

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B29C 43/02

//B29K25: 00,105:

04

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97125379. X

[45] 授权公告日 2001 年 6 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1067625C

[22] 申请日 1994. 4. 26 [24] 颁证日 2001. 5. 2

[21] 申请号 97125379. X

分案原申请号 94190151. 3

[30] 优先权

[32] 1993. 4. 27 [33] JP [31] 122143/1993

[73] 专利权人 旭化成工业株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 金子正道 木叶勋

[56] 参考文献

JP3182529 1991. 8. 8 C08J9/16

JP4088006 1992. 3. 19 C08F287/00

审查员 何文

[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

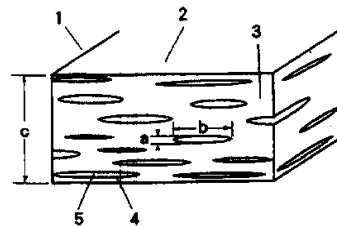
代理人 刘金辉

权利要求书 3 页 说明书 51 页 附图页数 2 页

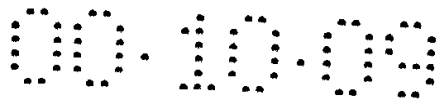
[54] 发明名称 生产发泡模塑聚苯乙烯制品的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种生产发泡模塑聚苯乙烯制品的方法,包括在模塑机中模塑橡胶改性苯乙烯聚合物的膨胀发泡珠粒,从而在该模塑机中熔接膨胀发泡珠粒,各膨胀发泡珠粒包括由构成珠粒间质的孔壁所确定的闭孔。间质包括(a)苯乙烯聚合物连续相和(b)分散于苯乙烯聚合物连续相(a)的橡胶相,其中橡胶相包含大致扁平的丁二烯聚合物橡胶粒子,各橡胶粒子至少包埋一个苯乙烯聚合物粒子;其中橡胶粒子以层状构型沿孔壁厚度方向排列,且被取向,以使各橡胶粒子的长轴基本平行于孔壁的两个表面,而且孔壁和各橡胶粒子满足特定尺寸关系。该方法可有利地用于生产具有优异机械性能的各种模塑制品如包装材料 and 缓冲材料或衬垫。



ISSN 1008-4274



## 权 利 要 求 书

---

1. 一种发泡模塑聚苯乙烯制品，包括橡胶改性苯乙烯聚合物的膨胀发泡珠粒，其中所述膨胀发泡珠粒熔接在一起，所述各膨胀发泡珠粒包含许多由构成该珠粒间质的孔壁所确定的闭孔，上述各孔壁包含间隔距离与其厚度相等的两个表面，

该间质包括：

(a) 苯乙烯聚合物连续相；和

(b) 分散于上述苯乙烯聚合物连续相(a)的橡胶相，橡胶相包含许多大致扁平的丁二烯聚合物橡胶粒子，各橡胶粒子至少有一个苯乙烯聚合物粒子包埋于其中；

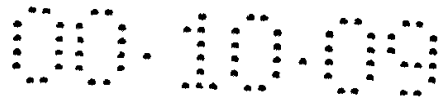
其中所述扁平橡胶粒子以层状构型沿所述孔壁的厚度方向排列，且被取向，以使各扁平橡胶粒子的截面的长轴从沿所述孔壁的厚度方向的孔壁截面来看基本平行于所述孔壁的两个表面，而且孔壁和各扁平橡胶粒子满足式 I 和 II：

$$0.01 \leq a/c \leq 0.2 \quad (\text{I}), \text{ 和}$$

$$10 \leq b/a \leq 70 \quad (\text{II})$$

其中 a 表示由橡胶粒子的所述截面的短轴长度测得的橡胶粒子厚度，单位为  $\mu\text{m}$ ；b 表示由橡胶粒子的所述截面的长轴长度所测得的橡胶粒子直径，单位为  $\mu\text{m}$ ，而 c 表示所述孔壁截面的厚度，单位为  $\mu\text{m}$ 。

2. 根据权利要求 1 的发泡模塑聚苯乙烯制品，其中所述各发



泡珠粒的表观密度为  $0.014-0.100\text{g}/\text{cm}^3$ 。

3. 根据权利要求 1 的发泡模塑聚苯乙烯制品，其中在各发泡珠粒中，所述苯乙烯聚合物连续相(a)在甲苯中于  $30^\circ\text{C}$  测得的特性粘度为  $0.6-0.9\text{dl}/\text{g}$ ，而所述间质具有溶胀指数为  $6.5-13.5$  的凝胶部分，所述凝胶部分被定义为在  $25^\circ\text{C}$  下用甲苯提取所述发泡珠粒的提取残渣，所述凝胶部分的溶胀指数定义为由式 III 所得的值 (B)：

$$B = (W_1 - W_2) / W_2 \quad (\text{III})$$

其中  $W_1$  表示在  $25^\circ\text{C}$  下用甲苯溶胀的凝胶部分的重量， $W_2$  表示所述溶胀的凝胶部分干燥后所得的凝胶部分的重量。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的发泡模塑聚苯乙烯制品，其中在各发泡珠粒中，所述扁平橡胶粒子包含至少一种选自聚丁二烯和苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的丁二烯聚合物。

5. 根据权利要求 1-3 中任一项的发泡模塑聚苯乙烯制品，其中在各发泡珠粒中，所述苯乙烯聚合物连续相(a)包含至少一种选自聚苯乙烯和苯乙烯含量为 50% 或更高的苯乙烯共聚物的苯乙烯聚合物。

6. 根据权利要求 1-3 中任一项的发泡模塑聚苯乙烯制品，其中在各发泡珠粒中，各扁平橡胶粒子具有核-壳结构，在该结构中单个苯乙烯聚合物粒子包埋于构成壳的所述橡胶粒子中作核。

7. 根据权利要求 1-3 中任一项的发泡模塑聚苯乙烯制品，其中在各发泡珠粒中，所述橡胶分散相由如下一种混合物组成：占所述橡胶分散相重量的 80% 重量或更多的具有核-壳结构的扁平橡胶粒子，其中单个苯乙烯聚合物粒子包埋于构成壳的所述橡胶

粒子中作核，和占所述橡胶分散相重量的 20% 重量或更少的具有沙拉米香肠结构的扁平橡胶粒子，其中各橡胶粒子包埋至少两个苯乙烯聚合物粒子。

8. 根据权利要求 1 的发泡模塑聚苯乙烯制品，其中在各发泡珠粒中，式 (II) 中  $b/a$  的值为 10 - 40。

9. 根据权利要求 1 - 3 中任一项的发泡模塑聚苯乙烯制品，为包装材料。

10. 根据权利要求 1 - 3 中任一项的发泡模塑聚苯乙烯制品，为缓冲材料。

11. 根据权利要求 1 - 3 中任一项的发泡模塑聚苯乙烯制品，为衬垫。

# 说 明 书

---

## 生产发泡模塑聚苯乙烯制品的方法

本发明涉及一种生产发泡模塑聚苯乙烯制品的方法。更具体地说，本发明涉及一种生产发泡模塑聚苯乙烯制品的方法，包括在模塑机中模塑橡胶改性苯乙烯聚合物的膨胀发泡珠粒，从而在模塑机中熔接该膨胀发泡珠粒，各膨胀发泡珠粒包含许多由构成珠粒间质(matrix)的孔壁所确定的闭孔。各孔壁包含间隔距离与孔壁厚度相等的两个表面。间质包括：(a)苯乙烯聚合物连续相；和(b)分散于上述苯乙烯聚合物连续相(a)的橡胶相，其中橡胶相包含许多大致扁平的丁二烯聚合物橡胶粒子，各橡胶粒子至少有一个苯乙烯聚合物粒子包埋于其中；扁平橡胶粒子以特定层状构型沿孔壁的厚度方向排列。用于本发明方法中的橡胶改性苯乙烯聚合物的膨胀发泡珠粒将发泡剂气体滞留于闭孔内的能力极佳。因而，本发明方法可有利地用于生产各种发泡模塑聚苯乙烯制品，例如包装材料和缓冲材料或抗裂能力（如抗破裂能力）得到提高的衬垫。

苯乙烯聚合物的膨胀发泡珠粒可模制成不同的成型制品。在模制过程中，将膨胀发泡珠粒进一步发泡(或膨胀)而得到最终发泡模制品。所得的发泡模制品可广泛用作例如包装材料和缓冲材料或衬垫。然而，由苯乙烯聚合物的常规膨胀发泡珠粒制得的发泡模

制品的抗裂能力(如抗破裂能力)不足。所以,例如将由苯乙烯聚合物的常规膨胀发泡珠粒制得的发泡模制品用作包装重量相对较大的物品的缓冲材料及运输该包装了的物品时,则会出现如下危险:当该包装了的物品在运输过程中受到振摇或碰撞时,缓冲材料会破裂。当该包装了的物品在缓冲材料破裂后进一步反复受到碰撞时,该物品就有可能受损。缓冲材料的破裂可通过增加其厚度而防止。但增加在包装物品中使用的缓冲材料厚度不可避免地使所得包装的体积不利地增加,以至降低运输效率。

为了解决以上问题,已有人提议由加有丁二烯聚合物的苯乙烯聚合物,即橡胶改性苯乙烯聚合物制备膨胀发泡珠粒。

未审查的日本专利申请公开说明书 No. 56-67344 公开了一种苯乙烯聚合物的膨胀发泡珠粒,其中苯乙烯聚合物中分散有未取向的橡胶粒子。在上述日本专利文件中,据称由所公开的橡胶改性苯乙烯聚合物的膨胀发泡珠粒制得的发泡模制品具有改进的冲击强度。然而,因为分散于苯乙烯聚合物中的橡胶粒子是非取向的,所以在橡胶改性苯乙烯聚合物的膨胀过程中橡胶粒子难以与孔的形成一致变化。因此在橡胶改性苯乙烯聚合物的膨胀过程中,橡胶粒子有可能不利地暴露于孔壁表面或伸入孔中,从而给孔带来不利影响。尤其在制备孔壁厚度很小的高度膨胀发泡珠粒时,暴露于表面或伸入孔中的橡胶粒子可能会损坏孔壁,因而发泡剂气体在孔中的滞留不能令人满意。

未审查的日本专利申请公开说明书 No. 63-175043 公开了一种孔径均一的膨胀发泡珠粒，该发泡珠粒由苯乙烯聚合物制得，而苯乙烯聚合物是通过使苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物在苯乙烯单体中的溶液进行聚合而得到的。未审查的日本专利申请公开说明书 No. 2-311542 公开了一种使模制品的强度得到提高的膨胀发泡珠粒，其中珠粒由苯乙烯聚合物制得，而苯乙烯聚合物是通过使苯乙烯可溶橡胶在苯乙烯中的溶液进行聚合而得到的。然而，由上两篇日本专利文献所公开的膨胀发泡珠粒制得的发泡模制品的抗破裂能力不能令人满意。

发泡模制品的抗破裂能力取决于其不同物理性能，如抗压强度、抗张强度和伸长，以及发泡模制品中孔的结构。该发泡模制品的这些不同物理性能及孔的结构受分散于苯乙烯聚合物中的橡胶粒子的分散形态影响，该苯乙烯聚合物构成了用于制备发泡模制品的膨胀发泡珠粒的孔壁。

未审查的日本专利申请公开说明书 No. 3-182529 公开了一种树脂的膨胀发泡珠粒，该树脂通过将高抗冲聚苯乙烯和氢化了的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物进行机械共混而制备。然而，当橡胶组分与树脂机械共混时，该橡胶组分在树脂中的分散可能不均匀，这就不可避免地使得橡胶组分在树脂的膨胀发泡珠粒的孔壁中的分散不均匀。由于大的聚集橡胶粒子的存在，孔壁中橡胶组分的这种不均匀分散有可能引起孔壁破裂，形成大量开孔，从而使发泡

剂气体马上从中逸出。在孔壁厚度很小的高度膨胀发泡珠粒中，孔壁的破裂尤其普遍，因而该膨胀发泡珠粒的膨胀能力降低。当膨胀能力低的膨胀发泡珠粒在发泡下模制时，所得发泡模制品在珠粒之间不可避免地具有不希望有的空隙，这些空隙是由于膨胀发泡珠粒的不能令人满意的膨胀而在模制过程中形成的。有空隙的这类模制品具有很差的外观。

针对以上情况，本发明人业已进行了广泛深入的研究，目的是为了开发一种可有利地用于生产发泡模塑制品的橡胶改性苯乙烯聚合物的膨胀发泡珠粒。结果出乎意料地发现，对于包含许多由构成珠粒间质的孔壁所确定的闭孔的橡胶改性苯乙烯聚合物的膨胀发泡珠粒，当分散于间质中的橡胶粒子以层状构型沿孔壁厚度方向排列且各橡胶粒子的尺寸和孔壁的厚度满足特定的关系时，该膨胀发泡珠粒具有高闭孔率，且滞留发泡剂气体的能力极佳，从而当该膨胀发泡珠粒用来制备最终发泡模制品时，所得模制品不仅具有优异的抗破裂能力，而且具有极好的外观。这样，该发泡模制品可方便地用作例如包装材料和缓冲材料或衬垫。基于这些新发现，本发明得以完成。

因此，本发明的目的是提供一种用于生产不仅具有优异抗破裂能力、而且具有极好的外观的发泡模塑制品的方法。



根据如下详细的说明和权利要求书并结合附图，本领域的熟练工作者将能明白本发明的上述及其它目的，特征和优点。

图 1 是沿两个相互横切且沿孔壁厚度方向延伸的平面描划的用于本发明的膨胀发泡珠粒的孔壁的截面放大示意图，它说明了分散于本发明的发泡珠粒孔壁的苯乙烯聚合物连续相中的大致扁平的橡胶粒子的分散形态；

图 2(a)为用于本发明的发泡珠粒的放大示意图，其中切开一部分以展示该发泡珠粒的截面；

图 2(b)为图 2(a)的截面的一部分的放大示意图，该部分在图 2(a)中用虚线圈出；

图 3(a)是说明用一套四衬垫（最终发泡模制品）保护物品的方法的示意图，该衬垫由膨胀发泡珠粒制得，以便把该物品装于容器中（对装于容器中的被保护物品进行下落冲击试验）；

图 3(b)是装有以图 3(a)所示的方法包装的被保护物品的容器的示意图（示出在下落冲击试验中将与地板撞击的三个侧面和一个角）。

根据本发明，提供了一种生产发泡模塑聚苯乙烯制品的方法，包括在模塑机中模塑橡胶改性苯乙烯聚合物的膨胀发泡珠粒，从而在模塑机中熔接该膨胀发泡珠粒，各膨胀发泡珠粒包含许多由构成珠粒间质的孔壁所确定的闭孔，各孔壁包含两个间距等于孔壁厚度的表面，该间质包含：

(a) 苯乙烯聚合物连续相；和

(b) 分散于苯乙烯聚合物连续相(a)中的橡胶相，该橡胶相包含许多大致扁平且至少有一个苯乙烯聚合物粒子包埋于其中的丁二烯聚合物橡胶粒子；

其中扁平橡胶粒子以层状构型沿孔壁厚度方向排列，且被取向，以使各扁平橡胶粒子的截面的长轴从沿孔壁厚度方向的孔壁截面来看基本平行于孔壁的两个表面，而且孔壁和各扁平橡胶粒子满足式 I 和式 II：

$$0.01 \leq a/c \leq 0.2 \quad (I) \quad \text{和}$$

$$10 \leq b/a \leq 70 \quad (II)$$

其中  $a$  表示由橡胶粒子的截面的短轴长度所测得的橡胶粒子的厚度 ( $\mu\text{m}$ )； $b$  表示由橡胶粒子的截面的长轴长度所测得的橡胶粒子的直径 ( $\mu\text{m}$ )，而  $c$  表示孔壁截面的厚度 ( $\mu\text{m}$ )。

现在参照图 1 到图 3(b)，将本发明详细描述如下。

图 1 是沿两个相互横切且沿孔壁厚度方向延伸的平面描划的用于本发明的膨胀发泡珠粒的孔壁的截面放大示意图。该图说明了分散于用于本发明的发泡珠粒孔壁的苯乙烯聚合物连续相中的大致扁平的橡胶粒子的分散形态。在图 1 中，数字 1 表示孔壁，数字 2 表示孔壁 1 的表面；数字 3 表示苯乙烯聚合物连续相 (a)，数字 4 表示橡胶粒子 (b)；数字 5 表示包埋于橡胶粒子 (b) 中的苯乙烯聚合物粒子；字母  $a$  和  $b$  分别表示橡胶粒子 (b) 的截面的短轴和长轴的长度；而

字母  $c$  表示孔壁 1 的截面的厚度。

图 2(a) 为用于本发明的橡胶改性苯乙烯聚合物的发泡珠粒 6 的放大示意图，其中切开一部分以展示该发泡珠粒的截面。在图 2(a) 中，数字 6 表示用于本发明的发泡珠粒，数字 7 表示该发泡珠粒中的闭孔。

图 2(b) 为图 2(a) 的截面的一部分的放大示意图，该部分在图 2(a) 中用虚线圈出。在图 2(b) 中，数字 7 表示发泡珠粒中的闭孔，数字 1 代表孔壁。

用于本发明的膨胀发泡珠粒 6 包含许多由构成珠粒 6 的间质的孔壁 1 所确定的闭孔 7，各孔壁 1 包含间隔距离等于孔壁 1 的厚度  $c$  的两个表面 2 (图 1 中只表示出一个表面)。

该间质包括：

(a) 苯乙烯聚合物连续相 3；和

(b) 分散于苯乙烯聚合物连续相 (a) 3 中的橡胶相，该橡胶相包含许多大致扁平且至少有一个苯乙烯聚合物粒子 5 包埋于其中的丁二烯聚合物橡胶粒子 4。

一般来说，橡胶改性苯乙烯聚合物在受到振摇或撞击时会表现出抗破裂能力。橡胶改性苯乙烯聚合物的这种抗破裂能力是由于有橡胶相分散在苯乙烯聚合物相中，橡胶相抑制了撞击苯乙烯聚合物相所引起的破裂的蔓延。因此，对于由橡胶改性苯乙烯聚合物的发泡珠粒制备的发泡模制品，还可以认为表现出抗破裂能力就

象在非发泡的橡胶改性苯乙烯聚合物情况下一样，是由于在作为发泡珠粒间质的孔壁中存在橡胶粒子，橡胶粒子抑制了撞击苯乙烯聚合物相所引起的破裂的蔓延。但是，在由橡胶改性苯乙烯聚合物的发泡珠粒制备的发泡模制品中，橡胶粒子的构型，其分子取向及苯乙烯聚合物的分子取向完全不同于非发泡的橡胶改性苯乙烯聚合物。因此，在非发泡的橡胶改性苯乙烯聚合物和由橡胶改性苯乙烯聚合物的发泡珠粒制得的模制品之间，适于提高抗破裂能力的橡胶相的分散形态的类型有着很大不同。

对于橡胶改性苯乙烯聚合物的发泡珠粒，本发明人第一次发现当分散于苯乙烯聚合物连续相中的橡胶粒子以特定层状构型沿孔壁厚度方向排列，且各橡胶粒子的尺寸和孔壁厚度满足特定关系时，该发泡珠粒即使在高度膨胀或发泡情况下也具有高闭孔率，而且滞留发泡剂气体的能力极佳，且由该珠粒制得的模制品不仅具有优异的抗破裂能力，而且具有极好的外观。

在本发明中，正如图 1 所示，扁平橡胶粒子 4 以层状构型沿孔壁 1 的厚度方向排列，且被取向，以使各扁平橡胶粒子 4 的截面的长轴从沿孔壁 1 的厚度方向的孔壁 1 的截面来看，基本平行于孔壁 1 的表面 2，而且孔壁 1 和各扁平橡胶粒子 4 满足式 I 和式 II：

$$0.01 \leq a/c \leq 0.2 \quad (I) \quad \text{和}$$

$$10 \leq b/a \leq 70 \quad (II)$$

其中  $a$  表示由橡胶粒子的截面的短轴长度所测得的橡胶粒子厚度

( $\mu\text{m}$ );  $b$  表示由橡胶粒子的截面的长轴长度所测得的橡胶粒子直径( $\mu\text{m}$ ), 而  $c$  表示孔壁截面的厚度( $\mu\text{m}$ )。

在本发明中, 长宽比  $b/a$  [即由橡胶粒子的截面的长轴长度所测得的橡胶粒子直径( $\mu\text{m}$ )对由橡胶粒子的截面的短轴长度所测得的橡胶粒子厚度( $\mu\text{m}$ )的比率] 表示从沿孔壁厚度方向描划的孔壁截面上来看的扁平橡胶粒子的截面的平直度, 该值为在孔壁截面上随机选择的 20 个橡胶粒子的长宽比  $b/a$  的平均值。

如上所述, 在本发明中,  $b/a$  比值在 10—70 范围内。该  $b/a$  比值优选在 10—40 范围内。当  $b/a$  比值低于 10 时, 橡胶粒子倾向于暴露在孔壁表面, 这样就降低了发泡剂气体在孔中的滞留量。另一方面, 当  $b/a$  比值大于 70 时, 橡胶粒子的厚度相对于橡胶粒子的表面尺寸来说很小, 导致橡胶粒子抑制破裂在苯乙烯聚合物相中蔓延的能力降低, 因而最终发泡模制品的抗破裂能力降低。

在本发明中,  $a/c$  比值 [即由橡胶粒子的截面的短轴长度所测得的橡胶粒子的厚度( $\mu\text{m}$ )对孔壁截面的厚度( $\mu\text{m}$ )的比率] 为孔壁截面和在孔壁截面上随机选取的 20 个橡胶粒子中每一个之间的  $a/c$  比值的平均值。

如上所述, 在本发明中,  $a/c$  比值在 0.01—0.2 范围内。该  $a/c$  比值优选在 0.01—0.1 范围内。当  $a/c$  比值小于 0.01 时, 橡胶粒子的厚度相对于孔壁厚度来说太小, 导致橡胶粒子抑制破裂在苯乙烯聚合物相中蔓延的能力下降, 因而使最终发泡模制品的抗破

裂能力降低。另一方面，当  $a/c$  比值大于 0.2 时，橡胶粒子倾向于暴露在孔壁表面，这样就降低了发泡剂气体在孔中的滞留量。

孔壁截面的厚度优选在  $0.2-10\mu\text{m}$  范围内，更优选为  $0.3-5\mu\text{m}$ 。

在本发明中，以层状构型沿孔壁的厚度方向排列的扁平丁二烯聚合物橡胶粒子的数目优选为 2-20，更优选为 2-10。对扁平粒子取向，使之从沿孔壁厚度方向的孔壁截面上看基本平行于孔壁的两个表面。当扁平橡胶粒子未按上述方式取向时，其抑制破裂蔓延的能力低。

$a$ 、 $b$  和  $c$  的值可按如下方式测定：

将一个膨胀发泡珠粒的一部分切除，以暴露其截面；将截面暴露的发泡珠粒在 2% 四氯化钨水溶液中浸泡 24 小时使截面着色，然后用蒸馏水冲洗；将该发泡珠粒埋入可室温固化的环氧树脂中；使用超薄切片机由被包埋发泡珠粒的截面切出一超薄片；拍摄该超薄片的电子显微照片；在该照片上测量  $a$ 、 $b$  和  $c$  值。

从垂直于孔壁表面的方向来看，扁平橡胶粒子的外形不受特别限制，例如可以是圆形、椭圆形或多边形。

对用于本发明的发泡珠粒的外形没有特别限制。该发泡珠粒的形态实例包括球形、圆柱形及椭球形。

在本发明中，发泡珠粒的表观密度优选为  $0.014-0.100\text{g}/\text{cm}^3$ ，更优选为  $0.014-0.07\text{g}/\text{cm}^3$ 。表观密度低于  $0.014\text{g}/\text{cm}^3$  时，

发泡珠粒中闭孔率低，而且最终发泡模制品的强度也低。另一方面，当表观密度大于  $0.100\text{g}/\text{cm}^3$  时，橡胶改性苯乙烯聚合物的使用量不利地增加，从而使成本升高。

在用于本发明的发泡珠粒中，扁平橡胶粒子以特定层状构型沿孔壁厚度方向排列这一事实意味着在使橡胶改性苯乙烯聚合物发泡形成发泡珠粒过程中，即在引起孔壁拉伸的孔的产生和膨胀过程中，分散的橡胶粒子与苯乙烯聚合物连续相的拉伸一致适当取向。扁平橡胶粒子排列的这种特定层状构型可通过适当选择苯乙烯聚合物连续相的粘弹性和橡胶相粘弹性之间的关系而达到。橡胶的粘弹性随交联程度、分子量等而改变。苯乙烯聚合物的粘弹性随分子量等而变化。为了使苯乙烯聚合物连续相的粘弹性和橡胶相的粘弹性之间达成适当关系，在用于本发明的发泡珠粒中，优选苯乙烯聚合物连续相(a)的特性粘度为  $0.6-0.9\text{ dl/g}$  (在  $30^\circ\text{C}$  甲苯中测定)，且间质具有溶胀指数为  $6.5-13.5$  的凝胶部分，该凝胶部分定义为在  $25^\circ\text{C}$  下用甲苯提取发泡珠粒的提取残渣，凝胶部分的溶胀指数为由式 III 所得的值(B)：

$$B = (W_1 - W_2) / W_2 \quad (\text{III})$$

其中  $W_1$  表示在  $25^\circ\text{C}$  下用甲苯溶胀的凝胶部分的重量， $W_2$  表示溶胀的凝胶部分干燥后所得的凝胶部分的重量。

这里所用的“特性粘度”指的是将比浓粘度对浓度的曲线外推到无限稀释所得到的粘度。这里所用的“凝胶部分”相当于橡胶相。

当苯乙烯聚合物连续相的特性粘度小于 0.6 时，其分子量太低，因而其流动性变大，强度降低。当苯乙烯聚合物连续相的特性粘度大于 0.9 时，则难以用这种苯乙烯聚合物制备合适的橡胶改性苯乙烯聚合物。更优选苯乙烯聚合物连续相的特性粘度为 0.65—0.85。

当凝胶部分的溶胀指数小于 6.5 时，凝胶部分的交联程度太高，因而在发泡珠粒形成过程中各橡胶粒子的厚度小到适当程度不大可能。而当凝胶部分的溶胀指数大于 13.5 时，凝胶部分的交联程度太低，伸长不足，因而抗破裂能力差。更优选凝胶部分的溶胀指数为 8.5—12.5。

在本发明中，橡胶相的交联在制备橡胶改性苯乙烯聚合物过程中发生。例如，在将橡胶在苯乙烯单体中的溶液进行聚合后，将所得反应混合物导入在真空中加热（150℃或更高）的挥发装置中，由此除去未反应苯乙烯，这样就得到了橡胶改性苯乙烯聚合物。在除去未反应苯乙烯的操作中，橡胶相受热发生交联。

在用于本发明的发泡珠粒中，扁平橡胶粒子优选包括选自聚丁二烯和苯乙烯—丁二烯嵌段共聚物的至少一种丁二烯聚合物。

苯乙烯聚合物连续相(a)还优选包括选自聚苯乙烯和苯乙烯含量为 50%(重量)或更高的苯乙烯共聚物的至少一种苯乙烯聚合物。

本发明使用的橡胶改性苯乙烯聚合物为一种组合物，其中丁



二烯聚合物橡胶粒子分散于苯乙烯聚合物中。一般来说，丁二烯聚合物橡胶粒子在苯乙烯聚合物中的分散可通过如下任一方法达到：(1) 将丁二烯聚合物橡胶溶于苯乙烯单体或苯乙烯单体与另一单体的混合物中，使所得溶液聚合，由此得到分散有橡胶粒子的苯乙烯聚合物；或(2) 将丁二烯聚合物橡胶与苯乙烯聚合物机械共混。在本发明中，上述分散方法(1) (非机械分散) 适合采用，因为这样能使橡胶粒子均匀分散。在本发明中，使用分散方法(2) (机械分散) 不可取，因为机械分散橡胶组分时会出现如下问题：分散的橡胶粒子可能呈现不规则形状，橡胶粒子的分散可能不均匀，且不大可能达到微分散。

在本发明中，当使用分散方法(1) (非机械分散) 时，所得橡胶改性苯乙烯聚合物中各橡胶粒子具有(1) 单个苯乙烯聚合物粒子包埋于构成壳的橡胶粒子中作核的核-壳结构或(2) 至少两个苯乙烯聚合物粒子包埋于橡胶粒子中的结构(即所谓的“沙拉米香肠”结构)。在用于本发明的橡胶改性苯乙烯聚合物中，橡胶相由具有核-壳结构，沙拉米香肠结构或其混合结构的橡胶粒子组成。

在橡胶改性苯乙烯聚合物中，橡胶相优选由直径各为  $1\mu\text{m}$  或更小且具有核壳结构的橡胶粒子构成。此时较优选的是各个(核-壳结构)橡胶粒子的直径为  $0.1-1\mu\text{m}$ ，更优选为  $0.1-0.5\mu\text{m}$ 。在用于本发明的橡胶改性苯乙烯聚合物中，橡胶分散相还优选由如下混合物组成：占橡胶相重量 80% 或更多的直径为  $1\mu\text{m}$  或更小且

具有核—壳结构(其中单个苯乙烯聚合物粒子包埋于构成壳的橡胶粒子中作核)的橡胶粒子,及占橡胶分散相重量 20%或更少的具有沙拉米香肠结构(其中各橡胶粒子中包埋至少两个苯乙烯聚合物粒子)的橡胶粒子。此时较优选具有核—壳结构的各个橡胶粒子的直径为  $0.1-1\mu\text{m}$ ,更优选为  $0.1-0.5\mu\text{m}$ 。

对于本发明使用的橡胶改性苯乙烯聚合物,当橡胶粒子为核—壳结构且其直径为  $1\mu\text{m}$  或更小时,可以达到扁平橡胶粒子在发泡珠粒的孔壁中的均匀分散。尤其在制备孔壁厚度小的高度膨胀发泡珠粒时,直径各为  $1\mu\text{m}$  或更小的橡胶粒子适于促进扁平橡胶粒子在发泡珠粒的孔壁中的均匀分散。另一方面,对于具有沙拉米香肠结构(其中各橡胶粒子包埋至少两个苯乙烯聚合物粒子)的橡胶粒子,其粒子直径倾向于大于  $1\mu\text{m}$ ,因而要使扁平橡胶粒子在发泡珠粒的孔壁中均匀分散多少有点难度。然而在本发明中,具有沙拉米香肠结构的橡胶粒子可单独使用或与具有核—壳结构的橡胶粒子混合使用。

用于本发明的非发泡橡胶改性苯乙烯聚合物的各橡胶粒子的外形未受特别限制。其实例包括球形,椭球形及不规则形。

对于用于本发明的发泡珠粒,优选各扁平橡胶粒子具有核—壳结构(其中单个苯乙烯聚合物粒子包埋于构成壳的橡胶粒子中作核)。对于用于本发明的发泡珠粒,还优选橡胶分散相由如下混合物组成:占橡胶分散相重量 80%或更多的具有核—壳结构(其中单个苯乙

烯聚合物粒子包埋于构成壳的橡胶粒子中作核)的扁平橡胶粒子, 及占橡胶分散相重量 20% 或更少的具有沙拉米香肠结构(其中各橡胶粒子包埋至少两个苯乙烯聚合物粒子)的扁平橡胶粒子。

对用于本发明的发泡珠粒的重量没有特别限制。然而优选该发泡珠粒的平均重量为 0.2—2mg, 更优选为 0.4—1.2mg。这里, 术语“发泡珠粒的平均重量”意指 200 个随机选取的发泡珠粒的平均重量值。

用于本发明的橡胶改性苯乙烯聚合物的膨胀发泡珠粒可由这样一种方法制备, 它包括:

(1) 在挤出机中熔融一捏和橡胶改性苯乙烯聚合物和发泡剂, 从而得到熔融混合物, 该橡胶改性苯乙烯聚合物包括:

(a) 苯乙烯聚合物连续相; 和

(b) 分散于苯乙烯聚合物连续相(a)中的橡胶相, 它包括许多各自至少有一个苯乙烯聚合物粒子包埋于其中的丁二烯聚合物橡胶粒子, 其中苯乙烯聚合物连续相(a)的特性粘度为 0.6—0.9 dl/g, 而该橡胶改性苯乙烯聚合物具有溶胀指数为 6.5—13.5 的凝胶部分, 该凝胶部分定义为 25°C 下用甲苯提取橡胶改性苯乙烯聚合物的提取残渣, 凝胶部分的溶胀指数为由式 III 所得的值(B):

$$B = (W_1 - W_2) / W_2 \quad (III)$$

其中  $W_1$  表示 25°C 下用甲苯溶胀的凝胶部分的重量,  $W_2$  表示溶胀的凝胶部分干燥后所得的凝胶部分的重量。

(2) 将熔融混合物在挤出机中于 4.90-29.42MPa · G(50-300Kg/cm<sup>2</sup>G)的压力及 130 ℃或更高温度下保持 15 分钟, 由此用发泡剂浸渍 (impregnate)橡胶改性苯乙烯聚合物,

(3) 将所得熔融的浸渍过的橡胶改性苯乙烯聚合物挤出到水中, 然后切削挤出的聚合物, 和

(4) 加热浸渍过的橡胶改性苯乙烯聚合物切片。

用来制备膨胀发泡珠粒的橡胶改性苯乙烯聚合物可由常规方法制备, 如本体聚合法, 本体聚合和悬浮聚合的结合方法, 或辐射聚合法。

例如, 本体聚合法可按如下实施:

首先将一丁二烯聚合物橡胶溶于苯乙烯单体中, 在高温搅拌下使所得溶液聚合。

丁二烯聚合物橡胶的实例包括: 聚丁二烯(包括顺-1, 4 加成量为 35%, 反-1, 4 加成量为 52%及 1, 2 加成量为 13%的低顺式聚丁二烯; 和顺-1, 4 加成量为 90-98%, 反-1, 4 加成量为 1-4%及 1, 2 加成量为 1-6%的高顺式聚丁二烯), 苯乙烯-丁二烯共聚物(无规 SBR 和嵌段 SBR), 聚异戊二烯, 及丁二烯-异戊二烯嵌段共聚物。在这些实例当中, 优选聚丁二烯和苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物。这些丁二烯聚合物橡胶可单独或混合使用。

苯乙烯单体的实例包括苯乙烯; 苯环上连有烷基作取代基的苯乙烯衍生物, 如邻甲基苯乙烯, 对甲基苯乙烯, 间甲基苯乙烯,

2,4-二甲基苯乙烯和乙基甲基苯乙烯； $\alpha$ -烷基取代的苯乙烯衍生物，如 $\alpha$ -甲基苯乙烯；及苯环上连有卤素原子作取代基的苯乙烯衍生物，如邻氯苯乙烯。这些苯乙烯单体可以单独或混合使用。

至少可使用一种苯乙烯以外的单体作共聚单体。共聚单体的实例包括丙烯腈，甲基丙烯酸甲酯，及马来酸酐。

进行聚合反应时可以使用溶剂。溶剂的实例包括芳烃，如甲苯、二甲苯及乙苯。这些溶剂可单独或混合使用。

聚合反应可以简单地通过在100—180℃温度下加热而不使用聚合引发剂而实施。然而为了得到高质量的聚合物，可优选使用聚合引发剂。引发剂的实例包括过氧化缩酮，如1,1-双(叔丁基过氧化)环己烷；过氧化二烷基，如过氧化二叔丁基；过氧化二芳基，如过氧化苯甲酰；过氧化二碳酸酯；过氧化酯；过氧化酮；及氢过氧化物。

可将链转移剂用于聚合反应。其实例包括 $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚体；硫醇，如正十二烷硫醇，叔十二烷硫醇；1-苯基丁烯-2-芬，二聚戊烯及氯仿；萘烯；及卤化物。

反应温度通常在50—170℃的范围内，优选90—155℃。反应过程中反应温度可恒定不变或逐步升高。当实施反应温度的逐步升高时，例如可采用在0.2—2℃/分，优选0.4—1.5℃/分的升温速率下使温度升高2倍或多倍的方法而逐步升高温度。继续该反应直至达到预期转化率。反应完成后，例如通过在真空下加热除去未

反应单体及所用的任何溶剂，得到橡胶改性苯乙烯聚合物。

将所得橡胶改性苯乙烯聚合物连续供入挤出机中。加热熔融所供入的聚合物，并通过装在挤出机的压出板上的喷丝孔挤成股线。挤出股线立即在水浴中冷却，同时在上下主动辊之间接收，该主动辊将冷却的聚合物股线送入旋转切削机中。旋转切削机在预定周期内横向切削聚合物股线，由此得到聚合物珠粒。

为了形成具有核—壳结构(其中单个苯乙烯聚合物粒子包埋于橡胶粒子中作核)的分散橡胶粒子，优选使用，例如一种苯乙烯—丁二烯嵌段共聚物作橡胶组分。即，为了制备聚合用原料，首先将苯乙烯—丁二烯嵌段共聚物溶于苯乙烯单体中，然后聚合苯乙烯单体(见实施例1)。当苯乙烯—丁二烯嵌段共聚物溶于苯乙烯单体中时，该嵌段共聚物的苯乙烯聚合物嵌段相互粘合，而丁二烯聚合物嵌段相互粘合。因为聚合形成的连续相为苯乙烯聚合物，所以互相粘合的苯乙烯聚合物嵌段形成聚苯乙烯连续相，而一部分苯乙烯单体进入互相粘合的丁二烯聚合物嵌段，从而使丁二烯聚合物嵌段形成一个壳环绕由单个苯乙烯聚合物粒子所形成的核。

一般来说，为了有效地形成具有核—壳结构的分散橡胶粒子，可使用例如如下方法：提高丁二烯聚合物对苯乙烯聚合物的亲合力；适当调节用于聚合的原料溶液的粘度；适当调节聚合过程中反应体系的搅拌速率和时间；及对反应体系进行匀速搅拌。也就是说，可通过适当选择制备橡胶改性苯乙烯聚合物的反应条件而形成

成具有核—壳结构的分散橡胶粒子。对于这些适当条件的细节部分，可参考例如未审查的日本专利申请说明书 No·60—130613。

另一方面，为形成具有沙拉米香肠结构(其中各橡胶粒子包埋至少两个苯乙烯聚合物粒子)的分散橡胶粒子，优选使用聚丁二烯作橡胶组分。即，为了制备聚合用原料溶液，首先将聚丁二烯溶于苯乙烯单体中，然后使苯乙烯单体聚合(见实施例2)。此时，因为苯乙烯聚合物连续相中仅存在聚丁二烯，因此聚丁二烯形成粒子，而一部分苯乙烯进入所形成的聚丁二烯粒子中，结果每个丁二烯橡胶粒子中包埋许多苯乙烯聚合物粒子。

作为制备橡胶改性苯乙烯聚合物的其它方法还可使用本体聚合与悬浮聚合相结合的方法。在该方法中，本体聚合在初期进行，而悬浮聚合在后期进行。也就是说，丁二烯聚合物溶于苯乙烯单体得到聚合用溶液。首先使用该溶液按与上述本体聚合相同的方式使10—40%(重量)的苯乙烯单体与丁二烯聚合物聚合，由此得到部分聚合的苯乙烯聚合物和剩余苯乙烯单体的混合物。搅拌所得混合物，并使之在悬浮稳定剂和表面活性剂存在下分散于水相介质中，然后在后期进行悬浮聚合。悬浮聚合完成之后，洗涤所得橡胶改性苯乙烯聚合物并干燥。必要时可使所得聚合物成为颗粒可粉末。

可将添加剂加入橡胶改性苯乙烯聚合物中，如本领域众知的染料、颜料、润滑剂、填料、防粘剂、增塑剂、抗静电剂、泡核剂(*foam-nucleating agent*)和紫外线稳定剂。

在本发明中,可按如下获得可膨胀发泡的聚合物粒子、橡胶改性苯乙烯聚合物的膨胀发泡珠粒和最终发泡模制品:

上面得到的橡胶改性苯乙烯聚合物用发泡剂浸渍。为了用发泡剂浸渍橡胶改性聚合物并且就地发泡膨胀而模塑所得到的浸渍聚合物,可方便地使用所谓的挤出/浸渍法。

在挤出/浸渍法中,将橡胶改性苯乙烯聚合物在挤出机中加热熔融。在加压下通过与挤出机相连的进料管将挥发性发泡剂导入所得的熔融苯乙烯聚合物中。在挤出机中熔融捏和橡胶改性苯乙烯聚合物和发泡剂。然后,将所得熔融混合物在挤出机中保持15分钟或更长时间,优选20分钟或更长时间,随后通过装在挤出机的压出板上的喷丝孔而挤出成股线。挤出股线立即在水浴中冷却,同时在上下主动辊之间接收,该主动辊将冷却的聚合物股线送入旋转切削机中。该旋转切削机在预定周期内横向切削聚合物股线,由此得到聚合物珠粒。另外,可以将熔融混合物挤出到水中,并立即在水中切削挤出物。这一方法是优选的,因为经切削得到的片很容易成球状。

为了使苯乙烯聚合物连续相的粘弹性和橡胶分相散的粘弹性在橡胶改性苯乙烯聚合物膨胀时达到良好平衡,以使橡胶粒子获得特定分散形态(其中橡胶粒子以大致扁平形式分散),将橡胶改性苯乙烯聚合物和发泡剂的熔融混合物在挤出机中于 $130^{\circ}\text{C}$ 或更高温度和 $4.90\text{-}29.42\text{MPa}\cdot\text{G}(50\text{-}300\text{kg}/\text{cm}^2\text{G})$ , 优选 $9.80\text{-}19.61$



MPa · G(100-200kg/cm<sup>2</sup>G)的压力下保持 15 分钟或更长时间, 优选 20 分钟或更长时间是有效的。其原因目前尚不清楚, 但可推测为橡胶组分和苯乙烯聚合物均被发泡剂充分且均匀地浸渍, 从而使橡胶组分适当增塑。

当压力高于 29.42MPa · G(300kg/cm<sup>2</sup>G)时, 必须增加挤出机的耐压强度, 因而挤出机成本升高。

另一方面, 当压力低于 4.90MPa · G(50kg/cm<sup>2</sup>G)时, 挤出速率降低, 从而使产率下降。

橡胶改性苯乙烯聚合物和发泡剂的熔融混合物在上述特定条件下的保留时间可通过在挤出机和其压出板之间装入一导管并适当调节该导管长度而调节。另外, 保留时间可通过适当调节挤出速率而调节。

另一方面, 用来制备发泡珠粒的用发泡剂浸渍过的橡胶改性苯乙烯聚合物珠粒还可通过所谓的悬浮/浸渍法而得到。在该方法中, 将橡胶改性苯乙烯聚合物的珠粒在悬浮稳定剂和表面活性剂存在下搅拌分散于水相介质中。将发泡剂在加压(例如约 4.90MPa · G(50kg/cm<sup>2</sup>G))下导入水相介质中, 同时在室温下加热至约 120 ℃, 从而用发泡剂浸渍橡胶改性苯乙烯聚合物。在该方法中, 重要的是要有令人满意地长的浸渍时间。

用于制备可膨胀发泡丸或颗粒的挥发性发泡剂的实例包括脂族烃, 如丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷和石油醚; 脂环烃, 如环戊烷和环己烷; 及卤代烃, 如氯代甲烷、氯代乙烷、溴代甲烷、

二氯二氟甲烷、1,2-二氯四氟乙烷和一氯三氟乙烷。

用发泡剂浸渍过的橡胶改性苯乙烯聚合物的可发泡丸或颗粒可通过用来生产发泡聚苯乙烯珠粒的常规机器使用蒸汽而膨胀发泡，从而得到橡胶改性苯乙烯聚合物的膨胀发泡珠粒。在可发泡丸或颗粒的膨胀发泡操作中，在95—104℃的温度下加热10—150秒，优选20—60秒。

作为使发泡剂浸渍过的橡胶改性苯乙烯聚合物的丸或颗粒进行膨胀的另外方法，可使用如下方法：在加热膨胀发泡前使丸或颗粒在热水中退火，这样可得到均匀孔径的膨胀发泡珠粒。

用于本发明的橡胶改性苯乙烯聚合物的膨胀发泡珠粒可使用制备发泡模塑聚苯乙烯产品的常规模塑机进行模塑，其中膨胀发泡珠粒就地膨胀发泡而熔接，这样就得到了最终发泡模制品。

本发明将参照以下实施例和对照实施例而更详细地描述，这些实施例和对照实施例不应解释为限制本发明的范围。在实施例和对照实施例中，橡胶改性苯乙烯聚合物、橡胶改性苯乙烯聚合物的发泡珠粒和其发泡模制品各自的性能按如下测试：

(1) 橡胶改性苯乙烯聚合物的膨胀发泡珠粒的表观密度：

术语“表观密度”定义为用该膨胀发泡珠粒的重量除以其体积而得到的值。

膨胀发泡珠粒的表观密度按下如得到：

称量约5g橡胶改性苯乙烯聚合物的膨胀发泡珠粒，精度为0.

01g 数量级。单独地，将 50—100cm<sup>3</sup> 水注入一个 200cm<sup>3</sup> 玻璃测量圆筒中，该筒的最小刻度单位为 1cm<sup>3</sup>。将一个推进工具浸入水中，该工具由直径稍小于圆柱内径的圆形钢丝网和从该网中心垂直延伸的钢丝（长度为 15—30cm）构成。然后读下水的高度，得到高度  $H_1$ (cm<sup>3</sup>)。接着取出推进工具。将上已称重的珠粒置入圆筒中，然后用推进工具使珠粒完全浸入水中，得到高度  $H_2$ (cm<sup>3</sup>)。根据下式得到珠粒表观密度， $\rho$ (g/cm<sup>3</sup>)：

$$\rho = W / (H_2 - H_1)$$

其中  $W$  表示发泡珠粒总重量， $H_1$  表示发泡珠粒置入圆筒前水面高度，而  $H_2$  表示发泡珠粒完全浸入水后水面高度。

## (2) 发泡模制品的堆积密度

根据 JISK6767 按下式计算发泡模制品的堆积密度， $D$ (g/cm<sup>3</sup>)：

$$D = G / V$$

其中  $G$  表示发泡模制品试样的重量， $V$  表示其体积。

发泡模制品试样的重量 [ $G$ (g)] 和体积 [ $V$ (cm<sup>3</sup>)] 按如下得到：

切下一部分发泡模制品，得到矩形平行六面体作试样。测量矩形平行六面体的重量 [ $G$ (g)] (试样重量)，然后用测量工具按 JISK 6767 所述测量矩形平行六面体的长，宽及高 (cm)，精度仍如 JISK 6767 所述。将试样的长度乘以宽度和高度得到发泡模制品试样的体积。

### (3) 闭孔率

使用空气比重管(*Toshiba—Beckman Co., Ltd. Japan* 制造并销售的 *Model 930*)对约  $24\text{cm}^3$  [按(1)项所述方法将发泡珠粒浸入水中而测得]发泡珠粒(其表观密度已知)进行测量,测出该发泡珠粒的间质总体积和发泡珠粒中闭孔的内部总体积。按下式(*ASTM D—2856*)计算发泡珠粒中闭孔率[S(%)]:

$$S=100 \cdot (V_x - W/\rho) / (V_a - W/\rho) (\%)$$

其中  $V_x$  表示发泡珠粒的间质的体积和发泡珠粒中闭孔内部总体积的总和,  $V_a$  表示发泡珠粒的间质的体积、发泡珠粒中闭孔内部总体积和发泡珠粒中开孔的内部总体积的总和,  $W$  表示发泡珠粒的重量,而  $\rho$  表示间质的密度。

根据如下标准作出评价:

| 记号 | 闭孔率                      |
|----|--------------------------|
| ◎  | $S(\%) \geq 90\%$        |
| ○  | $80\% \leq S(\%) < 90\%$ |
| △  | $80\% \leq S(\%) < 85\%$ |
| ×  | $S(\%) < 80\%$           |

### (4) 橡胶粒子的平均粒径:

制备橡胶改性苯乙烯聚合物的超薄切片。制得的超薄切片用四氧化钼染色,然后用电子显微镜观察。在所得照片上随机选取500个橡胶粒子,并测定各橡胶粒子的直径。按下式计算橡胶粒子的平

均粒径 [ $D(\mu\text{m})$ ]:

$$D = \sum n_i \cdot D_i / \sum n_i (i=1, 2, \dots)$$

其中  $n_i$  表示直径为  $D_i$  的橡胶粒子的数目, 而  $D_i$  表示直径(精度为  $0.1\mu\text{m}$  数量级)。

当橡胶粒子的截面为非圆形时, 直径  $D_i$  等于  $(L_1 + L_2)/2$ , 其中  $L_1$  为粒子的大直径,  $L_2$  为粒子的小直径。这里所用的术语“小直径”指非圆形周边上的对应点间的最大距离, 其中对应点位于非圆形的纵向轴的对应边上(纵向轴为沿非圆形长度方向延伸的轴线), 而这里使用的术语“大直径”指非圆形周边上的对应点间的最大距离, 其中对应点位于非圆形的短轴的对应边上(短轴为沿垂直于上述纵向轴方向延伸的轴线)。

(5) 橡胶改性苯乙烯聚合物的膨胀发泡珠粒中苯乙烯连续相的特性粘度 ( $\text{dl/g}$ ):

将 1g 橡胶改性苯乙烯聚合物的膨胀发泡珠粒加到 18ml 甲乙酮和 2ml 甲醇的混合溶剂中, 然后在  $25^\circ\text{C}$  振摇所得混合物 2 小时, 再在  $5^\circ\text{C}$  和 18000rpm 下离心分离 30 分钟, 得到上层清液。将甲醇加入得到的上层清液中, 使树脂连续相组分沉淀。然后干燥所得沉淀。

将 0.1g 得到的沉淀溶于甲苯而得到 0.5g/dl 的溶液。将 10ml 所得溶液加入 Cannon—Fenske 粘度计(由 Canon, Inc., Japan 制造销售)中, 在  $30^\circ\text{C}$  测量所有溶液向下流出所需的时间 [ $t_1$

(秒)]。单独地,使用同一粘度计,在30℃测量10ml纯甲苯向下流出所需的时间 $[t_0(\text{秒})]$ 。比浓粘度 $\eta_{sp}/C$ ( $C$ 为0.5g/dl)按下式计算:

$$\eta_{sp}/C = (t_1 - t_0) / (t_0 \cdot C)$$

其中 $C$ 代表溶液中苯乙烯聚合物浓度(g/dl)。

此外,制备1.0g/dl和1.5g/dl的各自溶有上面得到的沉淀的甲苯溶液。按上述相同方法得出这两个溶液的比浓粘度。通过外推 $\eta_{sp}/C$ 对 $C$ 的曲线到无限稀释( $C=0$ )而得到特性粘度 $[\eta]$ 。

#### (b) 发泡珠粒的凝胶部分的溶胀指数

将0.5g发泡珠粒在25℃下于30ml甲苯中浸泡24小时,然后振摇5小时得到一混合物。在5℃和18000rpm下离心分离所得混合物1小时,由此将混合物分离成上层清液和沉淀。倾出上层清液得到残渣。将30ml甲苯加入所得残渣中,然后在25℃振摇1小时。在5℃和18000rpm下离心分离所得混合物1小时,由此将混合物分离成上层清液和沉淀。倾出上层清液得到残渣。称重所得残渣得到一重量( $W_1$ )。随后真空干燥残渣。测量干燥的残渣重量( $W_2$ )。按下式计算溶胀指数 $B$ :

$$B = (W_1 - W_2) / W_2$$

#### (7) 发泡剂滞留量:

可发泡珠粒膨胀发泡得到表观密度为0.033g/cm<sup>3</sup>的膨胀发泡珠粒。将所得发泡珠粒置入23℃的干燥容器中约24小时,由此除去发泡珠粒表面和内部的水分。测定干燥了的发泡珠粒中发泡

剂滞留量。

本发明的膨胀发泡珠粒中发泡剂滞留量可按如下测量：

称量约 5g 膨胀发泡珠粒，精度为 0.01g 数量级。将称量过的珠粒置入顶部有一开孔且体积为  $1000\text{cm}^3$  的玻璃烧瓶中。称量装有珠粒的玻璃烧瓶，精度为 0.01g 数量级，然后将烧瓶置入控制在  $180\text{ }^\circ\text{C}$  的真空脱气装置中，由此在  $8.00\text{kPa}$  ( $60\text{mmHg}$ , 绝对压力) 下脱气 60 分钟。然后取出装有珠粒的脱气了的玻璃烧瓶，在室温下放置，然后称重。按下式得到发泡珠粒中发泡剂的含量 [ $G(\text{g}/100\text{g}$  膨胀发泡珠粒)]：

$$G=100 \cdot (G_1-G_2)/(G_1-G_0)$$

其中  $G_0$  表示玻璃烧瓶的重量； $G_1$  表示装有珠粒的玻璃烧瓶在真空脱气前的重量； $G_2$  表示装有珠粒的玻璃烧瓶在真空脱气后的重量。

膨胀发泡珠粒中发泡剂的含量 ( $\text{g}/100\text{g}$  膨胀发泡珠粒) 每 3 小时测一次。这样就得到了在 100g 珠粒中所含 4g 发泡剂变成一半 (2g) 所需的半衰期 [ $t_{1/2}$  (小时)]。把该半衰期看作膨胀发泡珠粒滞留发泡气体的能力 (发泡气体滞留量)。

对表观密度分别为  $0.018$ 、 $0.023$  和  $0.040\text{g}/\text{cm}^3$  的三种类型的发泡珠粒进行测量。

按如下标准作出评价：

| 记号 | 半衰期 [ $t_{1/2}$ (小时)] |
|----|-----------------------|
|----|-----------------------|

|   |                                       |
|---|---------------------------------------|
| ◎ | $t_{1/2} \geq 100$ 小时                 |
| ○ | $75 \text{ 小时} \leq t_{1/2} < 100$ 小时 |
| △ | $60 \text{ 小时} \leq t_{1/2} < 75$ 小时  |
| × | $t_{1/2} < 60$ 小时                     |

(8) 发泡模制品的外观:

在发泡模制品的表面所观察到的空隙(在熔化以形成发泡模制品的发泡珠粒之间形成)当中,记下尺寸等于或大于发泡珠粒尺寸的一半的空隙数目(记为个/25cm<sup>2</sup>表面)。

按如下标准作出评价:

| 记号 | 空隙数目   | 表面观察结果 |
|----|--------|--------|
| ◎  | 0—2    | 很好     |
| ○  | 3—5    | 好      |
| △  | 6—10   | 稍差     |
| ×  | 11 或更多 | 差      |

(9) 评价最终发泡模制品的缓冲效果的落体试验

按照 JIS—Z—0202 对包装的货物进行落体试验。如图 3(a)所示,用一套由发泡模制品制得的四衬垫 8, 9, 10 和 11 保护物品 12。当发泡模制品的堆积密度为 0.033, 0.018, 0.023 和 0.040g/cm<sup>3</sup> 时,将由这些发泡模制品制得的衬垫用来保护重量分别为 30, 10, 20 和 35kg 的物品。这些衬垫应设计成使物品从衬垫的六个面,即前后面,左右面和上下面分别受到 7.85-11.77kPa(0.08-0.12kg/cm<sup>2</sup>)



的静应力。

将受四个衬垫保护的物品装入由波纹板制成的容器 13 中〔如图 3(b)所示〕。装有物品的容器使角 14 向下而降落。此时衬垫 8 受到最大负重。然后，使容器的三边 15, 16 和 17 各自向下降落一次，即总共降落三次。然后使容器的 6 个面各自向下降落一次，即总共降落六次。然后打开容器。检查四个衬垫的受损程度。

各衬垫的受损程度按如下 5 个标准评价：

- a: 无破裂；
- b: 局部发生小破裂；
- c: 大小为衬垫厚度的一半的中等程度破裂；
- d: 大破裂；和
- e: 破裂成片。

此外，按如下标准评价四衬垫的缓冲性能：

| 记号 | 评价标准                                   |
|----|--|
| ◎  | 所有四个衬垫被评为 a, b 和/或 c, 其中有二个或多个 a 和/或 b |
| ○  | 落在上一标准之外, 其中有 4 个 a, b 和/或 c           |
| △  | 落在上述两个标准之外, 其中至少有一个 d, 没有 e            |
| ×  | 落在以上三个标准之外                             |

## (10) 总评

基于对发泡剂气体滞留量和发泡珠粒中闭孔率, 及抗破裂能力和发泡模制品表面上空隙的数目的评价(总共四个评价项目), 按如下标准作出总评:

| 记号 | 评价标准                            |
|----|---------------------------------|
| ◎  | 所有四个项目被评为◎。                     |
| ○  | 落在上一标准之外, 其中所有四个项目被评为◎和/或○。     |
| △  | 落在上两个标准之外, 其中所有四个项目被评为◎, ○和/或△。 |
| ×  | 落在上面三个标准之外。                     |

### 实施例 1

#### (1) 橡胶改性苯乙烯聚合物的制备

将丁二烯含量为 60wt% 的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物溶于单体苯乙烯中, 使所得溶液中苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的浓度为 12wt%。将 5 份(重量)乙苯, 0.05 份(重量)1,1-双(叔丁基过氧化)环己烷和 0.05 份(重量)叔十二烷硫醇加入 100 份(重量)所得溶液中, 得到聚合用原料。将得到的原料导入聚合反应器中。

在 105°C 下搅拌开始聚合反应, 将该反应进行 3 小时。然后升温至 130°C, 继续反应 2 小时。再后, 升温到 145°C, 继续反应 1 小

时。将所得反应混合物导入真空加热的挥发装置中，除去未反应苯乙烯和乙苯，得到橡胶改性苯乙烯聚合物。将得到的聚合物导入带有许多与其相连的压出板的挤出机中，然后挤出成股线。立即用水冷却所得股线，并把冷却了的股线切成颗粒。将所得橡胶改性苯乙烯聚合物的颗粒标为 HIPS-1。由上述苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物和苯乙烯的物料衡算计算 HIPS-1 中丁二烯含量，结果为 9wt%。

然后以 100:30 的比率共混 HIPS-1 和聚苯乙烯树脂。通过 30mm 直径的单螺杆挤出机熔融捏和所得到的共混物。将得到的橡胶改性苯乙烯聚合物标为 HIPS-2。由上述 HIPS-1 和苯乙烯聚合物的物料衡算计算 HIPS-2 中丁二烯含量，结果为 7wt%。

再后，重复与制备 HIPS-1 基本相同的聚合程序得到另一种橡胶改性苯乙烯聚合物，不同的是将苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物在苯乙烯溶液中的浓度变为 14.5wt%。将所得橡胶改性苯乙烯聚合物标为 HIPS-3。HIPS-3 中丁二烯含量为 10.5%。分散于 HIPS-1，-2 和 -3 中的各丁二烯聚合物橡胶粒子具有核-壳结构，平均粒径为 0.2 $\mu$ m。各 HIPS-1，-2 和 -3 的性能，包括特性粘度( $[\eta]$ )，溶胀指数(SWI)示于表 1。

## (2) 可发泡珠粒的制备

使用挤出和浸渍机器(以下常指“挤出/浸渍机器)制备可发泡珠粒，该机器具有下述结构。

该挤出/浸渍机器装有加压导入发泡剂的装置。该发泡剂导入装置通过一导管与该机器的熔融捏和部位相连通，在该部位聚合物被熔融捏和。在该挤出/浸渍机器的前末端还装备有用来将已浸渍聚合物冷却到适合挤出的温度的装置和许多用来挤出已适当冷却的浸渍聚合物的压出板(直径各为 0.7mm)。

将 HIPS-1 导入挤出浸渍机器的熔融捏和部位，并在那里熔化。在加压下以恒定速率将 0.13mol 异戊烷(每 100g HIPS-1)从发泡剂导入装置加到挤出/浸渍机器的熔融捏和部位作发泡剂，在那里与熔化 HIPS-1 捏和。将 HIPS-1 与异戊烷的熔融混合物在熔融捏和部位位于 130℃ 下保持 20 分钟，由此用异戊烷浸渍 HIPS-1。使用冷却装置将所得已熔融的、异戊烷浸渍过的聚合物冷却至适合挤出的温度，然后通过上述挤出板挤出在 60℃ 水中，立即使用旋转切削机在水中切削挤出物，得到平均直径为 1.1mm 的可发泡珠粒。

以与由 HIPS-1 制备可发泡珠粒基本相同的方法制得 HIPS-2 和-3 各自的可发泡珠粒。

(3) 可发泡珠粒的膨胀以获得膨胀发泡珠粒，及最终发泡模制品的制备

使用蒸汽发泡机按下述方式使 HIPS-1, -2 和-3 各自的可发泡珠粒膨胀。

将蒸汽导入蒸汽发泡机中，初步加热机器内部。然后将可发泡

珠粒引入蒸汽发泡机中。然后将新鲜蒸汽导入机器中，通过带有锐孔的排气管而使机器内的空气在 20 秒钟内被蒸汽排除，并使机器内部温度在 20 秒内升至  $102\text{ }^{\circ}\text{C}$  [测量压力： $9.81\text{kPa} \cdot \text{G}(0.1\text{kg}/\text{cm}^2\text{G})$ ]。然后，使温度在  $102\text{ }^{\circ}\text{C}$  保持 17 秒钟，再排除掉机器内的蒸汽，由此得到膨胀发泡珠粒。将得到的发泡珠粒在  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  下老化 24 小时。分别由 HIPS-1, -2 和 -3 制得的三种类型的发泡珠粒的表观密度均为  $0.033\text{g}/\text{cm}^2$ ，其平均重量分别为  $0.70\text{mg}$ ， $0.68\text{mg}$  和  $0.69\text{mg}$ 。通过电子显微法观察膨胀发泡珠粒的孔壁截面，测定  $b/a$  和  $a/c$  比值，闭孔率，及橡胶粒子以层状构型的存在。此外还测定发泡剂气体的滞留量。结果示于表 2。

将上面得到的膨胀发泡珠粒在用于生产发泡聚苯乙烯的常规模塑机的制模型板中进行模塑，从而使珠粒就地发泡并熔融粘合。由此得到具有预定形状的最终发泡模制品(堆积密度： $0.020\text{g}/\text{cm}^3$ )，以用作将  $30\text{kg}$  CRT(阴极射线管)监测器装入容器中的缓冲衬垫。

(4) 对发泡模制品的抗破裂能力和外观(表面的空隙数目)的评价

对由 HIPS-1, -2 和 -3 制得的各模制品的抗破裂能力和外观(表面的空隙数目)进行评价，结果均良好。结果示于表 2。

实施例 2

将 1,4-顺式含量为 96wt% 的聚丁二烯橡胶溶于单体苯乙烯中,使所得溶液中聚丁二烯橡胶的浓度为 9.5wt%。将 0.04 份(重量)1,1-双(叔丁基过氧化)环己烷和 0.06 份(重量)叔十二烷硫醇加到 100 份(重量)所得溶液中,由此得到聚合用原料。将所得原料导入聚合反应器中。

在 110°C 下搅拌开始聚合反应,并使反应进行 4 小时。然后将温度升至 135°C,继续反应 2 小时。再后将温度升至 150°C,继续反应 2 小时。将所得反应混合物导入挥发装置中,真空加热混合物以除去未反应的苯乙烯,得到橡胶改性苯乙烯聚合物。将得到的聚合物标为 HIPS-4。HIPS-4 的丁二烯含量为 12.3wt%, $[\eta]$  为 0.80, SWI 为 9.5。分散于 HIPS-4 的苯乙烯聚合物连续相中的橡胶粒子具有沙拉米香肠结构,平均粒径为 1.3 $\mu\text{m}$ 。

此外,重复与制备 HIPS-4 基本相同的聚合程序,不同的是聚丁二烯橡胶在其苯乙烯溶液中的浓度变为 5.5wt%,而反应首先在 110°C 下进行 4 小时,然后在 135°C 下进行 2 小时,再后在 145°C 下进行 2 小时,由此制得橡胶改性苯乙烯聚合物。将得到的橡胶改性苯乙烯聚合物标为 HIPS-5。HIPS-4 和 -5 各自的性能如表 1 所示。

按与实施例 1 基本相同的方法由 HIPS-4 和 -5 各自单独制备可发泡珠粒,不同的是将为使异戊烷浸渍聚合物而使熔融混合物在 130°C 下的滞留时间变为 25 分钟。

将分别由 HIPS-4 和-5 制得的可发泡珠粒发泡膨胀, 然后按与实施例 1 基本相同的方法老化, 由此得到两种类型的膨胀发泡珠粒, 其各自的表观密度为  $0.033\text{g}/\text{cm}^3$ , 平均重量为  $0.75\text{mg}$ 。分别由 HIPS-4 和-5 得到的两种膨胀发泡珠粒的性能和外观均为良好, 结果示于表 2。

将上面得到的膨胀发泡珠粒按基本与实施例 1 相同的方法模塑, 得到预定形状的最终发泡模制品(堆积密度:  $0.020\text{g}/\text{cm}^3$ ), 以用作将  $30\text{kg}$  CRT 监测器装入容器中的缓冲衬垫。

对由 HIPS-4 和-5 制得的各模制品的性能进行评价, 结果均为良好。结果示于表 2 中。

### 实施例 3

将丁二烯含量为  $60\text{wt}\%$  的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物溶于单体苯乙烯中, 使所得溶液中苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物浓度为  $12\text{wt}\%$ 。用得到的溶液按与实施例 1 基本相同的方法进行聚合。得到的橡胶改性苯乙烯聚合物(I)中丁二烯含量为  $9\text{wt}\%$ , 平均粒径为  $0.2\mu\text{m}$ , 分散于其中的橡胶粒子具有核-壳结构。

另一方面, 把 1,4-顺式含量为  $96\text{wt}\%$  的聚丁二烯橡胶溶于单体苯乙烯中, 使所得溶液中聚丁二烯橡胶的浓度为  $9\text{wt}\%$ 。使所得溶液按与实施例 2 基本相同的方式进行聚合。得到的橡胶改性苯乙烯聚合物(II)中丁二烯含量为  $12\text{wt}\%$ , 平均粒径为  $1.4\mu\text{m}$ ,

分散于其中的橡胶粒子具有沙拉米香肠结构。

将上面得到的橡胶改性苯乙烯聚合物(I)和(II)以9:1的比例共混,将所得聚合物共混物标为HIPS-6。

另外,将丁二烯含量为60wt%的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物溶于单体苯乙烯中,使所得溶液中苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的浓度为10.5wt%。使所得溶液按与实施例1基本相同的方法进行聚合。得到的橡胶改性苯乙烯聚合物(III)中丁二烯含量为8wt%,平均粒径为0.3 $\mu\text{m}$ ,分散于其中的橡胶粒子具有核-壳结构。

另一方面,将1,4-顺式含量为96wt%的聚丁二烯橡胶溶于单体苯乙烯中,使所得溶液中聚丁二烯橡胶的浓度为6wt%。使所得溶液按与实施例2基本相同的方法进行聚合。得到的橡胶改性苯乙烯聚合物(IV)中丁二烯含量为8wt%,平均粒径为1.7 $\mu\text{m}$ ,分散于其中的橡胶粒子具有沙拉米香肠结构。使得到的橡胶改性苯乙烯聚合物(III)和(IV)以8:2的比例共混,将所得聚合物共混物标为HIPS-7。

HIPS-6和-7各自的性能和外观示于表1。

按与实施例1基本相同的方法由HIPS-6和-7各自单独制备可发泡珠粒,膨胀发泡珠粒和最终发泡模制品。由HIPS-6和-7制得的两种类型的发泡珠粒的平均重量分别为0.64mg和0.62mg。此外,对分别由HIPS-6和-7制得的各模制品的性能进行评价。结果良好如表2所示。



#### 实施例 4

重复与实施例 1(2)基本相同的程序,由实施例 1(1)中的 HIPS—1 制得可发泡珠粒,使得到的可发泡珠粒按与实施例 1(3)基本相同的方式膨胀,不同的是在温度升至 102℃后,分别使用如下温度条件 1—3:在条件 1 中温度在 102℃下保持 30 秒;在条件 2 中温度在 102℃下保持 20 秒;在条件 3 中温度在 102℃下保持 15 秒。使用条件 1 得到的膨胀发泡珠粒的表观密度为 0.018g/cm<sup>3</sup>,使用条件 2 得到的膨胀发泡珠粒的表观密度为 0.023g/cm<sup>3</sup>,使用条件 3 得到的膨胀发泡珠粒的表观密度为 0.040g/cm<sup>3</sup>。使用与实施例 1 中相同的制模型板对表观密度为 0.018g/cm<sup>3</sup> 的发泡珠粒进行模塑,得到堆积密度为 0.11g/cm<sup>3</sup> 的最终发泡模制品。按上述相同方式对表观密度为 0.023g/cm<sup>3</sup> 的发泡珠粒进行模塑,得到堆积密度为 0.14g/cm<sup>3</sup> 的最终发泡模制品。按上述相同方式对表观密度为 0.040g/cm<sup>3</sup> 的发泡珠粒进行模塑,得到堆积密度为 0.24g/cm<sup>3</sup> 的最终发泡模制品。对于上述三种类型的各发泡珠粒及其得到的各发泡模制品,各种性能示于表 3。

#### 实施例 5

重得与实施例 4 基本相同的程序,不同的是使用 HIPS—4 代替 HIPS—1,由此得到三种不同类型的膨胀发泡珠粒和与其相对应的发泡模制品。对于三种类型的各发泡珠粒及对应的各模制

品, 各种性能示于表 3。

#### 对照实施例 1

重复与实施例 1(1)中制备 *HIPS*-1 基本相同的聚合程序, 不同的是如表 6 所示, 将叔十二烷硫醇的量变为 0.09 份(重量)(见“*HIPS*-8”)。将得到的橡胶改性聚合物标为 *HIPS*-8。*HIPS*-8 的 $[\eta]$ 为 0.52, *SWI* 为 10.5。按与实施例 1 基本相同的方法由上述 *HIPS*-8 制备膨胀发泡珠粒及与其对应的发泡模制品。上述发泡珠粒和发泡模制品的性能示于表 4。对于所得发泡珠粒,  $b/a$  比值为 8,  $a/c$  比值为 0.06, 平均重量为 0.65mg。从表 4 可明显看出, 上述发泡珠粒的发泡剂气体的滞留能力差。此外, 由其得到的发泡模制品的抗破裂能力和外观不能令人满意。

#### 对照实施例 2

重复与实施例 1(1)中制备 *HIPS*-1 基本相同的聚合程序, 不同的是如表 6 所示, 将叔十二烷硫醇的量变为 0.03 份(重量), 并把逐步升温中的第三步的温度变为 150°C (见“*HIPS*-9”)。将得到的橡胶改性聚合物标为 *HIPS*-9。*HIPS*-9 的 $[\eta]$ 为 0.92, *SWI* 为 8.5。按与实施例 1 基本相同的方法由上述 *HIPS*-9 制备膨胀发泡珠粒及与其对应的发泡模制品。上述发泡珠粒和发泡模制品的性能示于表 4。对于所得发泡珠粒,  $b/a$  比值为 38,  $a/c$  比值为 0.

06, 平均重量为 0.68mg。从表 4 可明显看出, 由上述发泡珠粒得到的发泡模制品的抗破裂能力不能令人满意。

### 对照实施例 3

重复与实施例 1(1)中制备 HIPS-1 基本相同的聚合程序, 不同的是如表 6 所示, 将叔十二烷硫醇的量变为 0.04 份, 并把逐步升温的第三步中的温度和时间分别变为 150℃和 3 小时(见“HIPS-10”)。将得到的橡胶改性聚合物标为 HIPS-10。HIPS-10 的  $[\eta]$  为 0.85, SWI 为 4.5。按与实施例 1 基本相同的方法由上述 HIPS-10 制备膨胀发泡珠粒及与其对应的发泡模制品。上述发泡珠粒和发泡模制品的性能示于表 4。对于所得发泡珠粒,  $b/a$  比值为 7,  $a/c$  比值为 0.06, 平均重量为 0.70mg。从表 4 可明显看出, 发泡珠粒滞留发泡剂气体的能力差。此外, 由上述发泡珠粒得到的发泡模制品的抗破裂能力和外观不能令人满意。

### 对照实施例 4

重复与实施例 1(1)中制备 HIPS-1 基本相同的聚合程序, 不同的是如表 6 所示, 将逐步升温的第三步中的温度和时间分别变为 135℃和 2 小时(见“HIPS-11”)。将得到的橡胶改性聚合物标为 HIPS-11。HIPS-11 的  $[\eta]$  为 0.62, SWI 为 14.5。按与实施例 1 基本相同的方法由上述 HIPS-11 制备膨胀发泡珠粒及与其

对应的发泡模制品。上述发泡珠粒和发泡模制品的性能示于表 4。对于所得发泡珠粒,  $b/a$  比值为 43,  $a/c$  比值为 0.02, 平均重量为 0.68mg。从表 4 可明显看出, 发泡珠粒滞留发泡剂气体的能力差。此外, 由上述发泡珠粒得到的发泡模制品的抗破裂能力和外观不能令人满意。

#### 对照实施例 5

单独使用 *HIPS*-1, -4 和 -6, 重复与实施例 1(2)和(3)基本相同的程序, 不同的是, 在实施例 1(2)中, 将在 130°C 下熔融捏和部位的滞留时间变为 5 分钟, 由此得到膨胀发泡珠粒和发泡模制品。上述发泡珠粒和发泡模制品的性能示于表 4。对由 *HIPS*-1, -4 和 -6 制得的三种类型的发泡珠粒,  $b/a$  比值分别为 7, 6 和 7;  $a/c$  比值分别为 0.04, 0.08 和 0.04; 平均重量分别为 0.70mg, 0.69mg 和 0.70mg。从表 4 可明显看出, 上述发泡珠粒和发泡模制品的性能相对较差。

#### 对照实施例 6

重复与实施例 1(1)中制备 *HIPS*-1 基本相同的聚合程序, 不同的是如表 6 所示, 将橡胶的苯乙烯溶液中橡胶浓度变为 8.5% (重量), 乙苯和 1,1-双(叔丁基过氧化)环己烷的量分别变为 15 份(重量)和 0.06 份(重量), 而在逐步升温的第三步中的温度和时

间分别变为 140℃ 和 3 小时(见“HIPS-12”)。将所得聚合物标为 HIPS-12。HIPS-12 中橡胶粒子的平均直径为 0.12 $\mu\text{m}$ 。按与实施例 1 基本相同的方法由上述 HIPS-12 制备膨胀发泡珠粒和发泡模制品。得到的膨胀发泡珠粒和发泡模制品的性能示于表 5。对于所得膨胀发泡珠粒,  $b/a$  比值为 35,  $a/c$  比值为 0.009, 平均重量为 0.70mg。从表 5 可明显看出, 由上述膨胀发泡珠粒得到的模制品的抗破裂能力不能令人满意。

#### 对照实施例 7

重复与实施例 2 中制备 HIPS-4 基本相同的聚合程序, 不同的是如表 6 所示, 将橡胶的苯乙烯溶液中橡胶浓度变为 7.5%(重量); 1,1-双(叔丁基过氧化)环己烷和叔十二烷硫醇的量分别变为 0.05 份(重量)和 0.04 份(重量); 而在逐步升温的第三步中的时间变为 3 小时(见“HIPS-13”)。所得聚合物标为 HIPS-13, HIPS-13 中橡胶粒子的平均直径为 3.3 $\mu\text{m}$ 。按与实施例 1 基本相同的方法由上述 HIPS-13 制备膨胀发泡珠粒和发泡模制品。上述膨胀发泡珠粒和发泡模制品的性能示于表 5。对于得到的发泡珠粒,  $b/a$  比值为 18,  $a/c$  比值为 0.21, 平均重量为 0.75mg。从表 5 可明显看出, 上述膨胀发泡珠粒滞留发泡剂气体的能力及闭孔率均不好。此外, 由上述发泡珠粒得到的发泡模制品的抗破裂能力和外观不能令人满意。

### 对照实施例 8

重复与实施例 1(1)中制备 HIPS-2 基本相同的程序,不同的是 HIPS-1 对聚苯乙烯树脂的比率变为 100:200。将得到的橡胶改性苯乙烯聚合物标为 HIPS-14。根据 HIPS-1 和苯乙烯聚合物的物料衡算计算出 HIPS-14 中丁二烯含量为 3wt%。按与实施例 1 基本相同的方法由上述 HIPS-14 制备膨胀发泡珠粒和模制品。所得膨胀发泡珠粒和发泡模制品的性能示于表 5。对于所得发泡珠粒,  $b/a$  比值为 16,  $a/c$  比值为 0.04, 平均重量为 0.66mg。从表 5 可明显看出,在上述发泡珠粒中,橡胶粒子并不是以层状构型分散于孔壁截面中。由此得到的模制品的抗破裂能力不能令人满意。

### 对照实施例 9

重复与实施例 4 基本相同的程序,不同的是用 HIPS-10 代替 HIPS-1,由此得到三种类型的发泡珠粒,其表观密度分别为  $0.018\text{g}/\text{cm}^3$ ,  $0.023\text{g}/\text{cm}^3$  和  $0.040\text{g}/\text{cm}^3$ 。按与实施例 4 基本相同的方法对这三种发泡珠粒进行模塑,由此得到三种模制品,其堆积密度分别为  $0.11\text{g}/\text{cm}^3$ ,  $0.14\text{g}/\text{cm}^3$  和  $0.24\text{g}/\text{cm}^3$ 。

对于上述三种发泡珠粒,  $b/a$  比值分别为 9, 8 和 7;  $a/c$  比值分别为 0.21, 0.15 和 0.15。从表 5 可明显看出,由这三种发泡珠粒得到的模制品的性能不好。

## 工业应用性

本发明的橡胶改性苯乙烯聚合物的膨胀发泡珠粒可用来生产抗破裂能力优异的模制品，该模制品可方便地在包装重量相对较大且在运输过程中可能反复受到振摇或撞击的物品中用作缓冲材料。此外，由于优异的抗破裂能力，所使用的缓冲材料的量可以减少，因而减小了包装体的体积，提高了运输效率。另外，由本发明的膨胀发泡珠粒生产的模制品还具有优异的柔韧性，因而它还可用作如在房屋和各种浴池中使用的保温材料。另外，本发明的橡胶改性苯乙烯聚合物的膨胀发泡珠粒滞留发泡剂气体的能力极佳，因此表现出高膨胀能力，从而使由其制得的模制品具有极好的外观。

另外，本发明的膨胀发泡珠粒和其模制品具有如下优点：它们很容易通过使用常规设以相对较低的成本生产。此外，当将由本发明的发泡珠粒制得的模制品与由常规发泡珠粒制得的模制品熔化在一起时，两者之间的溶混性好，且所得聚合物共混物经粒化后可进一步使用。从上面可明显看出，本发明的橡胶改性苯乙烯聚合物的膨胀发泡珠粒在与膨胀发泡珠粒的发泡模制品相关的领域极其有用。

表 1

| 橡胶改性<br>苯乙烯聚<br>合物号 | 苯乙烯聚合物<br>连续相的特性<br>粘度 $[\eta]$ | 凝胶部分的<br>溶胀指数 | 橡胶粒子的<br>结构   | 橡胶粒子的<br>平均直径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 橡胶改性苯乙<br>烯聚合物中丁<br>二烯含量 (wt%) |
|---------------------|---------------------------------|---------------|---------------|------------------------------------|--------------------------------|
| HIPS-1              | 0.68                            | 10            | 核-壳           | 0.2                                | 9.0                            |
| HIPS-2              | 0.82                            | 8.5           | 核-壳           | 0.2                                | 7.0                            |
| HIPS-3              | 0.69                            | 11.5          | 核-壳           | 0.2                                | 10.5                           |
| HIPS-4              | 0.80                            | 9.5           | 沙拉米香肠         | 1.3                                | 12.3                           |
| HIPS-5              | 0.83                            | 9.0           | 沙拉米香肠         | 2.1                                | 7.5                            |
| HIPS-6              | 0.65                            | 8.5           | 核-壳/<br>沙拉米香肠 | 0.3                                | 9.2                            |
| HIPS-7              | 0.77                            | 6.5           | 核-壳/<br>沙拉米香肠 | 0.4                                | 8.0                            |
| HIPS-8              | 0.52                            | 10.5          | 核-壳           | 0.2                                | 9.0                            |
| HIPS-9              | 0.92                            | 8.5           | 核-壳           | 0.2                                | 9.0                            |
| HIPS-10             | 0.85                            | 4.5           | 核-壳           | 0.2                                | 9.0                            |
| HIPS-11             | 0.62                            | 14.5          | 核-壳           | 0.2                                | 9.0                            |
| HIPS-12             | 0.63                            | 12.5          | 核-壳           | 0.12                               | 6.5                            |
| HIPS-13             | 0.65                            | 9.0           | 沙拉米香肠         | 3.3                                | 10                             |
| HIPS-14             | 0.84                            | 8.5           | 核-壳           | 0.2                                | 3.0                            |

实施例

对照  
实施例



表 2

| HIPS 号 | 发泡珠粒                         |      |      |           | 性能               |            |       |       | 总评 |
|--------|------------------------------|------|------|-----------|------------------|------------|-------|-------|----|
|        | 表观密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 孔壁截面 |      | 发泡珠粒      |                  | 发泡模制品      |       |       |    |
|        |                              | b/a  | a/c  | 橡胶粒子的层状构型 | 发泡剂气体滞留量<br>(小时) | 闭孔率<br>(%) | 抗破裂能力 | 表面空隙数 |    |
| 1      | 0.033                        | 15   | 0.04 | 存在        | 120              | 92         | cbbb  | 1     | ◎  |
|        |                              |      |      |           | ◎                | ◎          | ◎     | ◎     |    |
|        |                              |      |      |           | 140              | 94         | ccbb  | 1     |    |
| 2      | 0.033                        | 16   | 0.04 | 存在        | ◎                | ◎          | ◎     | ◎     | ◎  |
|        |                              |      |      |           | 100              | 90         | ccbb  | 2     |    |
|        |                              |      |      |           | ◎                | ◎          | ◎     | ◎     |    |
| 3      | 0.033                        | 14   | 0.10 | 存在        | 80               | 92         | ccbb  | 4     | ○  |
|        |                              |      |      |           | ○                | ◎          | ◎     | ○     |    |
|        |                              |      |      |           | 75               | 91         | cccc  | 5     |    |
| 4      | 0.033                        | 14   | 0.12 | 存在        | ○                | ◎          | ○     | ○     | ○  |
|        |                              |      |      |           | 100              | 93         | ccbb  | 2     |    |
|        |                              |      |      |           | ◎                | ◎          | ◎     | ◎     |    |
| 5      | 0.033                        | 16   | 0.05 | 存在        | 100              | 90         | ccbb  | 2     | ◎  |
|        |                              |      |      |           | ◎                | ◎          | ◎     | ◎     |    |
|        |                              |      |      |           | 100              | 90         | ccbb  | 2     |    |
| 6      | 0.033                        | 12   | 0.08 | 存在        | ◎                | ◎          | ◎     | ◎     | ◎  |
|        |                              |      |      |           | 100              | 90         | ccbb  | 2     |    |
|        |                              |      |      |           | ◎                | ◎          | ◎     | ◎     |    |
| 7      | 0.033                        | 12   | 0.08 | 存在        | 100              | 90         | ccbb  | 2     | ◎  |
|        |                              |      |      |           | ◎                | ◎          | ◎     | ◎     |    |
|        |                              |      |      |           | 100              | 90         | ccbb  | 2     |    |

表 3

| HIPS 号 | 发泡珠粒                         |       |      | 性能        |                  |         |       | 总评   |        |   |
|--------|------------------------------|-------|------|-----------|------------------|---------|-------|------|--------|---|
|        | 表观密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 孔壁截面  |      | 发泡珠粒      |                  | 发泡模制品   |       |      |        |   |
|        |                              | b/a   | a/c  | 橡胶粒子的层状构型 | 发泡剂气体滞留量<br>(小时) | 闭孔率 (%) | 抗破裂能力 |      | 表面空隙数目 |   |
| 实施例 4  | 1                            | 0.018 | 31   | 0.05      | 存在               | 100     | 90    | cccc | 5      | ○ |
|        |                              |       |      |           |                  | ◎       | ◎     | ○    | ○      |   |
|        | 1                            | 0.023 | 26   | 0.05      | 存在               | 110     | 92    | cccb | 4      | ○ |
|        |                              |       |      |           |                  | ◎       | ◎     | ○    | ○      |   |
|        | 1                            | 0.040 | 12   | 0.04      | 存在               | 120     | 95    | bbbb | 1      | ◎ |
|        |                              |       |      |           |                  | ◎       | ◎     | ◎    | ◎      |   |
| 实施例 5  | 4                            | 0.018 | 28   | 0.18      | 存在               | 90      | 80    | cccc | 8      | △ |
|        |                              |       |      |           |                  | ○       | △     | ○    | △      |   |
|        | 4                            | 0.023 | 18   | 0.14      | 存在               | 100     | 85    | cccb | 6      | △ |
| 4      | 0.040                        | 12    | 0.09 | 存在        | 110              | 95      | bbbb  | 2    | ◎      |   |
|        |                              |       |      |           | ◎                | ◎       | ◎     | ◎    |        |   |

表 4

| HIPS 号  | 发泡珠粒                         |      |      |           | 性能               |         |       |        | 总评 |
|---------|------------------------------|------|------|-----------|------------------|---------|-------|--------|----|
|         | 表面密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 孔壁截面 |      | 发泡珠粒      |                  | 发泡模制品   |       | 表面空隙数目 |    |
|         |                              | b/a  | a/c  | 橡胶粒子的层状构型 | 发泡剂气体滞留量<br>(小时) | 闭孔率 (%) | 抗破裂能力 |        |    |
| 对照实施例 1 | 0.033                        | 8    | 0.06 | 存在        | 60               | 88      | eddc  | 7      | x  |
|         |                              |      |      |           | △                | ○       | x     | △      |    |
| 对照实施例 2 | 0.033                        | 38   | 0.02 | 存在        | 80               | 92      | dddd  | 5      | △  |
|         |                              |      |      |           | ○                | ◎       | △     | ○      |    |
| 对照实施例 3 | 0.033                        | 7    | 0.06 | 存在        | 55               | 87      | eddc  | 8      | x  |
|         |                              |      |      |           | x                | ○       | x     | △      |    |
| 对照实施例 4 | 0.033                        | 43   | 0.02 | 存在        | 60               | 85      | dddd  | 9      | △  |
|         |                              |      |      |           | △                | △       | △     | △      |    |
| 1       | 0.033                        | 7    | 0.04 | 存在        | 70               | 90      | ccdd  | 4      | △  |
|         |                              |      |      |           | △                | ◎       | △     | ○      |    |
| 4       | 0.033                        | 6    | 0.08 | 存在        | 60               | 88      | dddd  | 8      | △  |
|         |                              |      |      |           | △                | ○       | △     | △      |    |
| 6       | 0.033                        | 7    | 0.04 | 存在        | 65               | 90      | ccdd  | 4      | △  |
|         |                              |      |      |           | △                | ◎       | △     | ○      |    |

表 5

| HIPS 号  | 发泡珠粒                         |     |       |           | 性能               |         |       |        | 总评 |
|---------|------------------------------|-----|-------|-----------|------------------|---------|-------|--------|----|
|         | 孔壁截面                         |     | 发泡珠粒  |           | 发泡珠粒             |         | 发泡模制品 |        |    |
|         | 表观密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | b/a | a/c   | 橡胶粒子的层状构型 | 发泡剂气体滞留量<br>(小时) | 闭孔率 (%) | 抗破裂能力 | 表面空隙数目 |    |
| 对照实施例 6 | 0.033                        | 35  | 0.009 | 存在        | 100              | 92      | eddd  | 5      | x  |
|         |                              |     |       |           | ◎                | ◎       | x     | ○      |    |
| 对照实施例 7 | 0.033                        | 18  | 0.21  | 存在        | 60               | 78      | eddd  | 11     | x  |
|         |                              |     |       |           | △                | x       | x     | x      |    |
| 对照实施例 8 | 0.033                        | 16  | 0.04  | 不存在       | 120              | 94      | eedd  | 3      | x  |
|         |                              |     |       |           | ◎                | ◎       | x     | ○      |    |
| 10      | 0.018                        | 9   | 0.21  | 存在        | 65               | 82      | ddcc  | 12     | x  |
|         |                              |     |       |           | △                | △       | △     | x      |    |
| 10      | 0.023                        | 8   | 0.15  | 存在        | 70               | 84      | ddcc  | 8      | △  |
|         |                              |     |       |           | △                | △       | △     | △      |    |
| 10      | 0.040                        | 7   | 0.15  | 存在        | 80               | 92      | cccc  | 5      | ○  |
|         |                              |     |       |           | ○                | ◎       | ○     | ○      |    |

表 6(待续)

|                              | 聚合用原料配方           |       |                          |            | 聚合条件   |  |
|------------------------------|-------------------|-------|--------------------------|------------|--|--|
|                              | 橡胶的苯乙烯<br>溶液中橡胶浓度 | 乙苯    | 1,1-双(叔<br>丁基过氧化)<br>环己烷 | 叔十二<br>烷硫醇 | 逐步升温和时间  |  |
| HIPS-1                       | 12 % (重量)         | 5 重量份 | 0.05 重量份                 | 0.05 重量份   | (1): 105 °C x 3 小时<br>(2): 130 °C x 2 小时<br>(3): 145 °C x 1 小时 |  |
| HIPS-2*                      | 12 % (重量)         | 5 重量份 | 0.05 重量份                 | 0.05 重量份   | (1): 同 HIPS-1 的(1)<br>(2): 同 HIPS-1 的(2)<br>(3): 同 HIPS-1 的(3) |  |
| HIPS-3                       | 14.5 % (重量)       | 5 重量份 | 0.05 重量份                 | 0.05 重量份   | (1): 同 HIPS-1 的(1)<br>(2): 同 HIPS-1 的(2)<br>(3): 同 HIPS-1 的(3) |  |
| HIPS-(I)<br>(用于<br>HIPS-6)   | 12 % (重量)         | 5 重量份 | 0.05 重量份                 | 0.05 重量份   | (1): 同 HIPS-1 的(1)<br>(2): 同 HIPS-1 的(2)<br>(3): 150 °C x 1 小时 |  |
| HIPS-(III)<br>(用于<br>HIPS-7) | 10.5 % (重量)       | 5 重量份 | 0.05 重量份                 | 0.04 重量份   | (1): 同 HIPS-1 的(1)<br>(2): 同 HIPS-1 的(2)<br>(3): 150 °C x 2 小时 |  |
| HIPS-8                       | 12 % (重量)         | 5 重量份 | 0.05 重量份                 | 0.09 重量份   | (1): 同 HIPS-1 的(1)<br>(2): 同 HIPS-1 的(2)<br>(3): 同 HIPS-1 的(3) |  |
| HIPS-9                       | 12 % (重量)         | 5 重量份 | 0.05 重量份                 | 0.03 重量份   | (1): 同 HIPS-1 的(1)<br>(2): 同 HIPS-1 的(2)<br>(3): 150 °C x 1 小时 |  |
| HIPS-10                      | 12 % (重量)         | 5 重量份 | 0.05 重量份                 | 0.04 重量份   | (1): 同 HIPS-1 的(1)<br>(2): 同 HIPS-1 的(2)<br>(3): 150 °C x 3 小时 |  |
| HIPS-11                      | 12 % (重量)         | 5 重量份 | 0.05 重量份                 | 0.05 重量份   | (1): 同 HIPS-1 的(1)<br>(2): 同 HIPS-1 的(2)<br>(3): 135 °C x 2 小时 |  |

—  
苯乙烯  
橡胶

表 6(续)

|                                 |                             | 聚合用原料配方           |           |                          |             | 聚合条件   |  |
|---------------------------------|-----------------------------|-------------------|-----------|--------------------------|-------------|--|--|
|                                 |                             | 橡胶的苯乙烯<br>溶液中橡胶浓度 | 甲苯        | 1,1-双(叔<br>丁基过氧化)<br>环己烷 | 叔十二<br>烷硫醇  | 逐步升温和时间  |  |
| 苯<br>丁<br>烯<br>二<br>烯<br>橡<br>胶 | HIPS-12                     | 8.5 z (重量)        | 15<br>重量份 | 0.06<br>重量份              | 0.05<br>重量份 | (1): 同 HIPS-1 的(1)<br>(2): 同 HIPS-1 的(2)<br>(3): 140 °C x 3 小时 |  |
|                                 | HIPS-14**                   | 12 z (重量)         | 5<br>重量份  | 0.05<br>重量份              | 0.05<br>重量份 | (1): 同 HIPS-1 的(1)<br>(2): 同 HIPS-1 的(2)<br>(3): 同 HIPS-1 的(3) |  |
|                                 | HIPS-4                      | 9.5 z (重量)        | 0         | 0.04<br>重量份              | 0.06<br>重量份 | (1): 110 °C x 4 小时<br>(2): 135 °C x 2 小时<br>(3): 150 °C x 2 小时 |  |
| 聚<br>丁<br>二<br>烯<br>橡<br>胶      | HIPS-5                      | 5.5 z (重量)        | 0         | 0.04<br>重量份              | 0.06<br>重量份 | (1): 105 °C x 6 小时<br>(2): 130 °C x 2 小时<br>(3): 150 °C x 3 小时 |  |
|                                 | HIPS-(II)<br>(用于<br>HIPS-6) | 9 z (重量)          | 0         | 0.04<br>重量份              | 0.04<br>重量份 | (1): 同 HIPS-1 的(1)<br>(2): 同 HIPS-1 的(2)<br>(3): 150 °C x 3 小时 |  |
|                                 | HIPS-(IV)<br>(用于<br>HIPS-7) | 6 z (重量)          | 0         | 0.05<br>重量份              | 0.05<br>重量份 | (1): 同 HIPS-1 的(1)<br>(2): 同 HIPS-1 的(2)<br>(3): 155 °C x 3 小时 |  |
|                                 | HIPS-13                     | 7.5 z (重量)        | 0         | 0.05<br>重量份              | 0.04<br>重量份 | (1): 同 HIPS-1 的(1)<br>(2): 同 HIPS-1 的(2)<br>(3): 150 °C x 3 小时 |  |

注：

乙苯、1,1-双(叔丁基过氧化)环己烷和叔十二烷硫醇中所示的“重量份”是相对于100份(重量)橡胶的苯乙烯溶液而言。

\* *HIPS*-2 实际上是通过熔融捏和实施例1中以100:30的比率共混的 *HIPS*-1 和聚苯乙烯树脂而制备。

\*\* *HIPS*-14 实际上是通过熔融捏和对照实施例8中以100:200的比率共混的 *HIPS*-1 和聚苯乙烯树脂而制备。

说明书附图

图 1

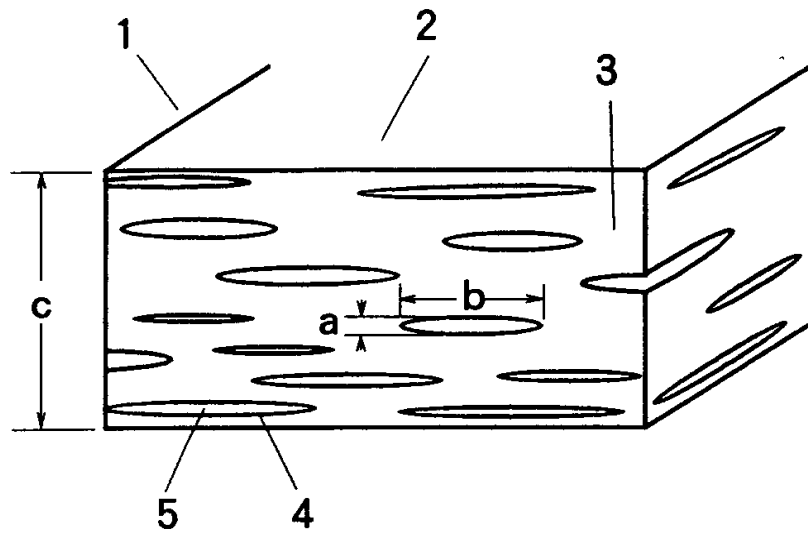


图 2(a)

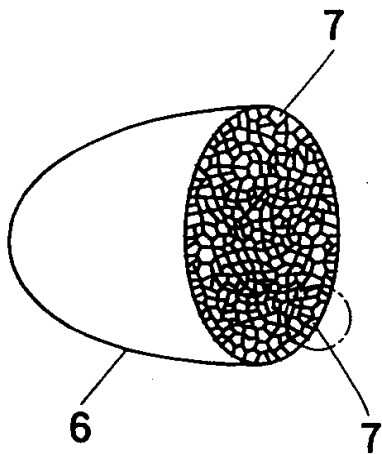


图 2(b)

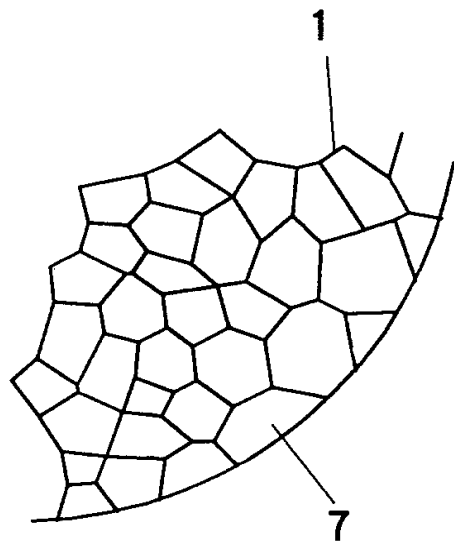




图 3 (a)

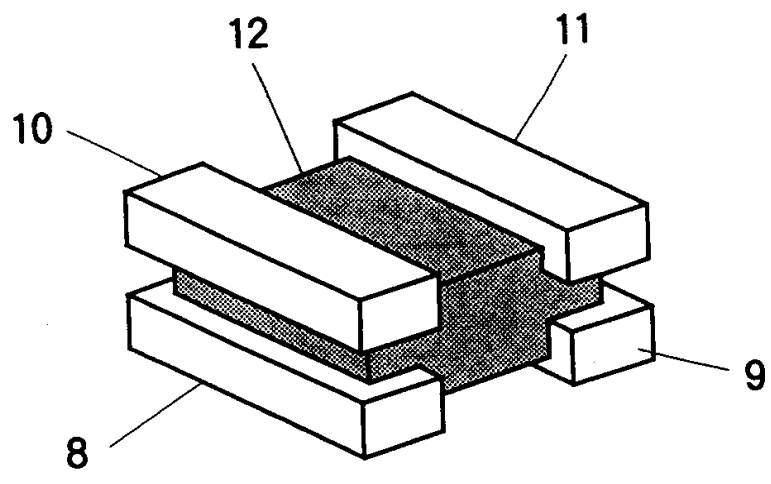


图 3 (b)

