



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89104549.X

[51]Int.Cl⁶

C08G 65 / 48

[45]授权公告日 1996 年 6 月 12 日

[24]颁证日 96.3.23

[21]申请号 89104549.X

[22]申请日 89.7.5

[30]优先权

[32]88.7.7 [33]GB[31]8816197

[32]89.4.11 [33]GB[31]8908080

[73]专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72]发明人 劳伦替斯·尼科拉斯·爱达

·胡拔吐斯·爱丽

C08F 12 / 08

约翰尼斯·玛瑞阿兹的威尔的

C08L 25 / 00 C08F283 / 08

[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 陈季壮

权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图页数 1 页

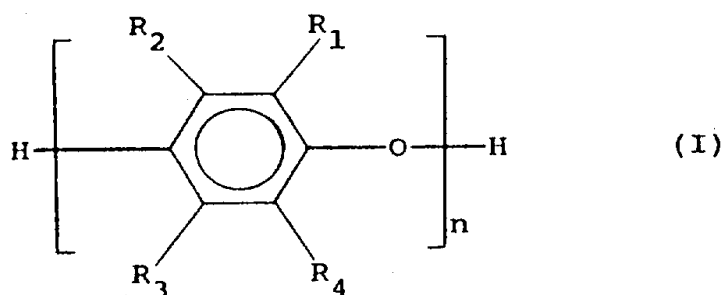
[54]发明名称 制备改性的聚苯醚或结构相关聚合物的方法

[57]摘要

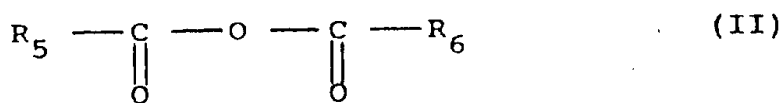
制备改性聚苯醚或结构上相关聚合物的方法，它包括在用氨基取代的吡啶衍生物催化剂存在下和乙烯基取代的芳族化合物单体溶剂中，使聚苯醚或结构上相关聚合物与非环酸酐反应。由此得到的改性聚苯醚及其用于制备改性的高温刚性聚（乙烯基取代的芳族化合物）聚合物组合物。

权 利 要 求 书

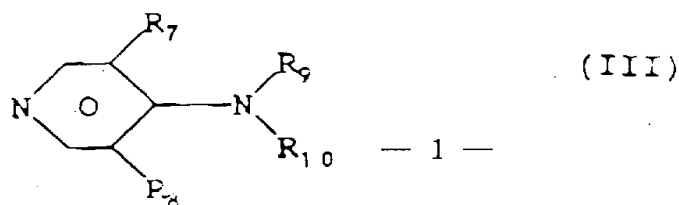
1. 制备改性聚苯醚或结构上相关的聚合物的方法,该方法包括:使通式(I)的化合物



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 分别是氢原子、卤原子或可任意选择地用卤代氰基、羟基或苯基取代且具有 12 个或以下的碳原子的烷基或烷氧基,可任选地被卤素、羟基或氰基取代且具有 12 个或以下的碳原子的芳氧基芳烷氧基,二(烷基)氨基或二(烷酰基)酰氨基,其中烷基具有 12 个或以下的碳原子且其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可在一重复单元中代表相同或不同的基团, n 代表一个整数,其值至少为 50,与通式(II)的无环酸酐



其中 R_5 和 R_6 各分别可代表含 1—12 个碳原子且可任意选择地用羟基、卤素、含 1—4 个碳原子的烷基或游离或酯化羧基取代的烷基、烯基、芳基或芳烷基,在通式(III)的催化剂的存在下



其中 R_9 和 R_{10} 通常均代表含 1—4 个碳原子且可用至多一个苯基任意选择取代的烷基, 符号 R_7 和 R_8 代表氢、卤素或低级烷基, 而 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 在一分子中可代表相同或不同的基团, 在乙烯基取代的芳族单体溶剂中进行反应。

2. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 选自氢或含 1—4 个碳原子的烷基。

3. 按照权利要求 2 的方法, 其特征在于 R_1 和 R_4 均代表甲基且 R_2 和 R_3 均代表氢。

4. 按照权利要求 1—3 中任一项的方法, 其特征在于 n 是整数 100—500。

5. 按照权利要求 1—3 中任一项的方法, 其特征在于无环酸酐是乙酸酐。

6. 按照权利要求 1—3 中任一项的方法, 其特征在于无环酸酐是苯甲酸酐。

7. 按照权利要求 1—3 中任一项的方法, 其特征在于无环酸酐是溴乙酸酐。

8. 按照权利要求 1—3 中任一项的方法, 其特征在于在式 III 催化剂中, R_9 和 R_{10} 均代表甲基或乙基, R_7 和 R_8 代表氢、氯或甲基。

9. 按照权利要求 1—3 中任一项的方法, 在式 II 催化剂中, R_5 和 R_6 各独立地代表苯基或芳基低级烷基。

10 按照权利要求 8 的方法, 其特征在于 N,N -二甲基-4-

氨基吡啶用作催化剂。

11. 按照权利要求 1—3 中任一项的方法, 其特征在於一种或多种弹性体均聚物或共聚物包括在乙烯基取代的芳族单体中。

12. 按照权利要求 1—3 中任一项的方法, 其特征在於苯乙烯用作溶剂。

13. 按照权利要求 1—3 中任一项的方法, 其特征在於反应温度介于 0—60°C 之间。

14. 按照权利要求 13 的方法, 其特征在於反应温度是在 10—30°C 之间。

15. 按照权利要求 1—3 中任一项的方法, 其特征在於原料混合物中所采用的聚苯醚或结构上相关的聚合物的浓度为 30—50%, 以全部反应混合物的重量计。

16. 按照权利要求 1—3 中任一项的方法, 其特征在於所采用的通式 III 催化剂的浓度为 0.0025—0.1wt%, 以全部反应混合物的重量计。

17. 按照权利要求 16 的方法, 其特征在於所采用的催化剂的浓度为 0.01—0.075wt%。

18. 按照权利要求 1—3 中任一项的方法, 其特征在於所采用的无环酸酐在反应混合物中的浓度为 0.05—0.5wt%, 以全部反应混合物的重量计。

19. 按照权利要求 18 的方法, 其特征在於所采用的无环酸酐的浓度 0.1—0.3wt%。

说明书

制备改性的聚苯醚或结构上相关聚合物的方法

本发明涉及一种制备改性的聚苯醚或相关聚合物的方法以及它们在乙烯基取代的芳族化合物的高温聚合物中的用途。更具体地说,本发明涉及一种制备改性聚苯醚或结构上相关的聚合物的改良方法,即通过与酸生物反应将这类化合物中的残余自由羟基封端。

长期以来,试图开发并采用乙烯基取代的芳族化合物的聚合物和聚(2,6—二甲基—1,4—亚苯基醚)(以下表示为 *PPE*)或结构上相关的聚合物的共混物,尤其是聚苯乙烯和 *PPE* 的共混物。

但是,人们发现在 *PPE* 存在下乙烯基取代的芳族化合物的聚合受到妨碍或抑制,这便造成乙烯基取代的芳族单体聚合产率降低,尤其在大量使用 *PPE* 时,某些情况下完全不能进行聚合,所以,聚合反应基本上无法进行,除非 *PPE* 的用量尽可能低以使乙烯基取代的芳族化合物的浓度更高。

当乙烯基取代的芳族化合物,尤其是苯乙烯在含有 *PPE* 和任意选含橡胶组分的水分散液中聚合时,更能观察到这种现象。过去,已提出几种方法,例如日本专利申请 22069/67; 荷兰专利申请 6617529; 法国专利 1,551,503 提出使用大大过量的苯乙烯(相对于

PPE)。

所有这些方法的共同特点是为了降低聚合产物的苯乙烯含量必须降低聚合物产率。对于诸如苯乙烯在悬浮体系聚合来说，观察到一种现象，即假使通过降低聚合产率的方法来减少聚合反应的苯乙烯含量，大量的未反应的苯乙烯仍存在于聚合产物中。

经发现，沸点相当高的未反应的单体包含在这种颗粒中，假使通过干燥的方法也很难将其除去，结果，由聚合产物得到的模塑制件外观上受到很大损伤，而且物理性能也受到破坏。

为了避免这些缺点，过去已提出几种补救方法，例如美国专利3,862,263 提出一种方法，其中较低用量的苯乙烯化合物基本上全部接枝聚合到PPE上（任意选择地与一种弹性体聚合物混合），美国专利4,287,321 公开了制备PPE-聚（乙烯基芳族化合物）组合物的方法，即在锰螯合物催化剂存在下，氧化偶合溶解在碱性反应介质（含乙烯基芳族化合物）中的苯酚，选择性萃取碱-反应副产物，然后热聚合乙烯基芳族化合物。

避免前述难点的另一种补救方法，已提出将起始PPE封端，即用一种能与其反应的物质使残留在所述PPE中的自由羟基在一互溶剂（诸如甲苯、苯一类的芳族溶剂）中转化成惰性取代基。

这类封端剂的典型例子有酰卤、酸酐或烯酮，按欧洲专利申请0261574 和026423、美国专利4,048,143 、4,189,417 、4,156,773 和4,165,422 透露。

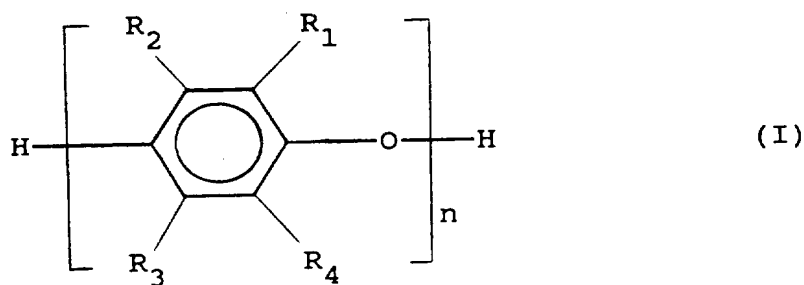
虽然这种封端方法原则上已经了解很长时间，但对改善和更经济的方案所作的更广泛的研究仍在继续，这种尝试的一个重要部分

是针对应用另一种改性的封端剂，这在例如德国专利申请3,238,930、美国专利4,743,661 和国际专利WO83/02117中可见。

尽管某些前述方法的确可能在本技术领域提供了某些进步，但仍急切需要通过经济诱人的方法能在相对高含量的PPE存在下聚合乙烯基取代的芳族单体而得到聚合物共混物，然后掺入最终聚合物共混物中，这类物质表现出所需的改性特点（例如高温刚性），特别是最终聚合物为互穿网络。

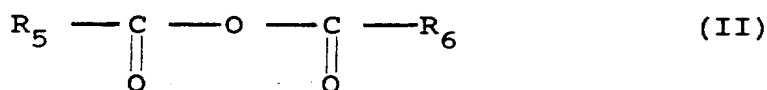
更确切地说，仍需要一种经济的生产法制备改性PPE，它可成功地应用于制备乙烯基取代的芳族单体和所述改性PPE的聚合物共混物，以便获得目的的改性高温刚性组合物。在本说明书中所用的术语“改性高温刚性组合物”指的是与传统的组合物相比显示出较高玻璃化转变温度（ T_g ）并由此具有较高Vicat软化点（如按Vicat B DIN53460 测定）的组合物。

经过广泛研究和实验后，令人惊异地发现一种制备改性的聚苯醚或结构上相关的聚合物的方法，该方法包括使一种式（I）化合物

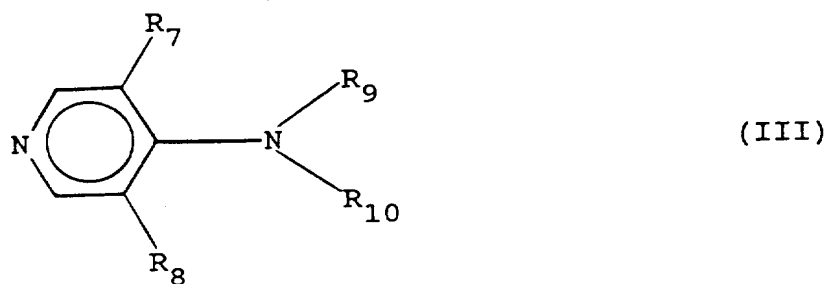


〔其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 分别是氢原子、卤原子或烷基或烷氧基（烷基或烷氧基均可任意选择地用卤素、氰基、羟基或苯基取代且

具有12个或以下的碳原子)、芳氧基或芳烷氧基(可任意选择地用卤素、羟基或氰基取代并具有12个或以下的碳原子)、二(烷基)氨基或二(烷酰基)酰胺基(其中烷基具有12个或以下的碳原子),其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 在一个重复单元中可相同或不同, n 代表至少50、最好100~500之间的一个整数]与一种通式(II)的非环酸酐



[其中 R_5 和 R_6 各分别可代表烷基、烯基、芳基(最好是苯基)或芳烷基(最好是芳基低级烷基),且含1~12个碳原子和任意选择地用羟基、卤素(最好是溴)、含1~4个碳原子的烷基或游离或酯化羧基取代]在一种式(III)催化剂的存在下



[其中 R_7 和 R_{10} 均代表普通的非吸电子基团,如含1~4个碳原子的烷基且任意选择地用至多一个苯基取代,其中 R 和 R 代表氢、卤素或低级烷基,同时 R_7 和 R_8 在一分子中可代表不同或相同的基团]和在乙烯基取代的芳族单体溶剂中进行反应。

按照本发明方法的优选方案,式I中符号 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4

选自氢或含1~4个碳原子的烷基、最好是氢和甲基。最受推荐的是， R_1 和 R_4 均代表甲基且 R_2 和 R_3 均代表氢。

用于本发明方法的聚苯醚或结构上相关的聚合物典型例子包括聚-2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚；聚-2,6-二乙基-1,4-亚苯基醚；聚-2,6-二丙基-1,4-亚苯基醚；聚-2-甲基-6-烯丙基-1,4-亚苯基醚；聚-二叔丁基-二甲氧基-1,4-亚苯基醚；聚-2,6-二氯甲基-1,4-亚苯基醚；聚-2,6-二溴甲基-1,4-亚苯基醚；聚-2,6-二(2-氯乙基)-1,4-亚苯基醚；聚-2,6-二甲苯基-1,4-亚苯基醚；聚-2,6-二氯-1,4-亚苯基醚；聚-2,6-二苯基-1,4-亚苯基醚和聚-2,5-二甲基-1,4-亚苯基醚。

式II化合物的优选例子是其中 R_5 和 R_6 代表相同基团的那些化合物。最好使用乙酸酐、苯甲酸酐、溴乙酸酐、富马酸酐等，而以采用乙酸酐或溴乙酸酐为最佳。

在按照式III的催化剂中，符号 R_7 和 R_8 最好均代表甲基或乙基，而 R_9 和 R_{10} 最好代表氢、氯或甲基。采用N,N-基甲基-4-氨基吡啶(DMAP)作为催化剂为最佳。

可以理解，在乙烯基取代的芳族单体中可任意选择地包括一种或多种弹性体均聚物或共聚物。更确切地说，可包括乙烯基取代的芳族单体和共轭二烯烃单体的均聚物或共聚物。更具体地说，可以采用由乙烯基取代的芳族单体嵌段(A)和共轭二烯烃嵌段(B)构成的嵌段共聚物AB或ABA(如聚苯乙烯和聚丁二烯或聚异戊二烯嵌段)。最好可包括乙烯基取代的芳族化合物单体和共轭二烯的部分氢化和/或改性的嵌段共聚物。

弹性体聚合物的合适的例子可选自聚丁二烯、聚异戊二烯（包括天然橡胶）、氯丁橡胶、丁二烯-苯乙烯无规或嵌段共聚物（通过乳液或溶液聚合制取的）、聚异戊二烯-苯乙烯无规或嵌段共聚物。这类共聚物可改善冲击强度。

乙烯基取代的芳族化合物单体可选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2,4-二氯苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、对硝基苯乙烯、对甲基苯乙烯、3,4-二甲基苯乙烯、间叔丁基苯乙烯、对十二烷基苯乙烯、对苯基苯乙烯、对乙酰氧基苯乙烯、二乙烯基苯、对氨基苯乙烯、对（氯甲基）苯乙烯、间氰基苯乙烯、邻羟基苯乙烯、对乙烯基苯甲酸、 α -丙基苯乙烯、 α -十一基苯乙烯、邻甲基- α -甲基苯乙烯、间甲基- α -甲基苯乙烯、对甲基- α -甲基苯乙烯、对甲氧基- α -甲基苯乙烯、对氰基- α -甲基苯乙烯、间溴- α -甲基苯乙烯、对氯- α -甲基苯乙烯和1,1-二苯基乙烯或它们的混合物，其中苯乙烯单体或主要含苯乙烯单体混合物是受推荐的。

值得称道的是当 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 代表含羟基取代基时采用相应过量的非环酸酐。

乙烯基取代的芳族化合物单体本身（最好是苯乙烯）或其混合物用作制备改性PPE或结构上相关的聚合物的溶剂。在此转化过程中，所用的反应温度是在0~60℃之间、最好10~30℃。

按照本发明制备封端PPE或结构上相关聚合物的方法的优选实施方案，例如未改性PPE的转化量为5~50wt%（以全部反应混合物的重量计）。

但是，原则上讲更高浓度的未改性PPE或结构上相关的聚合

物也可以转化，而后获得的反应混合物可以在聚合反应开始之前用外加的乙烯基取代的芳族化合物单体稀释到所需的PPE浓度。

另一方面，也可以制备于乙烯基取代的芳族化合物单体中的低浓度PPE溶液，并通过蒸发除掉一部分这种单体以获得所需的PPE浓度。

最好，原始混合物中所用的未改性PPE或结构上相关的聚合物浓度为30~50wt%。

在本说明书中所用的术语“未改性PPE或结构上相关聚合物”指的是具有自由端羟基的聚合物。

在未改性PPE或结构上相关聚合物的转化过程中，以全部反应混合物的重量计，用于原始反应混合物中催化剂的浓度可在0.0025~0.1wt%之间，最好为0.01~0.075wt%。

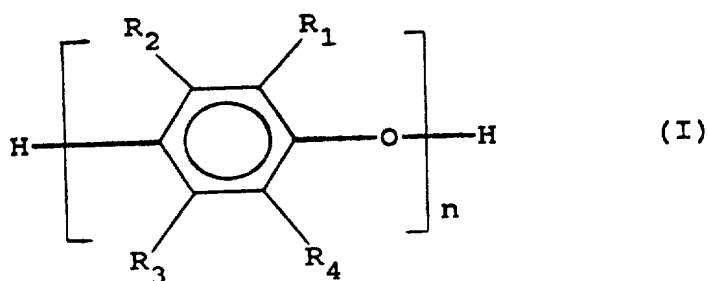
以全部反应混合物的重量计，在原始反应溶液（如苯乙烯）中所用的按照通式II的非环酸酐浓度可在0.05~0.5wt%之间，最好是0.1~0.3wt%。

值得称道的是，与先有技术的方法相比，按照本发明未改性PPE或带有自由端羟基的结构上相关聚合物的转化方法，能既快又有效地获得改性PPE或结构上相关聚合物。产物显示出特征红外吸收畸峰（通常可归因于存在任何自由羟基的特征畸峰）已消失到基本上可忽略的程度，而最初发现的初始PPE的其它特征畸峰（并不是因氢键而产生）仍存在。然而，经发现，新的特征付里叶转变的最大红外吸收峰在大约 1765 cm^{-1} ，例如与正常PPE相比，如图1所示，用乙酸酐转化，再通过甲醇中沉淀离析的PPE，其

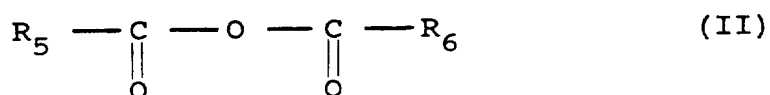
最大峰值在 1764.98cm^{-1} 。

值得称道的是，依所述组合物的最终目的应用可采用几种聚合方法，通过使用改性PPE或结构上相关聚合物制备改性的高温刚性的乙烯基取代芳族化合物的聚合物，这便构成了本发明的另一方面。

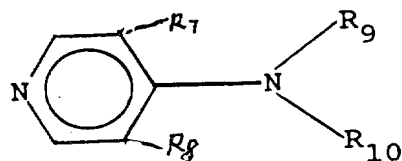
所以，本发明还涉及制备热稳定的改性聚（乙烯基取代芳族化合物）组合物的方法，该方法包括在改性聚苯醚或结构上相关聚合物的存在下聚合乙烯基取代的芳族化合物单体。所述聚苯醚或结构上相关聚合物通过以下方法得到：使通式（I）化合物



（其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 定义同前）与通式（II）的化合物



（其中 R_5 和 R_6 定义同前）在通式（III）的催化剂存在下



(III)

(其中 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 定义同前) 和在乙烯基取代的芳族化合物单体溶剂中进行反应。

本技术领域专业人员称道的是，这种方法能价廉物美地制备出经掺入 P P E 或结构上相关聚合物而改性的所需要的乙烯基取代的芳族聚合物。

举例来说，用水悬浮聚合法可制备出乙烯基取代的芳族化合物的改性聚合物颗粒。在聚合过程之中或之后，这类颗粒可任意选择地用物理和/或化学发泡剂浸渍。当采用未浸渍颗粒时，这些颗粒可用于诸如注塑、挤出等来制备多种工程塑料，也可以浸渍的可膨胀形式应用以制备多种工程泡沫。

值的称道的是，含改性（封端）P P E 或结构相关聚合物的乙烯基取代的芳族化合物单体的聚合在选含普通助剂如填料、纤维或无纺织物、染料、稳定剂或阻燃剂的情况下可进行本体聚合形成成型制品。

特别是直到现在，具有所需特定形状的热塑性母体聚合物组合物的制造仍是不可能的，所以本发明方法的一个出乎意料的优点是现在提供了这种成型热塑性基体聚合物。

已经发现，改性 P P E 或结构上相关聚合物可在乙烯基取代的芳族化合物聚合过程中以足以有效量和经济便利的方式原地加入到待成型的聚合物组合物中。更具体地说，改性 P P E 或结构上相关聚合物可以经济便利的方式加入到乙烯基取代的芳族化合物、最好

是苯乙烯的聚合物颗粒中，在水悬浮聚合这类单体过程中成型。

在本说明书中所用的术语“足以有效量”指的是指出改性 P P E 或结构上相关聚合物可在制备这些乙烯基取代的芳族化合物的基体聚合物共混物颗粒之中原地加入以提供其所需的热稳定性。例如，与基本上无 P P E 或结构上相关聚合物相比，当含约 40wt% P P E 或结构上相关聚合物时（以最终基体聚合物共混物组合物的重量计），最终颗粒的 T_g 提高约 40℃。

最好，改性 P P E 或结构上相关聚合物、特别是按前述规定转化反应制取的 P P E 随后用于掺入母体聚合物共混物颗粒，利用原则上公知的方法进行水悬浮聚合而成型。

聚合工艺可在任何配有加热装置和搅拌装置的合适反应器中进行。通过未改性 P P E 或结构上相关聚合物转化制取的反应混合物在某一温度下加热一段时间，使乙烯基取代的芳族化合物单体聚合。一般来说，可采用 80℃～175℃ 的温度，最好是 90℃～130℃，加热时间为 2～10 小时。若采用乙烯基取代的芳族化合物单体沸点以上的温度或在聚合过程中必须浸渍发泡剂的话，为防止蒸发应使用压力容器。

按照水悬浮聚合法的优选实施方案，对于每重量份的含改性 P P E 或结构上相关聚合物和乙烯基取代的芳族化合物单体的反应混合物，水量可在 1～10 重量份之间变化，最好每重量份反应混合物 1～2 份水。要使用的水分散体可选含一种分散体稳定剂和一种或多种聚合催化剂。

这类分散体稳定剂的例子有聚乙烯醇、明胶、琼脂、淀粉、甘

油、聚丙烯和聚甲基丙烯酸钠盐、聚乙二醇、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、甲基纤维素、乙二醇、聚丙烯酰胺和（例如）苯乙烯和马来酐的1 : 1 共聚物。分散体稳定剂的用量一般在0.0001~3wt %之间、最好0.001 ~1.5wt %、最佳0.01~0.7wt %（以所用的水量计）。

聚合催化剂的典型例子包括过氧化癸酰；过氧化苯甲酰；月桂基过氧化物；过氧化辛酰；硬脂基过氧化物；3,5,5-三甲基过氧化己酰；过苯甲酸叔丁酯；过乙酸叔丁酯；过新戊酸叔丁酯；二异丙基苯氢过氧化物；2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧己烷；二叔丁基过氧化物；过氧化环己酮；过氧化二枯基； α , α' -偶氮二异丁腈，过异丁酸叔丁酯和过月桂酸叔丁酯。

这些自由基引发剂最好是高温分解型催化剂，也可以2种或多种催化剂混合物的形式使用，如低温分解型催化剂与高温分解型催化剂的混合物。就采用低温分解型催化剂混合物而论，开始在约90℃以下进行聚合，在聚合产率达到某种程度之后，升高系统温度以在高温下使聚合反应基本上完成。

所用的催化剂的优选混合物包括以下物质的混合物：过氧化月桂酰与过氧化二枯基；过氧化月桂酰与二叔丁基过氧化物；过氧化月桂酰与过苯甲酸叔丁酯；过氧化月桂酰与2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧己烷；过氧化月桂酰与过氧化苯甲酰；3,5,5-三甲基过氧化己酰与过氧化二枯基；3,5,5-三甲基过氧化己酰与过苯甲酸叔丁酯；3,5,5-三甲基过氧化己酰与过氧化苯甲酰；3,5,5-三甲基过氧化己酰与二叔丁基过氧化物；过氧新戊酸叔丁酯与二叔丁基过氧化

物，过新戊酸叔丁酯与过氧化二枯基；过氧新戊酸叔丁酯与过苯甲酸叔丁酯；2,4-二氯过氧化苯甲酰与过苯甲酸叔丁酯；2,4-二氯过氧化苯甲酰与过氧化二枯基；2,4-二氯过氧化苯甲酰与二叔丁基过氧化物；2,4-二氯过氧化苯甲酰与2,5-二甲基-2,5-二叔丁基己烷；过氧化辛酰与过氧化二枯基；过氧化辛酰与二叔丁基过氧化物和过氧化苯甲酰与过苯甲酸叔丁酯。

在本发明中，聚合催化剂可以适于乙烯基取代的芳族化合物聚合的量使用。为宜实施本发明，以进料单体的重量计，催化剂的用量为0.01~1wt%，最好是0.3~0.7wt%。

制取的含改性PPE或结构上相关聚合物的改性聚（乙烯基取代的芳族化合物）、最好是聚苯乙烯颗粒在聚合过程中或之后可用发泡剂浸渍，以提供乙烯基取代的芳族化合物的改性聚合物的所需的可膨胀颗粒。

以下通过实施例进一步说明本发明，但本发明的范围决不限于这些具体实施例。

实施例1

在室温下，将几种聚苯醚（分子量范围 M_n 20,000~ M_n 30,000）以30wt%的量（以全部组合物重量计）溶解在苯乙烯中约1小时。之后，分别以0.1和0.01wt%的量（以全部反应混合物的重量计）加入乙酸酐和N,N-二甲基-4-氨基吡啶（DMAPI）。在室温下搅拌1小时之后，室温下少量反应混合物在甲醇中析出，按图1所示测定出红外吸收光谱，它表明在 1764.98cm^{-1} 有特征最

大吸收峰。之后，将温度提高到 70℃并加入含 0.2wt%，Natrosol250G(注册商标，羟乙基纤维素) ($I. V. = 350 \text{ mpa/sec}$ ，于 25℃2%水溶液测定)的 70℃水。

然后，制得的悬浮液加热到 93℃并在过氧化二苯甲酰 (DMP O) 存在下进行自由基聚合，历时 5 小时接着在过苯甲酰叔丁酯 (TBPB) 存在下于 110℃~120℃反应 3 小时。

得到规则球形颗粒，其 T_g 约为 130℃。随后用发泡剂浸渍这些制得的颗粒。

实施例2

在室温下，将数均分子量 M_n 20,000~30,000 的几种聚苯醚 [聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基)醚] 溶解在苯乙烯中，得到 10wt% 溶液，并以分别提供 0.2wt% 和 0.05wt% (以总反应混合物的重量计) 的浓度的量加入乙酸酐和 DMA P。室温下搅拌 1 小时之后，将溶液加热到 130℃并预聚合 1 小时。

然后将溶液在含 0.2wt% Natrosol 250 G 的水中悬浮以普通方式聚合。

得到圆球形颗粒，其 T_g 为 $\pm 110^\circ\text{C}$ 。

用 20wt% P P E 进行同样试验，只是预聚合步骤不同。加热到 130℃之后，悬浮溶液，也得到 T_g 为 $\pm 120^\circ\text{C}$ 的透明颗粒。

实施例3

在室温下将聚苯醚 ($M_n=25,000$) 溶解在苯乙烯中，得到 40wt

%溶液。然后分别以提供0.4wt %和0.11wt%的浓度（以全部反应混合物的重量计）的量加入乙酸酐和DMA P。

室温下搅拌1 小时之后，加入一种织物（Keflar 49，注册商标）。之后，将样品加热到140 °C 并进行热聚合。制取的复合材料基体的T_g 为±140 °C。

实施例4

按实施例2 描述的类似方式，将溶于苯乙烯中的聚苯醚用苯甲酸酐和DMA P 转化，接着在含0.2wt %的Natrosol 250 G的水中进行悬浮聚合，得到T_g 为±110 °C的球形圆颗粒。

实施例5

用溴乙酸酐和DMA P 重复例2 同样试验，接着在含0.4wt %磷酸三钙的水中进行悬浮聚合，得到T_g 为±110 °C球形圆颗粒。

说明书附图

