90℃。在其中使用偶氮类型的引发剂的情况中,反应温度可以可以选择为低于 80℃,例如 70-80℃。选择反应温度以将反应速率控制至恰当的水平。当温度过低时,总反应速率过低。相似地,当温度过高时,总反应速率变得过高。尤其是在其中极性共聚单体为丙烯酸的情况中,观察到增加的反应速率,其变得更难以控制。

[0055] 当温度达到反应温度时,随后将反应混合物保持在反应温度下例如 30-120 分钟。优选地,反应时间为 45-90 分钟,更优选 75-90 分钟。

[0056] 特别优选在 85-90℃ 的温度下加热 75-90 分钟。

[0057] 将纳米粘土分散体加入至其的预聚物组合物的转化程度优选为基于单体的 20-55%。可以通过从已知重量的反应混合物的样品中蒸发挥发性单体并且测定非挥发性共聚物的残留重量确定转化程度。在从样品中蒸发挥发性单体之前,加入少量 mg 的对苯二酚以猝灭反应。可以在例如 60℃ 下在真空下干燥样品至少 24 小时用于蒸发。

[0058] 步骤 c)

[0059] 纳米粘土作为含水分散体与预聚物组合物混合。可以通过高剪切混合和超声获得纳米粘土含水分散体。例如,包含纳米粘土的含水介质经受 15000-20000rpm 的高剪切混合 30 分钟,随后是 750W 的超声 30 分钟。将要理解适合的速率和时间很大程度上取决于高剪切混合器的类型和尺寸。这些步骤可以在室温下进行。可以重复这些步骤直至获得稳定和均匀的纳米粘土分散体。

[0060] 通过将纳米粘土含水分散体加入至预聚物组合物,获得了预聚物组合物中的纳米粘土/水的反相乳液,即,纳米粘土和水的混合物的液滴分散于预聚物组合物中。在反应温度(例如在 90℃ 下)下或接近所述反应温度,将反相乳液等温地保持一些时间,例如 20-40min。

[0061] 步骤 d)

[0062] 使通过步骤 c) 获得的反相乳液悬浮于含水介质中。在搅拌的同时,可以将含水介质加入至反相乳液。含水介质包含悬浮稳定剂。可以使用任何常规悬浮稳定剂,例如聚乙烯基醇、凝胶、聚乙二醇、羟基乙基纤维素、羧基甲基纤维素、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酰胺,还有聚(甲基)丙烯酸的盐、磷酸或(焦)磷酸的盐、马来酸的盐、乙二胺四乙酸的盐,和类似物,如本领域技术人员将要理解的。适合的盐包括铵、碱金属和碱土金属盐。这样的盐的有利的实例为磷酸三钙。优选地,稳定剂基于聚乙烯基醇。稳定剂的量可以适合地从基于水的重量的 0.05 至 1.2,优选从 0.15 至 0.8wt% 地变化。含水介质和预聚物组合物之间的体积比可以在宽范围之间变化,如本领域技术人员将要理解的。适合的体积比包括 1:1-1:10(预聚物组合物:含水悬浮液)。通过经济考虑确定优化的比例。

[0063] 优选地,含水介质具有接近反相乳液的温度。这避免了添加之后反相乳液温度的降低。

[0064] 步骤 e)

[0065] 使悬浮液经受悬浮聚合。该聚合步骤的温度可以取决于进行该聚合步骤所处的压力。当在大气压力下进行该步骤时,温度优选 85-90℃。温度优选至少与预聚合步骤 b) 一样高。聚合优选进行 180-360min,更优选 200-270min 的一段时间。当在更高的温度下进行

该步骤时,温度可以更高。例如在 4bar 的压力下,本步骤可以在高至 125-130℃ 的温度下进行。在该情况中,聚合优选进行多至 410 分钟的一段时间。

[0066] 有利地发现步骤 a)-e) 可以在相同的反应器中进行。相比于例如其中预聚合步骤和聚合步骤在不同反应器中进行的方法,这提供了简单的方法。反应器可以为可以看到内部的玻璃反应器,或由例如不锈钢制造的加压反应器。

[0067] 可以使用涂料组合物进一步涂覆可膨胀聚合物珠粒,用于抑制水向珠粒外的扩散。这样的涂料组合物的实例为包含羧酸甘油酯或金属羧酸盐的组合物。这样的化合物降低了颗粒团聚的倾向。适合的羧酸酯(盐)为单、二和/或三硬脂酸甘油酯和硬脂酸锌。就这样的添加剂组合物而言的实例公开于 GB-A-1,409,285 中。特别有用的涂料组合物包含蜡,尤其是链烷烃蜡。经由已知的方法,例如经由带状混合器中的干-涂敷或经由易于蒸发的液体中的浆料或溶液,将涂料组合物沉积至颗粒上。

[0068] 本发明也涉及可通过本发明获得的可水膨胀聚合物珠粒。

[0069] 本发明也涉及含有苯乙烯和包含碳-碳双键的极性共聚单体的共聚物以及不含改性剂的纳米粘土的可水膨胀聚合物珠粒。极性共聚单体可以为任何以上描述的极性共聚单体。例如,极性共聚单体可以为甲基丙烯酸-2-羟基乙酯并且单体组合物中苯乙烯和甲基丙烯酸-2-羟基乙酯的重量比可以在 99:1-70:30,优选 95:5-85:15 之间。极性共聚单体可以为甲基丙烯酸并且单体组合物中苯乙烯和甲基丙烯酸的重量比可以在 99:1-90:10,优选 98:2-94:6 之间。极性共聚单体可以为丙烯酸并且单体组合物中苯乙烯和丙烯酸的重量比可以在 99:1-90:10,优选 98:2-94:6 之间。

[0070] 根据本发明的可水膨胀聚合物珠粒优选具有 0.1-3mm,优选 0.4-3mm 的平均直径。可膨胀颗粒可以通过热空气或通过使用(过热的)蒸汽预起泡,以产生膨胀或预膨胀的颗粒。这样的颗粒具有降低的密度,例如从 800 至 30kg/m³。将要理解为了蒸发包含于颗粒中的水以实施起泡,温度需要高于用于 C3-C6 烃起泡试剂的,所述 C3-C6 烃起泡试剂具有低于水的沸点。也可以通过在油中加热或通过使用微波实施起泡。

[0071] 因此,本发明也涉及通过使根据本发明的可水膨胀聚合物珠粒膨胀可获得的膨胀聚合物珠粒。

[0072] 注意,术语“包含/包括”不排除其它要素的存在。然而,也将要理解在包含某些组分的产物的上的描述也公开了由这些组分构成的产物。通过举例的方式,当提及包含苯乙烯、极性单体和纳米粘土的不含乳化剂的单体组合物时,理解的是由苯乙烯、极性单体和纳米粘土构成的组合物和由苯乙烯、极性单体、纳米粘土和任选组分,例如聚合引发剂和交联试剂(但是不包含乳化剂)构成的组合物都提及了。

[0073] 将通过以下实施例的方式进一步展示本发明。

[0074] 图 1(a) 为根据本发明实施例 4 制备的 PSPHEMA 的 DSC 加热运行图;

[0075] 图 1(b) 为根据本发明实施例 6 制备的 PSPMAA 的实例的 DSC 加热运行图;

[0076] 图 2(a) 显示了根据对比实施例 C 的可膨胀 PS 珠粒的实例的 SEM 图像;

[0077] 图 2(b) 显示了根据本发明实施例 6 制备的可膨胀 PSPMAA 珠粒的实例的 SEM 图像;

[0078] 图 2(c) 显示了根据本发明制备的可膨胀 PSPHEMA 珠粒的实例的 SEM 图像;

[0079] 图 2(d) 显示了根据本发明实施例 4 制备的可膨胀 PSPHEMA 珠粒的另外的实例的

SEM 图像；

[0080] 图 2(e) 显示了不使用纳米粘土制备的可膨胀 PSPHEMA 珠粒的实例的 SEM 图像；

[0081] 图 2(f) 显示了不使用纳米粘土制备的可膨胀 PSPMMA 珠粒的实例的 SEM 图像；

[0082] 图 3(a) 显示了根据本发明实施例 6 制备的膨胀 PSPMAA 珠粒的实例的 SEM 图像；

[0083] 图 3(b) 显示了根据本发明制备的膨胀 PSPHEMA 珠粒的实例的 SEM 图像；和

[0084] 图 3(c) 显示了根据本发明实施例 4 制备的膨胀 PSPHEMA 珠粒的实例的 SEM 图像。

[0085] 实验

[0086] 单体苯乙烯 (Sty)、甲基丙烯酸 (MAA) 和甲基丙烯酸-2-羟基乙酯 (HEMA) 获得自 Aldrich 并且如接收地使用。由 Aldrich 提供悬浮稳定剂 Mowiol40-88 (平均 $M_w=127\text{kg/mol}$)。引发剂过氧苯甲酰包含 25wt% 的水并且也由 Aldrich 供应。纳米粘土为来自 Nanocor 的 Nanocor PGV。Nanocor PGV 具有 150-200 的长径比和 18wt% 的最大吸湿率。

[0087] 表 1 显示了在实验中使用的组合物进料的概述。

[0088] 合成聚合物珠粒 (本文有时称为 WEPS 珠粒) 简写成就由 Sty/HEMA 混合物制备的共聚物而言的 PSPHEMA 和就由 Sty/MAA 混合物制备的共聚物而言的 PSPMAA。重量百分比 PGV 包括在简写中。例如,从由 95wt% 的 Sty 和 5wt% 的 HEMA 制备的单体进料制备 PSPHEMA95/05_0.42%PGV 共聚物。在反应过程中,将 50ml 水中的 0.42wt% 的 (就单体总量而论) PGV (2.5g) 的分散体加入至预聚物混合物。

[0089] PGV 纳米粘土的量在基于单体总重量的 0.375-0.63wt% 之间变化。就预聚合步骤而言,分别使用 95-5 和 90-10wt% 的重量百分比混合单体 Sty 和 HEMA。分别使用 97.5-2.5 和 95-5wt% 的重量百分比混合单体 Sty 和 MAA。交联试剂二乙烯基苯 (DVB) 的量在就单体总量而言的 0.05-0.08wt% 之间变化。

[0090] 表 1.1. 根据本发明的实施例的概述

[0091]

实施例	简写	组合物进料预聚合				添加纳米粘土的 tR(min)
		Sty[wt%]	HEMA 或 MAA[wt%]	PGV 纳米 粘土[wt%] ¹	DVB[wt%]	
1	PSPHEMA95/05_0.42%PGV	95	5	0.42	0.08	90
2	PSPHEMA95/05_0.42%PGV_无 DVB	95	5	0.42	0	90
3	PSPHEMA95/05_0.6%PGV	95	5	0.63	0.08	90
4	PSPHEMA90/10_0.42%PGV	90	10	0.42	0.08	90
5	PSPMAA95/05_0.375%PGV	95	5	0.375	0.05	90
6	PSPMAA97.5/2.5_0.42%PGV	97.5	2.5	0.42	0.08	90
7	PSPMAA97.5/2.5_0.5%PGV	97.5	2.5	0.50	0.05	90

[0092] 1:就单体组合物中的单体总量而论

[0093] 表 1.2. 对比实施例的概述

[0094]

实施例	简写	组合物进料预聚合				添加纳米粘土的 tR(min)
		Sty[wt%]	HEMA [wt%]	PGV 纳米 粘土[wt%] ¹	DVB[wt%] ¹	
A	PS100_0.42%PGV_AOT	100	0	0.42	0	90
B	PS100_0.375%PGV_AOT	100	0	0.375	0	90
C	PS100_0.42%PGV-1	100	0	0.42	0.08	90
D	PS100_0.42%PGV-2	100	0	0.42	0.08	90
E	PSPHEMA90/10_0.375%PGV_tR=70 无 DVB	90	10	0.375	0	70
F	PSPHEMA90/10_0.42%PGV_tR=0	90	10	0.42	0.08	0

[0095] 1:就单体组合物中的单体总量而论

[0096] 就包含 PGV 纳米粘土的 WEPS 珠粒而言的一般配方

[0097] 就包含 PGV 纳米粘土的 WEPS 珠粒而言的一般配方总结于表 2 中。就 PSPHEMA95/05_0.42%PGV 批次(实施例 1)而言,计算的量列于表 2 的第三栏中。字母“x”表示单体进料中使用的 Sty 单体的重量百分比。表 3 显示了用于制备包含 PGV 纳米粘土的 WEPS 珠粒的不同合成步骤。表 4 总结了用于使 PGV 纳米粘土分散于水中的流程。

[0098] 表 2. 就合成包含 PGV 纳米粘土的 WEPS 珠粒而言的配方

[0099]

反应物	一般量	具体量 实例: PSPHEMA95/05_0.42%PGV (实施例 1) x=95 wt%(600 g 总单体)
1)苯乙烯(Sty)	x wt%	570 g
2)甲基丙烯酸-2-羟基乙酯(HEMA)	(100-x) wt%	30 g
3)引发剂: 过氧化二苯酰(DBPO)	0.45 wt%(的单体总重量)	2.7 g(0.45 wt%)
4)交联试剂: 二乙烯基苯(DVB)	0.05-0.08 wt%(的 Sty 单体重量)	0.48 g(0.08 wt%)
5)蒙脱石纳米粘土(Nanocor PGV 纳米粘土) ¹	0.375-0.63 wt%(的单体总重量)	2.50 g(0.42 wt%)
6)水(反相乳液)	5-10 wt%(的单体总重量)	50.0 g(8.3 wt%)
7)水(悬浮液)	单体总重量的 2 倍	1200 g
8)悬浮液稳定剂聚(乙烯基醇): Mowiol 40-88	0.4 wt%(的悬浮液水总重量)	4.8 g(0.4 wt%)

[0100] 1) 使用高剪切混合(IKA Ultra-Turrax T8)和超声(Sonics Vibra Cell)的组合使 PGV 纳米粘土均匀化于水中(参见表 4 中的流程)。

[0101] 表 3. 用于制备包含 PGV 纳米粘土的 WEPS 珠粒的合成步骤

[0102]

步骤	温度	搅拌速度[rpm] ¹	时间[min]
A: 在 6 中分散 5 B: 在 7 中溶解 8	室温 80-90℃	(参见表 4)	就在水中分散 PGV 纳米粘土而言 100-120 min, 就溶解 Mowiol 40-88 而言 45-60 min
C: 将 1+2+3+4 添加 至反应器	20℃	250	-
D: 加热反应混合物	至 88-89℃	250-300	20-30
E: 等温时期	88-89℃	250-300	70-90(tR=0) ²
F: 加入(5+6)	88-89℃(温度略微 降低)	450-600	<1(tR=70-90)
G: 等温时期	88-89℃	450-600	20-40(tR=90-110)
H: 将(7+8)加入至 反应器	88-89℃(温度略微 降低)	500-550	<5
I: 将反应混合物加 热	至 90℃	450-500	15-20
J: 等温时期	90℃	450-500	225-250(tR=360)
K: 冷却	50℃	350-400	20-30

[0103] 1) 使用由具有两个 4 叶片螺旋桨、使用 30° 螺距 (pitch) 的杆构成的搅拌器完成搅拌。

[0104] 2) tR 为累积反应时间, 其在步骤 E(tR=0) 开始。总反应时间 (步骤 E-J) 总是 360min。

[0105] 表 4. 用于将 PGV 纳米粘土分散于水中的一般流程

[0106]

步骤	时间[min]	设置
1)高剪切混合	30	15000-20000 rpm
2)超声	30	750 W
3)高剪切混合	20	15000-20000 rpm
4)超声	30	750 W
5)高剪切混合	10	15000-20000 rpm

[0107] 实施例 1 (PSPHEMA95/05_0.42%PGV)

[0108] 以如下方式制备 PSPHEMA95/05_0.42%PGV。首先, 使用高剪切混合器 (IKA Ultra-Turrax T8) 和超声探针 (Sonics Vibra Cell) 将 2.50g 纳米粘土 (来自 Nanocor 的 Nanocor PGV) 分散于 50g 水中 (步骤 A)。分散流程总结于表 4 中。

[0109] 此外, 将 1200g 包含 4.8g (0.4wt%) 聚 (乙烯基醇) (Mowiol40-88) 的水放置在烧杯中并且随后分步加热至 90℃ (步骤 B)。将单体 Sty 和 HEMA 与引发剂 DPBO 和交联试剂 DVB 在一起加入至装配有电动搅拌器、回流冷却器、温度传感器和氮进口的双壁反应器 (步骤 C)。

[0110] 在整个反应过程中, 使用 0.5L/min 的氮流量吹扫反应器。搅拌速度设置在 300rpm 下并且将反应温度设置在 89℃ 下 (步骤 D)。在反应混合物的温度达到 89℃ 时反应时间 tR 开始 (步骤 E)。随后将反应混合物保持在 89℃ 下直至 tR=90min。在 tR=90min 时, 将搅拌

速率设置在 600rpm 下并且将分散于环境温度的水 (50g) 中的 PGV 纳米粘土 (2.50g) 分散体缓慢加入至粘性单体 / 聚合物反应混合物 (步骤 F)。归因于水的加入, 本体反应混合物的温度降低至 81℃, 但是在 10min 内增加至 89℃。继续搅拌 20min (步骤 G)。在 $t_R=110\text{min}$ 时, 将搅拌速率降低至 500rpm。随后, 在剧烈搅拌下 (500rpm), 将 1200g 包含 4.8g 聚 (乙烯基醇) (Mowiol40-88) 的水 ($T=88^\circ\text{C}$) 缓慢加入至粘性反应混合物 (步骤 H)。归因于悬浮水的加入, 反应混合物的温度降低至 85℃。然后将反应温度设置在 90℃ 下并且将搅拌速度降低至 470rpm (步骤 I)。在大约 15min 之后达到 90℃ 的希望的反应温度。然后将反应保持在该温度下 4h (步骤 J) (总反应时间 6h, 从 $t_R=0$ 开始, 参见步骤 E)。将反应混合物冷却至 50℃ (步骤 K) 并且通过在 80 μm 的聚酯筛上过滤反应产物收集珠粒。使用薄纸擦净聚酯筛的外部。然后从聚酯筛取下珠粒并且放置在 50℃ 下不使用真空的干燥箱中 3.5h 以尽可能多地除去珠粒外部的水。

[0111] 实施例 2-7

[0112] 已经以与实施例 1 相同的方式进行实施例 2-7, 除了参数如表 1 中所总结地变化。

[0113] 对比实施例 A-F

[0114] 通过与 Lee 等人 (Shen, J.; Cao, X.; Lee, J. Polymer 2006, 47, 6303-6310) 所做的方式进行对比实施例 A-B。就这些批次而言, 在预聚合开始时, 将乳化剂双 (2-乙基己基) 磺基丁二酸钠 (AOT) 加入至反应混合物。然而, 在悬浮聚合步骤过程中, 珠粒的成团发生在 2.5-4h 的反应时间之后。

[0115] 以与实施例 1 相同的方式进行对比实施例 C-F, 除了参数已经如表 1-2 中所总结地变化。实施例 C-D 中没有使用极性共聚单体。在实施例 E 中, 将反应混合物保持在 89℃ 下直至 $t_R=70\text{min}$, 在此时加入纳米粘土分散体, 而不是如根据本发明的实施例中的 90min。此外, 没有加入 DVB。在实施例 F 中, 在反应混合物的温度达到 89℃ ($t_R=0\text{min}$) 之后立即加入纳米粘土分散体。

[0116] 结果

[0117] 差示扫描量热法 (DSC)

[0118] 在烘箱中在真空下在 60℃ 下干燥样品 24h 以除去珠粒内部的捕集水。就 DSC 测定而言, 使用 10℃/min 的加热和冷却速率和分别在 -50 和 150℃ 下的 2min 的等温时期使温度在 -50 和 150℃ 之间变化。仅仅评估第二 DSC 加热运行。PSPHEMA90/10_0.42%PGV (实施例 4) 和 PSPMAA97.5/2.5 (实施例 6) 的第二 DSC 加热运行分别显示于图 1(a) 和 1(b) 中。

[0119] 就 PSPHEMA90/10_0.42%PGV (实施例 4) 而言, 图 1(a) 中热流的衍生物显示了只有单峰, 其最大值在 93℃ 下。在使用过热蒸汽的起泡方法过程中, 单一的 T_g 应该促成均匀的泡沫。

[0120] 就显示于图 1(b) 中的 PSPMAA97.5/2.5_0.42%PGV (实施例 6) 批次而言, 可以在一起观察到在 88℃ 下具有其最大值的尖峰与具有 121℃ 的终末温度的峰尾。

[0121] 结果总结于表 5 中。 T_{end} 定义为转变结束时所处的温度。

[0122] 表 5 合成的 WEPS 批次的 DSC 结果

[0123]

实施例	样品名称	DSC 加热运行 2	
		T _g [°C]	T _{end} [°C]
1	PSPHEMA95/05_0.42%PGV	93	
2 ok	PSPHEMA95/05_0.42%PGV_无 DVB	94	
3 ok	PSPHEMA95/05_0.6%PGV	92	
4 ok	PSPHEMA90/10_0.42%PGV	93	
5 ok	PSPMAA95/05_0.375%PGV	94	138
6 ok	PSPMAA97.5/2.5_0.42%PGV	88	121
7 ok	PSPMAA97.5/2.5_0.5%PGV	95	119
C ok	PS100_0.42%PGV-1	90	
E ok	PSPHEMA90/10_0.375%PGV_tR=70_无 DVB	94	
F ok	PSPHEMA90/10_0.42%PGV_tR=0	91	

[0124] 样品 PSPHEMA90/10_0.6%PGV (苯乙烯:HEMA 的重量比=90:10,就所有单体而论的 0.6wt% 的 PGV) 也是在加压反应器中在 4bar 的压力下制备的。通过 DSC 测定该样品具有 103°C 的 T_g。相似地,样品 PSPHEMA90/10_0.42%PGV (苯乙烯:HEMA 的重量比=90:10,就所有单体而言的 0.42wt% 的 PGV) 是在加压反应器中在 4bar 的压力下制备的。该样品具有 104°C 的 T_g。

[0125] Karl Fischer(KF) 滴定法

[0126] 通过 Karl Fischer 滴定法确定合成珠粒内部的水的量。就表 1 中列出的大多数批次而言,将 8.3wt% 的水(基于单体总量)加入至预聚物混合物。如果在珠粒内部捕集所有添加的水,那么将要理论上存在就聚合物、水和纳米粘土的总重量而论的 7.7wt% 的水。

[0127] 以使得将要尽可能多地除去表面上存在的水的方式干燥珠粒,但是应该保留珠粒内部的水。因此,在烘箱中在 50°C 下(不使用真空)干燥所有的样品 3.5h。当从烘箱中取出时,珠粒不再是粘性的。然而,珠粒内部和表面上总是存在平衡,使得在一些储存时间之后,珠粒再次变成粘性的。可以认为存在于表面上的水的该薄膜是相似的并且因此可以在不同样品之间做出比较。

[0128] 表 6 给出了合成批次和相应的测定的水含量的概述。在烘箱中干燥之后,将珠粒筛分成 3 个部分:400-600 μm、600-800 μm、800-1180 μm。为各个部分确定水的捕集量。从表 6 中,可以看到捕集水的量取决于珠粒尺寸。较小的珠粒具有较大的表面/体积比,使得相比于大的珠粒,在停留时间过程中在烘箱中蒸发了相对更多的水。因此,在干燥之后,小的珠粒通常将包含比来自相同批次的大的珠粒更少的水。就大多数批次而言,水的捕集量小于可以理论上存在的水的量(7.7wt%)。

[0129] 表 6 就合成的包含 PGV 纳米粘土的 WEPS 批次而言的水含量

[0130]

实施例	样品名	以重量百分比计的水含量		
		400-600 μm	600-800 μm	800-1180 μm
1 ok	PSPHEMA95/05_0.42%PGV	-	-	5.5
2 ok	PSPHEMA95/05_0.42%PGV_无 DVB	8.9	8.4	11.1
3 ok	PSPHEMA95/05_0.6%PGV	7.5	7.6	8.0
4 ok	PSPHEMA90/10_0.42%PGV	4.1	4.1	6.3
5 ok	PSPMAA95/05_0.375%PGV	4.5	5.7	6.6
6 ok	PSPMAA97.5/2.5_0.42%PGV	8.4	8.5	8.4
7 ok	PSPMAA97.5/2.5_0.5%PGV	-	-	6.5
C ok	PS100_0.42%PGV-1	2.5	3.8	4.7
E ok	PSPHEMA90/10_0.375%PGV_tR=70_无 DVB	3.1	3.3	3.5
F ok	PSPHEMA90/10_0.42%PGV_tR=0	2.0	2.8	5.1
G	PSPHEMA90/10	0.6	0.8	1.1

[0131] 以与实施例 4 相同的方式制备对比实施例 G,除了没有使用纳米粘土和预聚合步骤在 85℃而不是 88-89℃的温度下进行。

[0132] 可以看到根据本发明的珠粒中的水含量一般高于根据对比实施例的珠粒中的。

[0133] 起泡之前和之后的形态

[0134] 未起泡的珠粒

[0135] 将 SEM 用于研究合成珠粒的形态。因此,通过使用旋转切片机切下切片制备珠粒横截面并且随后使用金溅射表面。来自不同批次的未起泡的珠粒的横截面显示于图 2(a)-(f) 中。图 2(a) 显示了来自对比实施例 C(PS_0.4%PGV) 批次的珠粒。横截表面到处可以看到大孔洞。这些孔洞源自在珠粒内部捕集的水液滴。可以看到孔洞不是随机分布在表面上的。该结果最可能归因于在预聚合步骤过程中加入至 PS/Sty 混合物的 PGV 纳米粘土/水混合物的非均匀分布。该形态将导致不良的起泡能力,如通过可压缩性测试验证的,所述测试如以下描述。从该结果中可以总结出需要额外的乳化剂(例如 AOT)以改进 PS/Sty 混合物中 PGV 纳米粘土/水混合物的分布。然而,乳化剂(例如 AOT)使悬浮稳定性不稳定。

[0136] 图 2(b) 显示了 PSPMAA97.5/2.5_0.42%PGV 珠粒(实施例 6)的横截面。可以看出相比于均聚物 PS_0.42%PGV(对比实施例 C)批次,MAA 与 PGV 纳米粘土的组合导致了更加随机的水液滴分布。

[0137] 图 2(c) 显示了 PSPHEMA95/05_0.42%PGV 批次的横截面。可以观察到相比于 PSPMAA97.5/2.5_0.42%PGV(实施例 6)珠粒(图 2(b))中的孔洞尺寸,其孔洞的平均尺寸更小。因此,共聚单体 HEMA 降低了孔洞尺寸,甚至多于共聚单体 MAA。然而,相比于在中心,接近珠粒的边缘存在更多的孔洞,其可以负面地影响这些珠粒的均匀起泡。

[0138] 图 2(d) 显示了 PSPHEMA90/10_0.42%PGV(实施例 4)批次的横截面。再一次,存在小的孔洞。相比于图 2(c),增加的 HEMA 分数导致了横截表面上孔洞的甚至更均匀的分布。

[0139] 图 2(e) 显示了不使用纳米粘土制备的 WEPS 珠粒的横截面。用于制备珠粒的单体是具有 95:5 的重量比的苯乙烯和 MAA(PSPAA95/05)。可以看到 WEPS 珠粒内部的水液滴大

并且分布不均匀。

[0140] 图 2(f) 显示了不使用纳米粘土制备的 WEPS 珠粒的横截面。用于制备珠粒的单体是具有 85:15 的重量比的苯乙烯和 HEMA (PSPHEMA85/15)。可以看到表面上的孔洞数目是有限的。尽管孔洞比就图 2(d) 的 PSPAA95/05 样品而言的分布更加随机,一些孔洞相当大并且因此可以在膨胀后不导致均匀泡沫。

[0141] 使用过热蒸汽的起泡

[0142] 将过热蒸汽用于合成的 WEPS 批次的可膨胀性测试。用于 WEPS 珠粒起泡的起泡温度为大约 120–130℃。

[0143] 压缩测试

[0144] 通过在手指和拇指之间压缩珠粒测验膨胀 WEPS 珠粒的可压缩性。在压缩之前和之后 ($L_{\text{compressed}}$) 测定膨胀珠粒厚度 (L_0)。

[0145] 表 7. 来自使用“手指 – 拇指”方法的可压缩性测试的结果

[0146]

实施 例	样品名	直径尺寸	$L_0(\text{mm})$	$L_{\text{compressed}}$	压 缩 (%)
1 ok	PSPHEMA95/05_0.42%PGV-2	$1.18\text{mm} < f < 1.7\text{mm}$	3.0	2.0	33
2 ok	PSPHEMA95/05_0.42%PGV_无 DVB	$1.18\text{mm} < f < 1.7\text{mm}$	2.8	1.9	33
3 ok	PSPHEMA95/05_0.6%PGV	$1.18\text{mm} < f < 1.7\text{mm}$	3.3	2.1	38
4 ok	PSPHEMA90/10_0.42%PGV	$1.18\text{mm} < f < 1.7\text{mm}$	3.5	2.3	36
6 ok	PSPMAA97.5/2.5_0.42%PGV	$1.18\text{mm} < f < 1.7\text{mm}$	3.2	2.1	34
D ok	PS100_0.42%PGV-2	$800\mu\text{m} < f < 1.18\text{mm}$	2.4	2.1	13
E ok	PSPHEMA90/10_0.375%PGV_ tR=70_无 DVB	$1.18\text{mm} < f < 1.7\text{mm}$	2.5	2.2	12
F ok	PSPHEMA90/10_0.42%PGV_ tR=0	$1.18\text{mm} < f < 1.7\text{mm}$	2.0	2.0	0
ok	常规 EPS	$800\mu\text{m} < f < 1.18\text{mm}$	2.9	1.4	52

[0147] 将不是水膨胀的常规膨胀聚苯乙烯 (常规 EPS) 的可压缩性包括在表中用于比较。

[0148] 就 PS100_0.42%PGV-2 (实施例 D) 和常规 EPS 而言,将具有 $800\mu\text{m}$ 和 1.18mm 之间的直径的珠粒用于通过“手指 – 拇指”方法的可压缩性测试,因为没有可得的具有 $1.18\text{mm} < f < 1.7\text{mm}$ 的更大的珠粒。

[0149] 可以从中表 7 看到根据本发明制备的珠粒显示出大的压缩。表 7 中的结果进一步显示不使用极性共聚单体 (实施例 D) 制备的珠粒难以压缩,尽管存在 4.7wt% 的水 (根据如以上描述的 KF 滴定法测定)。就根据本发明制备的珠粒而言,对 HEMA 和 MAA 来说都获得了良好的压缩。

[0150] 将 PGV 纳米粘土 / 水分散体加入至预聚合混合物所处的时间大大影响了可压缩性。就其中在 $tR=0\text{min}$ 时 (在达到反应温度之后即刻) 加入 PGV 纳米粘土 / 水分散体的对

比实施例 F 而言,发现珠粒不可压缩。珠粒也具有粗糙表面。

[0151] 发现添加小 DVB 部分导致了在压缩过程中的增加的弹性变形。就其中不添加 DVB 的实施例 2 而言,在释放压力后没有观察到厚度的增加。

[0152] 在其中在 $t_R=70\text{min}$ 时添加 PGV 纳米粘土 / 水分散体并且不添加 DVB 的实施例 E 中,珠粒难以压缩,并且在释放压力后没有观察到厚度的增加。

[0153] 实施例 1-2 导致了比实施例 3 更光滑的珠粒表面。

[0154] 起泡珠粒

[0155] 图 3(a) 显示了实施例 6 的膨胀 WEPS 珠粒的横截面,其中将 MAA 用作共聚单体。珠粒已经成功膨胀。然而,在珠粒中心可见大孔 (cell),而更接近边缘可以观察到更小的孔。

[0156] DSC 测定已经显示了这些 PSPMAA 共聚物主要由 PS 均聚物和共聚物链中具有低和高 Sty/MAA 比的共聚物的小部分构成。该 T_g 值的分布可以导致较不那么均匀的起泡过程和因此获得了由小孔和大孔构成的较不那么均匀的泡沫。

[0157] 图 3(b) 显示了膨胀 WEPS 珠粒的横截面,其中将 5wt% 的 HEMA 用作共聚单体。珠粒已经成功膨胀。可见一些大孔,但是最大的部分的孔瘪泡 (collapse) 了。

[0158] 图 3(c) 显示了实施例 4 的 WEPS 珠粒的横截面积,其中将 10wt% 的 HEMA 用作共聚单体。珠粒已经成功膨胀。横截表面上到处存在小孔。因此,如图 2(d) 中显示的原始形态显示了获得具有均匀孔结构的泡沫的标准是:具有小水液滴均匀分布在珠粒各处的 WEPS 珠粒。

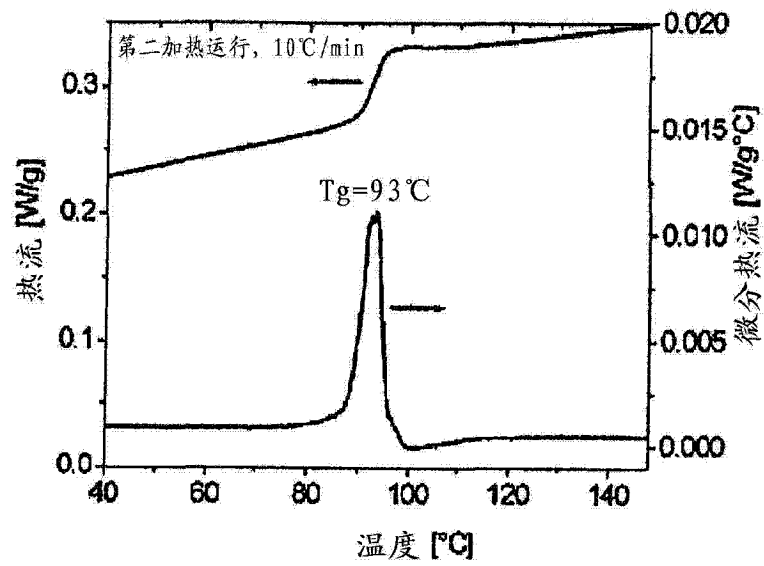


图 1(a)

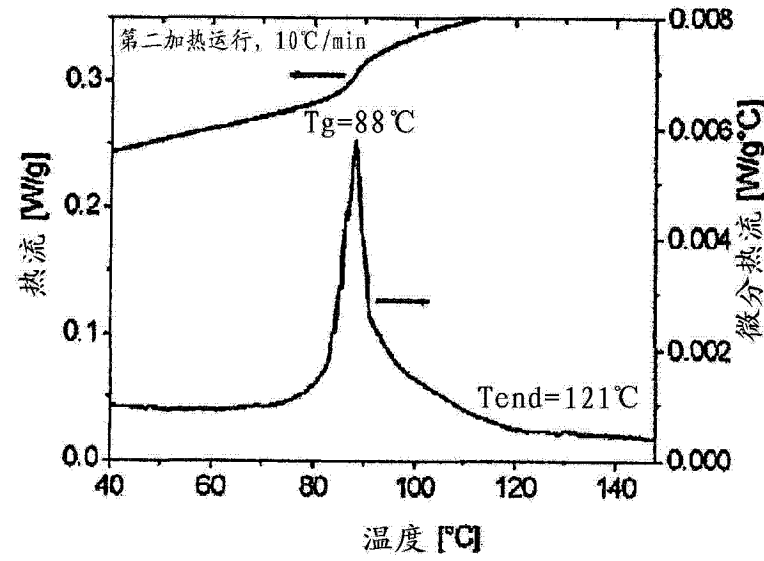


图 1(b)

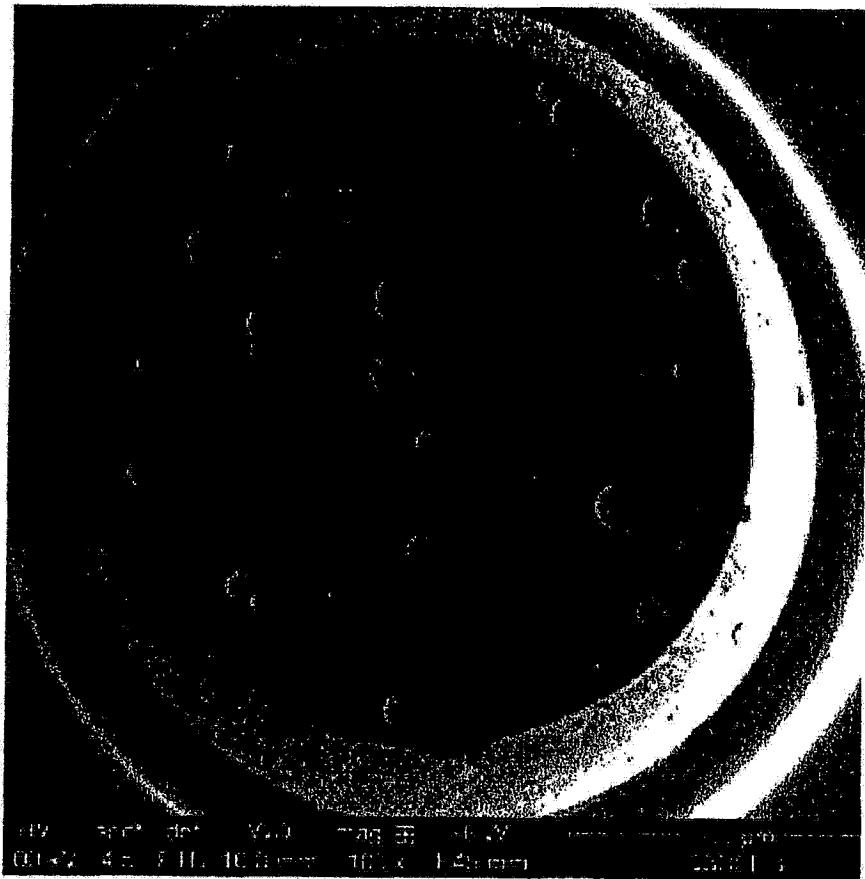


图 2(a)

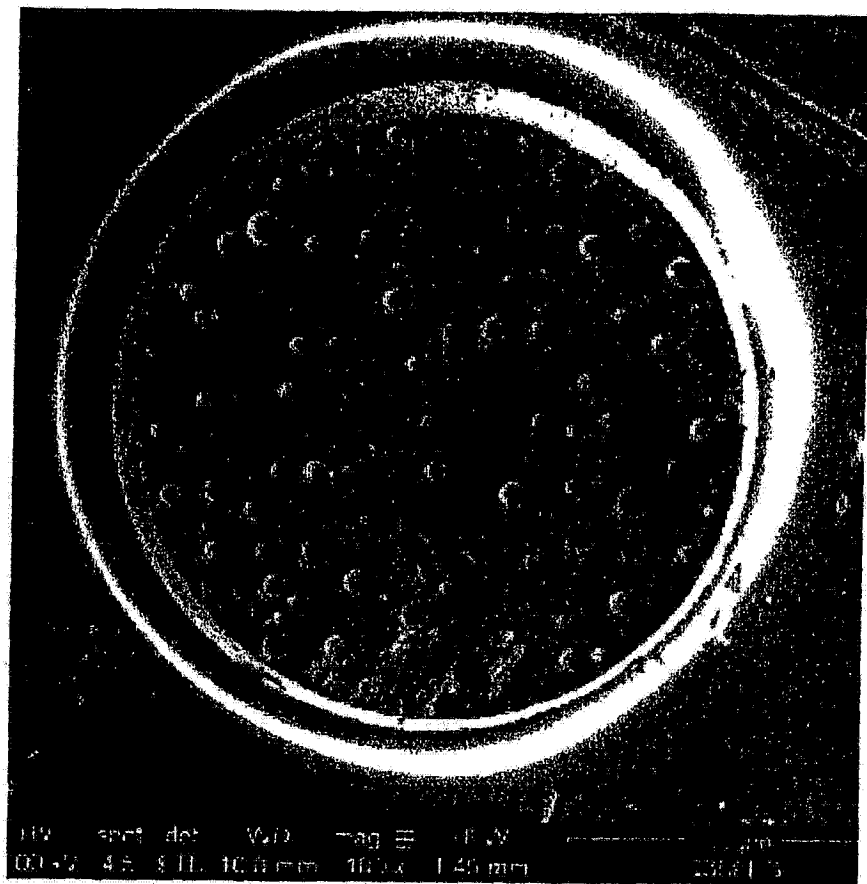


图 2(b)



图 2(c)

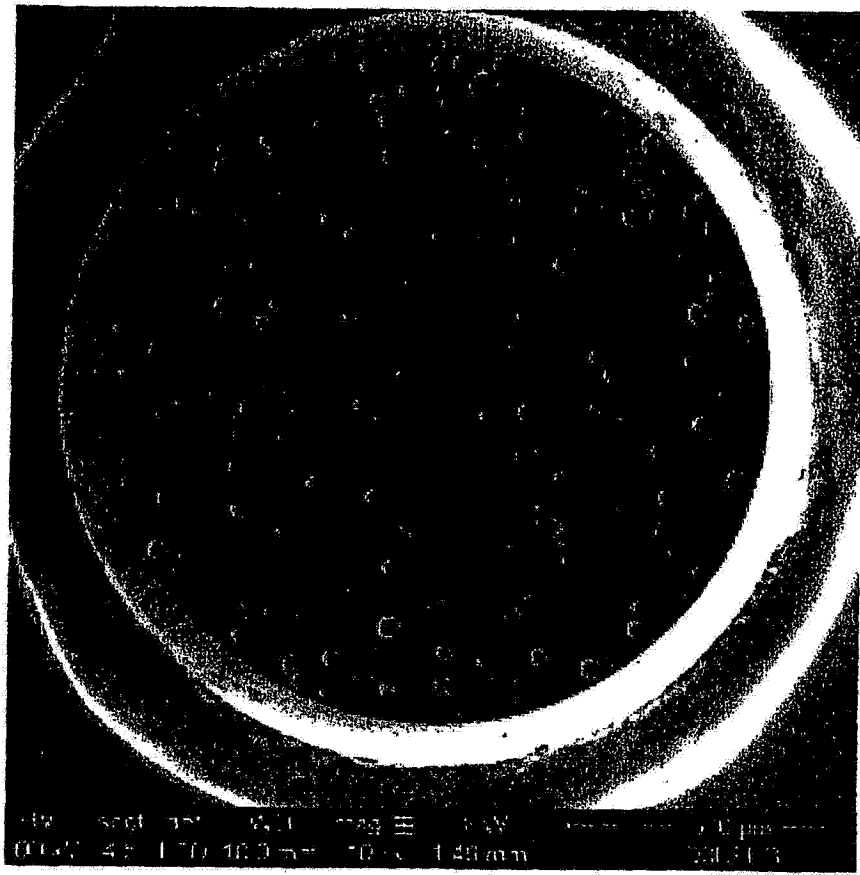


图 2(d)

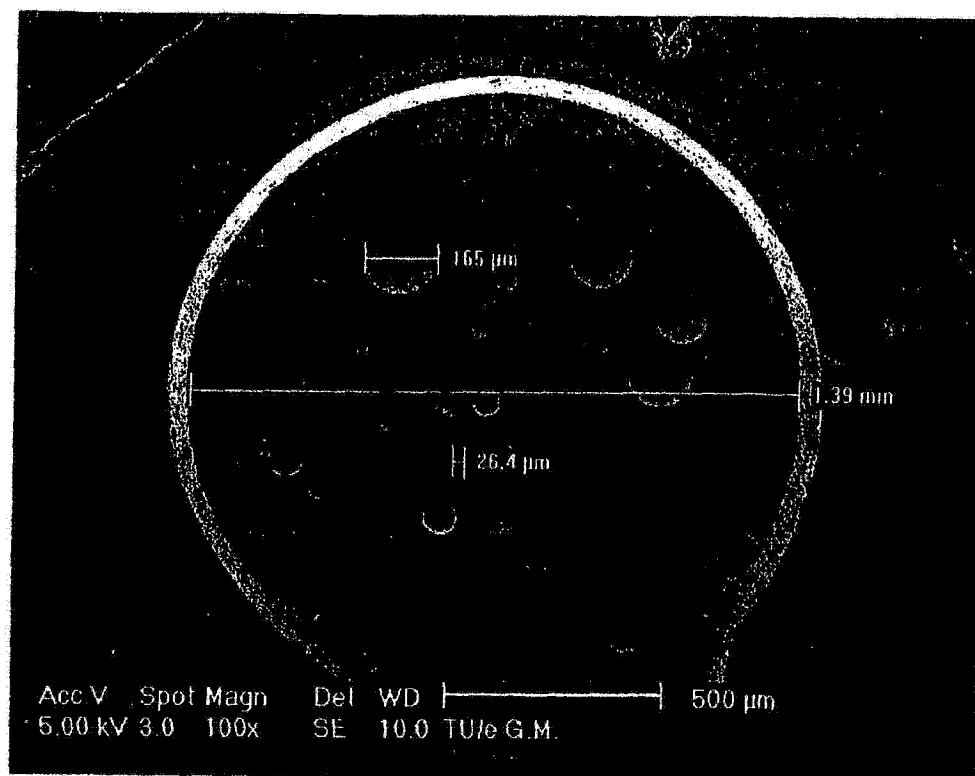


图 2(e)

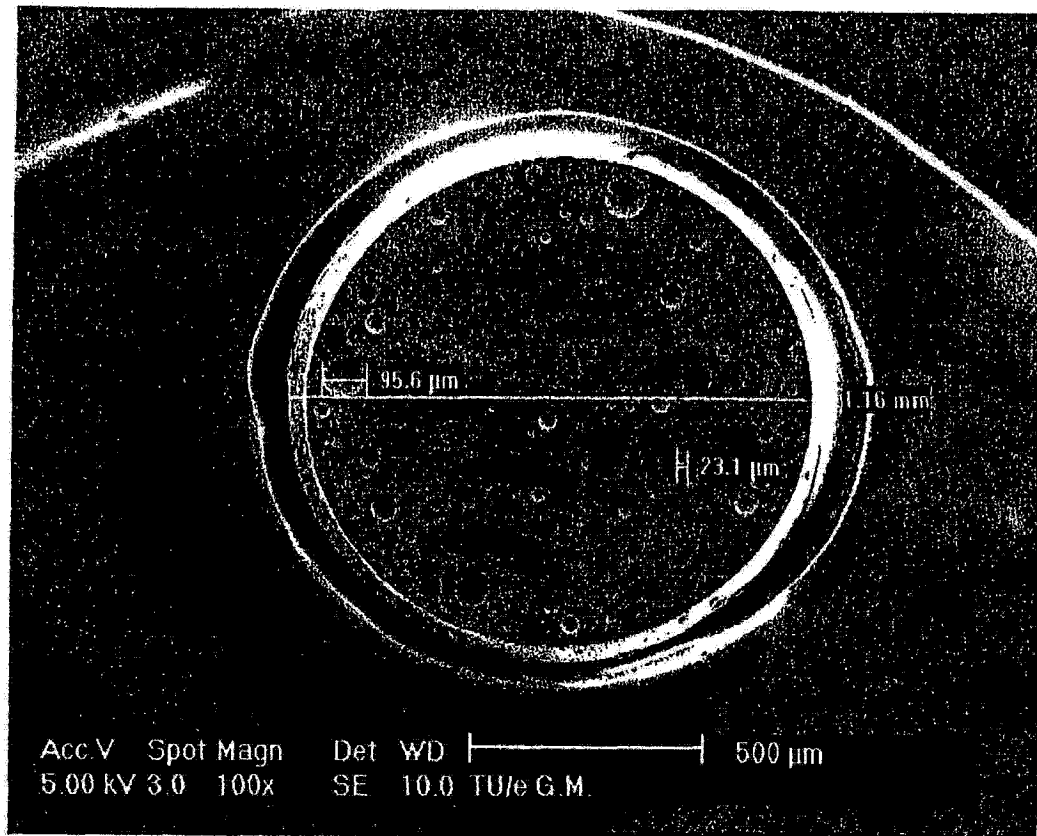


图 2(f)

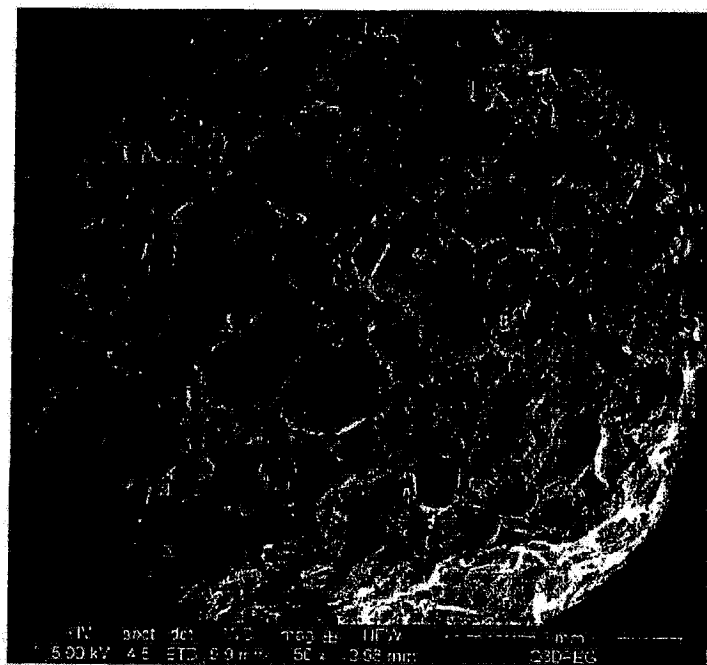


图 3(a)

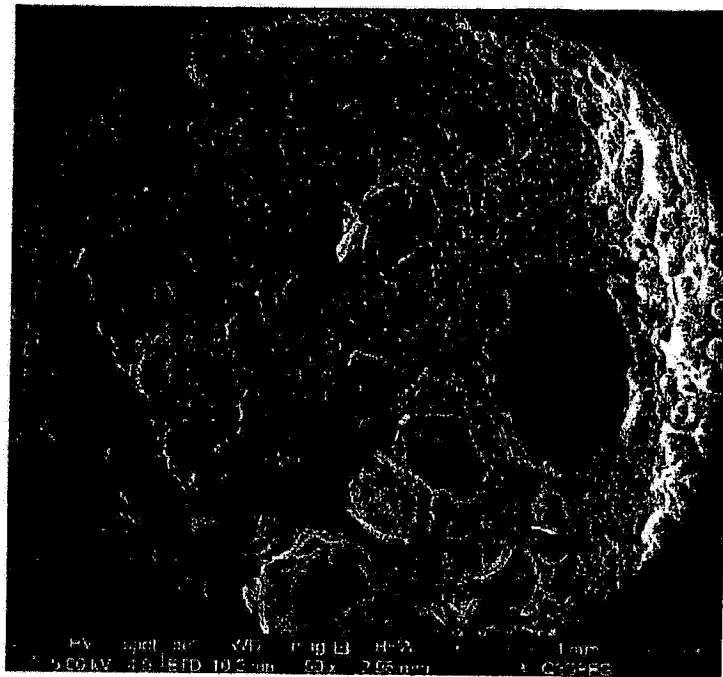


图 3(b)

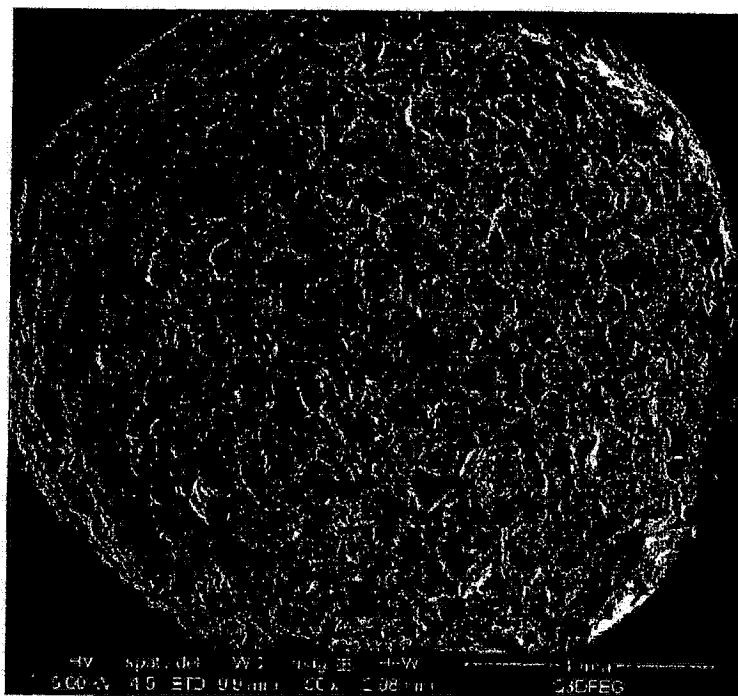


图 3(c)