

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08F 8/36

C08F112/08



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97117442.3

[43]公开日 1998年4月8日

[11] 公开号 CN 1178221A

[22]申请日 97.7.8

[30]优先权

[32]96.7.8 [33]JP[31]177815 / 96

[32]96.9.27 [33]JP[31]256982 / 96

[32]96.9.27 [33]JP[31]256984 / 96

[32]96.10.2 [33]JP[31]262041 / 96

[32]96.10.2 [33]JP[31]262039 / 96

[32]97.1.6 [33]JP[31]000372 / 97

[32]97.1.8 [33]JP[31]001650 / 97

[71]申请人 索尼株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 稻垣靖史 黑宫美幸

野口勉 渡边春夫

[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

权利要求书 6 页 说明书 53 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 制备聚电解质的方法

[57]摘要

一种制备聚电解质的方法，包括在已使聚苯乙烯树脂溶解或分解于由脂环化合物构成的溶剂中状态下磺化聚苯乙烯树脂的步骤。

权 利 要 求 书

1、一种制备聚电解质的方法，包括在所述聚苯乙烯树脂已被溶解或分散在由脂环化合物构成的溶剂中的状态下进行磺化聚苯乙烯树脂的步骤。

2、一种按权利要求1制备聚电解质的方法，其中用环烷烃作为所述脂环化合物。

3、一种按权利要求2制备聚电解质的方法，其中使用环己烷或其衍生物作为所述环烷烃。

4、一种按权利要求1制备聚电解质的方法，其中在完成磺化反应以后回收用过的溶剂。

5、一种按权利要求4制备聚电解质的方法，其中在进行磺化反应时再次使用回收溶剂。

6、一种聚电解质，它包含由苯乙烯和共轭二烯烃构成已引入离子基的共聚物，其中交联和/或聚合在所述共聚物中的共轭二烯烃，所述磺酸具有水可溶性。

7、一种按权利要求6的聚电解质，其中所述离子基是至少一种选自磺酸，其盐，氯甲基化胺盐，羧酸，其盐， $\text{PO}(\text{OH})_2$ ，其盐， $\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ 及其盐中的物质。

8、一种按权利要求6的聚电解质，其中引入相对所有单体单元20摩尔%或更多的所述离子基。

9、一种按权利要求6的聚电解质，其中所述共聚物相对于所有单体单元包含0.05摩尔%至20摩尔%的共轭二烯烃单元。

10、一种按权利要求6的聚电解质，其中所述共聚物相对于所有单体单元包含0.1摩尔%至10摩尔%的共轭二烯烃单元。

11、一种按权利要求6的聚电解质，其中所述聚电解质的分子量Mw为600,000或更多。

12、一种按权利要求11的电解质，其中所述聚电解质被用作处理废水的聚合物絮凝剂。

13、一种制备聚电解质的方法，包括下列步骤：

把离子基引入由苯乙烯和共轭二烯烃构成的共聚物中；及

交联和/或聚合所述共聚物中的共轭二烯烃单元以便把所述聚电解质加工成水可溶聚电解质。

14、一种按权利要求 13 制备聚电解质的方法，其中所述待引入的离子基是选自磺酸，其盐，氯甲基化胺盐，羧酸，其盐， $\text{PO}(\text{OH})_2$ ，其盐， $\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ 及其盐中的一种物质。

15、一种按权利要求 13 制备聚电解质的方法，其中引入相对于所有单体单元 20 摩尔%或更多的所述离子基。

16、一种按权利要求 13 制备聚电解质的方法，其中所述共聚物相对于所有单体单元包含 0.05 摩尔%至 20 摩尔%的共轭二烯烃单元。

17、一种按权利要求 13 制备聚电解质的方法，其中所述共聚物相对于所有单体单元包含 0.1 摩尔%至 10 摩尔%的共轭二烯烃单元。

18、一种按权利要求 13 制备聚电解质的方法，其中以使其分子量 Mw 为 600, 000 或更多的方式加工所述聚电解质。

19、一种按权利要求 18 制备聚电解质的方法，其中加工所述聚电解质以使用作处理废水用聚合物絮凝剂。

20、一种磺化芳族聚合物的方法，包括下列步骤：

把芳族聚合物加到连续供给的溶剂中以便溶解芳族聚合物；

给所述溶剂供应磺化剂以进行磺化反应；

将在磺化反应期间生成的反应物固体物料与溶剂互相分离；及

回收经分离的溶剂以便在所述磺化反应中再次使用。

21、一种按权利要求 20 磺化芳族聚合物的方法，其中照原样干燥经分离的反应物固体物料以便得到芳族聚合物的磺化物质。

22、一种按权利要求 20 磺化芳族聚合物的方法，其中使经分离的反应物固体物料溶解在水或碱溶液中以便制得已引入磺酸盐的芳族聚合物的水溶液。

23、一种按权利要求 20 磺化芳族聚合物的方法，其中所述溶剂是脂环烃。

24、一种处理含卤素阻燃剂的塑料的方法，包括下列步骤：

在有机溶剂中用酸处理含卤素阻燃剂的塑料以将离子基引入树脂成份中以形成水可溶聚合物；及

分离在所述有机溶剂中的卤素阻燃剂。

25、一种按权利要求 24 处理含卤素阻燃剂塑料的方法，其中所述含卤素阻燃剂塑料是废塑料。

26、一种按权利要求 24 处理含卤素阻燃剂塑料的方法，其中所述卤素阻燃剂是溴阻燃剂。

27、一种按权利要求 24 处理含卤素阻燃剂塑料的方法，其中所述树脂成份是具有芳环的聚合物。

28、一种按权利要求 27 处理含卤素阻燃剂塑料的方法，其中所述具有所述芳环的聚合物是苯乙烯聚合物。

29、一种按权利要求 24 的处理含卤素阻燃剂塑料的方法，其中所述的离子基是至少一种选自磺酸盐基团，其盐，羧酸基，其盐，羟基，其盐，磷酸盐基团或其盐中的物质。

30、一种按权利要求 24 的处理含卤素阻燃剂塑料的方法，其中所述有机溶剂是至少一种选自脂环烃溶剂、脂族卤化烃溶剂和硝化了的溶剂中的物质。

31、一种按权利要求 24 的处理含卤素阻燃剂塑料的方法，其中回收从中已分离并除去卤素阻燃剂的所述水可溶聚合物以便再次使用。

32、一种包含由苯乙烯和共轭二烯烃构成的共聚物的聚电解质，该聚电解质已被引入离子基，其中所述聚电解质具有水可溶性。

33、一种按权利要求 32 的聚电解质，其中所述离子基是至少一种选自磺酸，磺酸盐和氯甲基化胺盐的物质。

34、一种按权利要求 33 的聚电解质，其中所述共聚物相对于所有单体单元包含 0.1 摩尔%至 20 摩尔%的共轭二烯烃单元。

35、一种按权利要求 33 的聚电解质，其中引入相对于所有单体单元为 20 摩尔%或更多的所述离子基。

36、一种按权利要求 32 的聚电解质，其中所述离子基是至少一种选自

磺酸，其盐，氯甲基化胺盐，羧酸，其盐， $\text{PO}(\text{OH})_2$ ，其盐， $\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ 及其盐的物质，所述离子基含有无机颜料。

37、一种按权利要求 36 的聚电解质，其中所述无机颜料是炭黑。

38、一种按权利要求 36 的聚电解质，其中所述共聚物相对于所有单体单元包含 0.05 摩尔%至 60 摩尔%的共轭二烯烃单元。

39、一种按权利要求 36 的聚电解质，其中引入相对于所有单体单元为 20 摩尔%或更多的所述离子基。

40、一种制备聚电解质的方法，包括把离子基引入苯乙烯和共轭二烯烃共聚物中的步骤。

41、一种按权利要求 40 制备聚电解质的方法，其中至少一种选自磺酸、硫酸盐和氯甲基化胺盐的物质被引入作为所述离子基。

42、一种按权利要求 41 制备聚电解质的方法，其中使用一种相对于所有单体单元包含 0.1 摩尔%至 20 摩尔%共轭二烯烃单元的材料作为所述共聚物。

43、一种按权利要求 41 制备聚电解质的方法，其中相对于所有单体单元所述离子基被引入 20 摩尔%或更多。

44、一种按权利要求 40 制备聚电解质的方法，其中在允许无机颜料存在于反应体系状态下，引入至少一种选自磺酸，其盐，氯甲基化胺盐，羧酸，其盐， $\text{PO}(\text{OH})_2$ ，其盐， $\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ 及其盐的物质作为所述离子基。

45、一种按权利要求 44 制备聚电解质的方法，其中允许炭黑存在作为无机颜料。

46、一种按权利要求 44 制备聚电解质的方法，其中在所述反应体系中所述无机颜料的含量相对于共聚物成份为 0.01wt%至 20wt%。

47、一种按权利要求 44 制备聚电解质的方法，其中使用相对于所有单体单元包含 0.05 摩尔%至 60 摩尔%共轭二烯烃单元的材料作为所述共聚物。

48、一种按权利要求 44 制备聚电解质的方法，其中引入相对于所有单体单元占 20 摩尔%或更多的所述离子基。

49、一种聚电解质组合物，包括：水可溶聚苯乙烯聚电解质；及稳定剂。

50、一种按权利要求 49 的聚电解质组合物，其中所述稳定剂包括由至少一种选自酚类抗氧化剂，硫类抗氧化剂，磷类抗氧化剂，聚集体山梨酸（erysorbic acid），聚集体山梨酸苏打和柠檬酸异丙酯组成的抗氧化剂。

51、一种按权利要求 49 的聚电解质组合物，其中所述稳定剂是由至少一种选自苯并酚稳定剂、苯并三唑稳定剂、位阻胺稳定剂、腈基丙烯酸酯稳定剂、水杨酸酯稳定剂和 N-草酰苯胺（Oxalicacid anilide）稳定剂组成的光稳定剂。

52、一种按权利要求 49 的聚电解质组合物，其中所述稳定剂包含抗氧化剂和光稳定剂。

53、一种按权利要求 49 的聚电解质组合物，其中对 100 重量份聚苯乙烯聚电解质包含 0.002 重量份至 10 重量份的所述稳定剂。

54、一种按权利要求 49 的聚电解质组合物，其中引入至少一种选自磺酸、磺酸盐、羧酸、羧酸盐、 $-PO(OH)_2$ 、 $-PO(OH)_2$ 盐、 $-CH_2PO(OH)_2$ 和 $-CH_2PO(OH)_2$ 盐物质到所述聚苯乙烯聚电解质上。

55、一种制备聚电解质组合物的方法，使聚苯乙烯聚电解质与稳定剂混合以便制备所述聚电解质组合物，所述制备聚电解质组合物的方法包括下列步骤：

当把离子基引入到苯乙烯聚合物时或当聚合或共聚水可溶苯乙烯单体时，加入稳定剂以加工所述聚苯乙烯聚电解质。

56、一种磺化反应方法，包括当在溶剂中磺化含苯乙烯聚合物时，允许脂环不饱和烃存在。

57、一种按权利要求 56 的磺化反应方法，其中所述苯乙烯聚合物相对于单元总量包含 30 摩尔%或更多苯乙烯单元，及所述苯乙烯聚合物相对于所述树脂总量占 20wt%或更多。

58、一种按权利要求 56 的磺化反应方法，其中所述包含所述苯乙烯聚合物的树脂是废料。

59、一种按权利要求 56 的磺化反应方法，其中所述脂环不饱和烃是六

脂环不饱和烃。

60、一种按权利要求 56 的磺化反应方法，其中允许脂环不饱和烃存在量相对于所述苯乙烯聚合物为 0.01wt% 至 5wt%。

61、一种按权利要求 56 的磺化反应方法，其中所述包含苯乙烯聚合物的树脂预先包含脂环不饱和烃。

62、一种按权利要求 61 的磺化反应方法，其中由用所述脂环不饱和烃缩小可发泡苯乙烯及由回收已缩小的可发泡苯乙烯的方法获得包含所述苯乙烯聚合物的所述树脂。

63、一种按权利要求 62 的磺化反应方法，其中所述脂环不饱和烃是苈烯。

64、一种按权利要求 56 的磺化反应方法，其中所述包含所述苯乙烯聚合物的树脂含有无机颜料。

65、一种按权利要求 63 的磺化反应方法，其中所述无机颜料是炭黑和/或二氧化钛。

66、一种按权利要求 63 的磺化反应方法，其中无机颜料含量相对于所述包含所述苯乙烯聚合物的所述树脂为 0.01wt% 至 10wt%。

说明书

制备聚电解质的方法

本发明涉及一种制备聚电解质的方法，以致将离子基团引入聚苯乙烯树脂中。

聚苯乙烯树脂具有优良的电性能，令人满意的刚性和充足的耐水性，然而它的价格低。因此，聚苯乙烯树脂可独自成型或与共聚物或其它树脂结合形成合金，以便在缓冲物件(发泡苯乙烯)、包装材料、电产品和框架以及各种汽车配件中使用。因而，人们认为聚苯乙烯树脂是等同于由聚乙烯代表的聚烯烃树脂的一般用途的树脂。

聚苯乙烯树脂除了用作结构材料的目的以外，聚苯乙烯树脂还加工成聚电解质，以使用作废水处理的絮凝剂、水泥添加剂、使煤浆流体化的材料、无机颜料分散剂、纸增强材料、纸表面上浆材料、电子复印机导电材料、脱静电剂、防水垢材料、乳液聚合分散剂和含水胶质液等等。

为了把聚苯乙烯树脂精制成聚电解质，例如，可以使用将经历过氯甲基化作用过程的磺酸盐或胺盐加入到聚苯乙烯树脂内的方法，以便把聚苯乙烯树脂形成水可溶聚合物。

然而，在实际把聚苯乙烯树脂精制成聚电解质的过程中遇到了各种问题。

例如，需要磺化剂实施的聚苯乙烯树脂的磺化需要大量以浓硫酸为代表的磺化剂。此外，在完成上述反应以后，放出大量的磺化剂和用来清除磺化剂的水。因而，就出现了不能节少资源、不能减少浪费及不能降低制造费用的问题。如果按如上所述进行磺化反应操作的话，当进行反应时，容易发生分子交联(磺化交联)。所以使聚合物的凝胶，并且由此能够在水中容易地形成不必要的聚合物。另外，前述的凝胶明显与聚合物的分子量成正比，并且聚合物的分子链容易被切断。所以不能容易地获得高分子量的聚电解质。

当在氯溶剂中进行磺化反应的时候，在经过该反应后的聚电解质内及其水溶液内，残存大量的氯溶剂。结果，在聚电解质产物中包含了卤族化合物。因此，如果在废水处理用絮凝剂、水泥分散剂、吸收树脂、纸表面上浆材料等等中使用前述聚电解的方法，就会把卤族化合物排放到废水中。所以，由于难于满足废水(处理)规定，实际上不能使用上述聚电解质。

既然由此得到的聚电解质的分子量(M_w)一般为 150,000 至 600,000，那么需要大分子量的聚电解质以便在聚电解质用作如絮凝剂时改进性能。

因为如果体系中含有水的话，磺化反应的反应速率降低，所以必须完全除去水，以在反应中再次使用溶剂。

然而，惯用技术，例如，蒸馏停滞分离，涉及一个事实，即反应产物—芳族聚合物的磺化物质起表面活性剂的作用。因而，水层和溶剂层之间的界面变得混淆，使得分离难以进行。当由蒸馏法回收溶剂时，氯类烃溶剂和水形成共沸混合物。认识到不能容易地从溶剂中完全除去水，因此需要进行加工并引起脱水工艺。

因此，产生工作效率降低且需要添加另外新装置的问题。

更糟的是，聚苯乙烯树脂具有卤素阻燃剂的问题。

由于就各种各样的塑料材料而论，卤素阻燃剂具有显著的阻燃效果，并且它的价格非常低，所以卤素阻燃剂在世界上广泛使用。

然而，因为当卤素阻燃剂燃烧的时候产生卤化氢，所以卤素阻燃剂的使用产生了一个问题。特别地已经限制使用溴二苯醚(DBDPO)，它被最广泛地使用并产生有毒物质，例如二𧄂(dioxine)。

对由苯乙烯树脂代表的芳族树脂而论具有优良阻燃效果的卤素阻燃剂广泛用于家用电器的框架并被用作配件材料。

因此，如果抛弃家用电器的话，就会排出大量包含卤素阻燃剂的塑料物质。

除了由加热和熔融方法回收小部分以外，塑料废物通常被烧掉或再生。

当试图用燃烧方法处理塑料废物的时候，就出现了产生毒气的上述问

題。因此，目前就必须采用再生方法进行处理。

包含卤素阻燃剂的塑料废物的数量一直在逐年增大。所以，再生处理效率低，并因而产生日本相当需要再生设备的关键性问题。

如果试图回收塑料废物的话，那么回收包含卤素阻燃剂塑料就不是更好的，因为限制了它的使用。

本发明的目的就是提供一种制备能制造不含卤素化合物的聚电解质同时防止大量有毒废物的排放的方法。

本发明的另一个目的就是提供一种制备具有大分子量水可溶聚电解质的方法。

本发明的一个目的就是能使用于芳族聚合物的磺化反应中的溶剂以不包含水份的状态回收，并由回收溶剂的方法形成有效的磺化体系。

本发明的另一个目的就是提供一种能有效分离包含卤素阻燃剂塑料废物等的加工方法。

根据本发明的一个方面，提供一种制备聚电解质的方法，包括在聚苯乙烯树脂溶解或分散在由脂环化合物构成的溶剂中的状态下磺化聚苯乙烯树脂的步骤。

当使用脂环化合物作为磺化聚苯乙烯树脂工艺中的溶剂的时候，就能避免凝胶产生。由于能够排除使用卤素化合物作为溶剂的必要性，因此就能制造不含卤素化合物的聚电解质而不排放大量有毒废物。

根据本发明的第二方面，提供一种制备聚电解质的方法，包括把离子基团引入苯乙烯和共轭二烯共聚物中的步骤；及交联步骤和/或在共聚物中聚合共轭二烯烃以致进行加工成水可溶聚电解质的步骤。

当共轭二烯烃预先包含在聚苯乙烯树脂中，并且交联和/或聚合共轭二烯烃单元的时候，就能得到大分子量的水可溶聚电解质。

本发明第三方面的特征在于，把芳族聚合物加到并溶解在连续提供的溶剂中；给溶液提供磺化剂进行磺化反应；使反应产物和溶剂彼此分离；回收所分离的溶剂以便在磺化反应中再次使用。

在上述方面中，把已磺化的芳族聚合物加工成固体物质，以便从溶剂中分离。因而，可以排除把水加入到反应体系中的必要性。

所以，已分离的溶剂不包含水份并因此能回收溶剂。

本发明第四方面的特征在于使包含卤素阻燃剂的塑料在有机溶剂中经历酸处理；把离子基引入树脂成份中以形成水可溶聚合物；及然后分离有机溶剂中的卤素阻燃剂。

当包含卤素阻燃剂塑料在有机溶剂中经历酸处理时，就把离子基团引入到树脂成份上以形成水可溶聚合物，以致该相转移到水相。

另一方面，在卤素阻燃剂中不发生上述离子基团的引入。因而，卤素阻燃剂以不反应状态保持有机溶剂相。

所以，水相和有机溶剂相的互相分离引起树脂成份和卤素阻燃剂互相快速分离。

将结合附图从下列优选实施例方案的详细说明中证实本发明的其它目的、特点和优点。

图 1 表示磺化芳族聚合物工艺流程图；

图 2 表示固—液分离器实例的示意图；

图 3 表示固—液分离器另一个实例的示意图。

根据本发明制备聚电解质的方法的构成在于，在聚苯乙烯树脂溶解或分散于由脂环化合物组成的溶剂中的状态磺化聚苯乙烯树脂。

脂环化合物可以是下列材料中的任何一种：环烷烃，例如环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷、对孟烷、二环己基、萘烷或桉烷；及环烯烃，例如环己烯、单环单萜(苈烯、枞油烯、萜品或萜品油烯)、二环单萜(萹烯、蒎烯、桉萜或莰烯)。特别地，优选使用环烷，更优选使用环己烷或其衍生物。注意到上述化合物可以单独使用，或可以结合许多化合物使用。

能与上述脂环化合物混合的溶剂的实施例为具有 1 至 7 个碳原子的链烷烃类烃、乙腈、二硫化碳、四氢呋喃、四氢吡喃、1, 2-二甲氧基乙烷、丙酮、甲乙酮和噻吩。特别地，优选使用具有 1 至 7 个碳原子的链烷烃类烃、乙腈、四氢呋喃或丙酮。尽管当所选择的溶剂与脂环化合物混合时没有限定混合比率，但优选比率是脂环化合物体积的 1% 至 100%。

注意到由例如萃取或蒸馏方法可以回收曾在磺化工艺中使用过的溶

剂，以便在磺化工艺中再次使用。但优选在把氯化物或其水溶液加入到反应体系中之前回收溶剂。如果在磺化工艺中使用保留氯化物和水的话，就避免了磺化反应。

溶解或分散于上述溶剂中的聚苯乙烯树脂可以唯一由聚苯乙烯或由苯乙烯与其它单体共聚物构成。如果聚苯乙烯树脂为共聚物形式，优选共聚物含量为总体积的30摩尔%或更多。前述聚苯乙烯树脂可以是与其它聚合物的合金或共混料。在此种情况下，优选聚苯乙烯树脂的含量为树脂总重量的20wt%或更多。

苯乙烯类共聚物的实例有苯乙烯—丁二烯、苯乙烯—丙烯腈、苯乙烯—丁二烯—丙烯腈、苯乙烯—丙烯腈-(甲基)丙烯酸酯(具有1至4个碳原子的脂族烃)、苯乙烯—(甲基)丙烯酸、苯乙烯—(甲基)丙烯酸酯(具有1至4个碳原子的脂族烃)、苯乙烯—丁二烯—(甲基)丙烯酸酯(具有1至4个碳原子的脂族烃)、苯乙烯—马来酸酐和苯乙烯—衣康酸酐。在上述苯乙烯共聚物当中，优选使用任何一种苯乙烯—丁二烯、苯乙烯—丙烯腈、苯乙烯—丁二烯—丙烯腈、苯乙烯—丙烯腈—(甲基)丙烯酸酯(具有1至4个碳原子的脂族烃)、苯乙烯—丁二烯—(甲基)丙烯酸酯(具有1至4个碳原子的脂族烃)和苯乙烯—马来酸酐。可以单独或与聚苯乙烯或其它苯乙烯类共聚物一起使用苯乙烯共聚物。聚苯乙烯树脂的分子量为5,000至10,000,000，优选为50,000至1,000,000，最优选为100,000至500,000。

当上述聚苯乙烯与其它聚合物形成合金或共混时，所述聚合物的实例有聚苯醚、聚碳酸酯、聚苯硫、聚酰胺(尼龙)、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯。在上述聚合物当中，优选使用聚苯醚或聚碳酸酯。可以单独使用上述任何一种聚合物或结合使用它们的组合。

如果使用上述类型的聚苯乙烯树脂的话，可为制备本发明聚电解质而新制备聚苯乙烯树脂(原始材料)，或者由工厂、零售商店、家庭等的废弃物(废料)制备。原始材料和废物可以一起使用。可以将聚苯乙烯树脂制成粒料，粉末或棒状，模压形状，发泡或颗粒状，纤维或薄膜状。

由于本发明能使作为通用树脂的大量生产的聚苯乙烯树脂按如上述回收，从保护环球环境的观点出发就能意识到它的有益优点。以上述观点，

优选聚苯乙烯树脂与其是原始材料不如是废料。应注意优选使用从工厂或零售商店回收的废料，因为这些废料与从家庭回收的废料相比，具有比较均匀的组成。

使聚苯乙烯树脂预先溶解或分散在溶剂中，然后再加磺化剂，进行磺化工艺，当一起使用聚苯乙烯树脂和另一种聚合物的时候，使这两种物料溶解或分散在有机溶剂中。注意到与将树脂分散在溶剂中的方法相比，如果使上述树脂溶解在溶剂中的话，可以均匀进行磺化反应。控制在磺化反应体系中树脂浓度为 0.05wt% 至 30wt%，优选 0.2wt% 至 10wt%。如果浓度太低，就会降低生产效率和把磺基团引入聚合物中的速率。如果浓度太高，就会增大凝胶产物和未反应物质的数量，这是人们所不希望的。

磺化剂的实例有硫酸酐、发烟硫酸、氯磺酸和浓硫酸。磺化剂加入量对每摩尔包含在聚苯乙烯树脂中侧链的苯环为 0.5mol 至 2.0mol，优选为 0.7mol 至 1.5mol。如果一起使用聚苯醚或聚碳酸酯树脂的话，就是把树脂主链中的苯环数与聚苯乙烯树脂中的苯环数相加来确定磺化剂的数量。如果磺化剂加入量太小的话，磺化度就不充足，因而就降低了相对于水的溶解性。如果加入量太大，就容易在分子内和在分子之间发生交联。结果，副产物增加，因此降低了相对于水的溶解性，这是人们所不希望的。

可以采用把磺化剂滴加到预先溶解在脂环化合物中的聚苯乙烯树脂溶液中的方法或把溶解在脂环化合物中的聚苯乙烯树脂溶液滴加到其中已把磺化剂加入到脂环化合物的溶液中的方法，加入磺化剂。磺化剂可以与路易斯碱一起使用。可以同时把溶解在脂环化合物中的聚苯乙烯树脂溶液与磺化剂加入到已经加了路易斯碱的脂环化合物溶液中。

与磺化剂一起使用的路易斯碱的实例是磷酸烷基酯，例如磷酸三乙酯或磷酸三甲酯，二噁烷，醋酸酐，醋酸乙酯，棕榈酸乙酯，二乙基醚和噻噁烷。路易斯碱的加入量对每摩尔包含在聚苯乙烯树脂侧链中的苯环为 0.01 摩尔至 2.0 摩尔，优选为 0.02 摩尔至 1.0 摩尔。如果一起使用聚苯醚或聚碳酸酯树脂的话，把该树脂内主链中的苯环数与聚苯乙烯中的苯环数相加，确定要加入的路易斯碱的数量。如果路易斯碱的加入量太小，就容易在磺化反应中产生凝胶产物。如果加入量太大，就不容易进行磺化反应。

结果产率降低。

在 0℃ 至 100℃ 下，优选在 30℃ 至 80℃ 下进行磺化反应。如果温度太低，磺化反应就不容易进行。

不包括滴加磺化剂时间周期的磺化反应时间周期为 10 分钟至 10 小时，优选为 30 分钟至 5 小时。

在如上所述完成了磺化工艺以后，进行中和工艺以使已磺化的物料与氯化物反应。氯化物的实例是下列化合物，例如碱金属(如钠、锂或钙)或，碱土金属(如镁或钙)的氧化物，氢化物，碳酸盐，醋酸盐，硫酸盐或磷酸盐；氨；以及伯至叔烷基胺化合物。逐步将上述物质以本身或以水溶液状态逐渐加入，以完成中和工艺。如果以水溶液形式加入上述氯化物的话，要加入的水量根据聚苯乙烯树脂分子量而变化。当树脂总用量为 1 重量份时，用量为 0.5 至 100 重量份，优选为 1 至 50 重量份。在已经完成中和工艺以后，需由分离法或蒸馏法除去溶剂。为了减少溶剂的残余量，与分离法相比优选采用蒸馏法进行除去工艺。

结果，能够得到包含无机颜料的水可溶聚电解质。尽管如果在聚电解质中包含无机颜料的话，可以改进在水溶液中的分散容易性及其分散均匀性，但如果需要的话，用过滤器进行过滤可以除去无机颜料。

可以变化使用由此得到的聚电解质作为在其中不包含卤素化合物的聚合物材料，聚电解质可以用于，例如，处理废水的絮凝剂、水泥分散剂、吸收树脂、纸张施胶剂、电子复印机的导电剂、抗静电剂、离子交换树脂和螯合树脂。在上述用途中，当聚电解质用于水泥分散剂、吸收树脂或纸张施胶剂中时是有效的。

现在将描述制备聚电解质的方法，该方法包括把离子基团引入苯乙烯和共轭二烯烃共聚物中的步骤，及交联/聚合共聚物中的共轭二烯烃单体的步骤。

通过交联和/或聚合共聚物中的共轭二烯烃，可增大聚电解质的分子量。

由上述方法制得的聚电解质可以用作处理废水的絮凝剂、水泥添加剂、煤浆超增塑剂、无机颜料的分散剂、纸张增强剂、纸张表面施胶剂、

电子复印机的导电剂、抗静电剂、防垢剂、乳液聚合反应用分散剂和含水胶液。当分子量 M_w 为 600,000 或更大时,可将上述聚电解质用作处理废水用絮凝剂、吸收树脂、离子交换树脂、螯合树脂、纸张增强剂、纸张表面施胶剂和煤浆用超增塑剂。

与苯乙烯共聚合反应的共轭二烯的例子是丁二烯和异戊二烯。在共聚物中共轭二烯单元含量相对于所有单体单元为 0.05 摩尔%至 20 摩尔%,优选为 0.1 摩尔%至 10 摩尔%。当所制得的聚电解质用作处理废水用絮凝剂时,在共聚物中共轭二烯单元含量相对于所有单体单元为 0.1 摩尔%至 10 摩尔%,优选为 0.5 摩尔%至 5 摩尔%。如果聚苯乙烯树脂中的共轭二烯单元数量太小,交联反应和聚合反应就不容易在双键部位发生,因此,就不能达到增大分子量的效果。如果共轭二烯单元的数量太大,聚苯乙烯树脂就不能容易地溶解在有机溶剂中,因此不容易进行均匀反应。此外,交联和/或聚合反应的程度大大地增加,因此使得凝胶物容易产生。结果不容易把离子基团引入到树脂内。

从引起显示已磺化了的聚苯乙烯特性观点来看,聚苯乙烯树脂中苯乙烯单元数量相对于所有单体单元为 80 摩尔%或更多,优选为 90 摩尔%或更多。

用于本发明聚苯乙烯树脂除共轭二烯单元以外;可以包含其它单体,其它单体的实例是丙烯腈、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯(具有 1 至 4 个碳原子的脂族烃)、马来酸酐、衣康酸酐和 α -甲基苯乙烯。

聚苯乙烯树脂的分子量为 2,000 至 2,000,000,优选为 5,000 至 500,000。如果分子量太小,就不能得到所需聚电解质的特性。如果分子量太大,当在有机溶剂中进行聚苯乙烯树脂磺化反应的时候,进入有机溶剂的溶解性就降低。在这种情况下,非均匀地进行反应。

上述聚苯乙烯树脂可以包含染料、稳定剂、阻燃剂、增塑剂、填充剂和其它辅助添加剂。

可以单独或与聚苯乙烯或其它苯乙烯共聚物结合使用聚苯乙烯树脂(共聚物)。它可与另一聚合物成合金或共混。如上所述成合金或共混的另外聚合物的实例为聚苯醚、聚碳酸酯、聚苯硫、聚酰胺(尼龙)、聚对苯二甲酸

乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯。上述聚合物可以单独使用，或与多种类型聚合物结合使用。

如果使用上述类型的聚苯乙烯树脂的话，可以使用为制备本发明聚电解质，新制备的聚苯乙烯树脂(原始材料)，或者来自工厂、零售商店、家庭等的废弃物(废料)。原始材料和废料可以一起使用。可以将聚苯乙烯树脂制成粒料，粉末或棒状，模压形状，发泡状或颗粒状，纤维或薄膜状。

由于本发明能使作为通用树脂大量生产的聚苯乙烯树脂按如上所述回收，从保护全球环境的观点出发就能意识到它的有益优点。从上述观点看，优选聚苯乙烯与其是原始材料不如是废料。应注意优选使用从工厂或零售商店回收的废料，因为这些废料与从家庭回收的废料相比，具有比较均匀的组成。

要引入聚苯乙烯树脂的离子基团的材料实例为选自至少一种磺酸及其盐，氯甲基化胺盐，碳酸及其盐， $\text{PO}(\text{OH})_2$ 及其盐， $\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ 及其盐的物质。

由使聚苯乙烯树脂(共聚物)与各种氧化剂反应的方法引入离子基团。例如，当使聚苯乙烯树脂与氧化剂在含有由硫酸酐代表的磺化剂有机溶剂中反应的时候，就能引入磺基基团。在加入正丁基锂以后，与干冰的反应就能使羧基被引入。在加入三氯化磷以后，进行水解工艺以致能引入一 $\text{PH}(\text{OH})_2$ 基团。当允许氯化物与上述酸性基团反应的时候，就引入上述酸性基团的中性盐作为离子基团。

由氯甲基醚和路易斯酸使聚苯乙烯树脂氯甲基化，然后使其与氨或各种氯化物反应，以便引入氯甲基化叔胺盐或氯甲基化季胺盐。在如上所述完成了氯甲基化反应以后，由使氯甲基化聚苯乙烯树脂与三氯化磷反应进行水解反应。由此能引入一 $\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ 基团。如果进一步与氯化物进行反应的话，就引入它们的中性盐作为离子基团。

当如上所述引入离子基团时，使用下列任何一种反应溶剂：由1，2-二氯乙烷、氯仿、二氯甲烷和1，1-二氯乙烷代表的脂族卤化烃；由环己烷、甲基环己烷和环苯代表的脂环化合物；硝基甲烷；和硝基苯。如果使用脂环化合物的话，可以制造不包含卤素化合物的聚电解质而不排出有毒

废料。上述有机溶剂可以单独使用或与多种有机溶剂结合使用。没有特别限制混合比率。

上述有机溶剂可与另外溶剂混合使用。可用于混合物的其它溶剂的实例是具有 1 至 7 个碳原子的烷烃类的烃，乙腈，二硫化碳，四氢吡喃，四氢吡喃，1, 2-二甲氧基乙烷，丙酮，甲乙酮和噻吩。特别地优选使用具有 1 至 7 个碳原子的烷烃类的烃，乙腈，四氢吡喃和丙酮。在上述溶剂与脂族卤烃或与脂环化合物混合的情况时，不特别限定混合物比率。优选溶剂用量与脂族卤代烃或脂环化合物体积的 1% 至 100%。

在反应进行以后，可以用萃取或蒸馏方法回收曾用于离子基团引入反应中的溶剂，以便再次使用。优选在氯化物或其水溶液加入到反应体系中前回收溶剂。

当由用上述溶剂进行引入离子基团的反应的时候，使聚苯乙烯树脂的浓度为 0.1wt% 至 30wt%，优选为 0.5wt% 至 20wt%。如果浓度太低，就降低了生产效率和磺基基团引入到聚合物内的速率。如果浓度太高，就增大了凝胶产物和未反应物质的数量，这是人们所不希望的。

在 0 °C 至 100 °C 时，优选在 10 °C 至 80 °C 时进行磺化反应。如果温度太低，反应不易进行并且产率降低。把进行反应时间周期定于 10 分钟至 40 小时，优选 30 分钟至 20 小时。

用于中和离子基团氯化物的实例为一种化合物，例如碱金属(如钠、锂或钾)或碱土金属(如镁或钙)的氧化物、氢化物、碳酸盐、醋酸盐、硫酸盐或磷酸盐；氨；伯至叔烷基胺化合物。逐渐把所选择的物料，以它本身或以水溶液的形式加到已完成的中和工艺中。

要引入如上所述离子基团的数量相对于所有单体单元为 20 摩尔% 或更多，优选为 40 摩尔% 或更多。如果要引入的离子基团比率比上述范围低的话，就不能得到其有足够水溶解性的聚电解质。

如上所述，可以把离子基团引入到包含共轭二烯烃单元的聚苯乙烯树脂中，在本发明中，交联和/或聚合共轭二烯烃单元，以将其加工成具有大分子量的聚电解质。

引起交联反应和/或聚合反应发生的化学物品的实例为无机或有机过氧

化物、偶氮化合物等。

具体地，无机过氧化物的实例为过氧化氢溶液、过硫酸及其盐化合物，过碳酸盐，过磷酸及其盐化合物，过硝酸及其盐化合物，臭氧，过氯酸，高锰酸及其盐。在前述物料中，优选使用过氧化氢溶液、过硫酸、其盐化合物和臭氧中的任何一种。

有机过氧化物的实例如下列物质。

氢过氧化物：叔丁基过氧氢、氢过氧化枯烯、二异丙基苯过氧氢、对孟烷过氧氢、2, 5-二甲基-2, 5-二氢过氧己烷、2, 5-二甲基-2, 5-二氢过氧己炔-3和氢过氧化蒎烯。

二烷基过氧化物：二叔丁基过氧化物、二叔缩苯胺过氧化物(di-*t*-amilperoxide)、叔丁基枯烯基过氧化物、二枯烯基过氧化物、2, 5-二甲基-2, 5-二(叔丁基过氧)己烷、2, 5-二甲基-2, 5-二(叔丁基过氧)己炔-3、 α, α' -双(叔丁基过氧)二异丙基苯、1, 2-双(叔丁基过氧)-3, 3, 5-三甲基环己烷、正丁基-4, 4-双(叔丁基过氧)墨铜矿、2, 2-双(4, 4-二叔丁基过氧环己基)丙烷和2, 2-双(叔丁基过氧)丁烷、1, 1-二(丁基过氧)环己烷。

二酰基过氧化物：

caprilydeperoxide、月桂酰过氧化物、硬脂酰过氧化物、琥珀酸过氧化物、苯甲酰基过氧化物、对-氯苯甲酰基过氧化物、2, 4-二氯苯甲酰基过氧化物等等。

过氧酯：叔丁基过氧醋酸、叔丁基过氧-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧月桂酸酯、叔丁基过氧苯甲酸酯、二叔丁基二过氧邻苯二甲酸酯、2, 5-二甲基-2, 5-二(苯甲酰基过氧)己烷、2, 5-二甲基-2, 5-二(苯甲酰基过氧)己炔-3、叔丁基过氧马来酸、叔丁基过氧异丙基碳酸酯等等。

酮过氧化物：甲乙酮过氧化物、甲基异丁基酮过氧化物、环己烷过氧化物等。

上述过氧化物可与各种还原剂或交联助剂一起使用。还原剂的实例是金属离子(如钴、镍、铁、铜、镁、硒或钠离子)；以及胺化合物(如二甲基苯胺)。交联助剂的实例为硫、对醌二肟、对, 对-二苯甲酰基醌二肟、甲基

丙烯酸月桂酯、丙烯酸乙二醇酯、丙烯酸三甘醇酯、二甲基丙烯酸四甘醇酯、二甲基丙烯酸聚乙二醇酯、三甲基丙烯酸三羟甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、反丁烯二酸二芳基酯、邻苯二甲酸二芳基酯、四芳氧基乙烷、氰尿酸三芳基酯、马来酰亚胺、苯基马来酰亚胺、N, N'-间亚苯基二马来酰亚胺(N, N'-m-phenylenehismaleimide)、马来酸酐、衣康酸、二乙烯基苯、乙烯基甲苯和具有低分子量($M_w=1,000$ 至 $5,000$)的聚丁二烯。

用作使交联和/或聚合反应发生的化学物品的偶氮化合物的实例有：偶氮二丁腈、1-[(1-氨基-1-甲基乙基)偶氮]甲酰胺、1, 1-偶氮双(环己烷-1-腈)、2, 2-偶氮双(2-甲基丙酰胺)二氢氧化物、2, 2-偶氮双(2-甲基丁腈)、2, 2-偶氮双(2, 4-二甲基戊腈)、2, 2-偶氮双(4-甲氧基-2, 4-二甲基戊腈)、4, 4'-偶氮双(4-氨基戊酸)、二甲基-2, 2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)、2, 2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二氢氧化物、2, 2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、2, 2'-偶氮双{2-甲基-N-[1, 1-双(羟甲基)-2-羟乙基]丙酰胺}、2, 2'-偶氮双{2-甲基-N-[1, 1-双(羟甲基)-乙基]丙酰胺}、2, 2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟乙基)丙酰胺]、2, 2-偶氮二异丁酰胺二水(合物)、2, 2'-偶氮双[2-(羟甲基)丙腈]和2, 2'-偶氮双(2, 4, 4, -三甲基戊烷)。

用作使交联和/或聚合反应发生的化学物品的另外实例有：二硫化四烷基秋兰姆、吗啡、二硫化物、二硫化烷基苯酚、二硫代酸的盐、例如二乙基二硫代氨基甲酸硒、氯化硫、硒、碲、锌白、氧化镁、铅黄、对醌二肟、对, 对'-二苯甲酰基醌二肟、四氯一对苯醌和 polo-对二亚硝基苯。

上述化学物品加入量相对于聚苯乙烯树脂中的全部单体单元的总量为 0.001 摩尔% 至 500 摩尔%，优选为 0.005 摩尔% 至 300 摩尔%。反应体系的温度为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，优选为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在上述反应体系中树脂浓度优选为 0.05wt% 至 39wt%。要注意在惰性气体例如氮气，气氛中进行反应。

结果使聚苯乙烯树脂中的共轭二烯烃单元发生交联和/或聚合反应。在把离子基团引入到苯乙烯内之前，或在已引入离子基团之后，可以进行上述反应。

由于聚苯乙烯树脂中的共轭二烯烃单元被交联和/或聚合，因此可以使得制得的聚电解质的分子量 M_w 为 600,000 或更大。可将由此制得的大分子量电解质用作处理废水用优选絮凝剂。

在所得聚电解质用作处理废水用絮凝剂的情况时，它可以与另外添加剂一起使用，例如另外添加剂为非离子型聚合物絮凝剂，阴离子型聚合物絮凝剂或阳离子型聚合物絮凝剂。下面将叙述可以与聚电解质一起使用的非离子型聚合物絮凝剂、阴离子型聚合物絮凝剂和阳离子型聚合物絮凝剂。

<非离子型聚合物絮凝剂>

· 可以使用聚丙烯酰胺或聚甲基丙烯酰胺，优选使用聚丙烯酰胺。

<阴离子型聚合物絮凝剂>

· 可以使用(甲基)丙烯酸类树脂，实例为聚丙烯酰胺或聚甲基丙烯酰胺的部分水解产物；丙烯酸或甲基丙烯酸与丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺的共聚物及其它们的盐；丙烯酸或甲基丙烯酸，丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺与 2-丙烯酰胺-磺化甲基丙烷或磺酸乙烯酯或乙烯基甲基磺酸的三元共聚物，优选聚丙烯酰胺的部分水解产物，丙烯酸与丙烯酰胺共聚物，它的盐，丙烯酸、丙烯酰胺和 2-丙烯酰胺—磺化甲基丙烷的三元共聚物。

· 可以使用聚苯乙烯磺酸酯聚合物，实例有：聚苯乙烯，苯乙烯-丁二烯，苯乙烯-丙烯腈，苯乙烯—丁二烯—丙烯腈，苯乙烯—(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯—(甲基)丙烯酸酯(具有 1 至 4 个碳原子的脂族烃)，苯乙烯—丙烯腈—(甲基)丙烯酸酯(具有 1 至 4 个碳原子的脂族烃)，苯乙烯—丁二烯—(甲基)丙烯酸酯(具有 1 至 4 个碳原子的脂族烃)，丙烯腈—马来酸酐和苯乙烯—衣康酸酐。在上述材料中优选使用下面任何一种：聚苯乙烯，苯乙烯—丁二烯，苯乙烯—丙烯腈，苯乙烯—丁二烯—丙烯腈和苯乙烯—马来酸酐。

其它聚合物的实例有聚苯醚，聚碳酸酯，聚苯硫和聚对苯二酸乙二醇酯。优选使用聚苯醚或聚碳酸酯。

<阳离子型聚合物絮凝剂>

实例有(甲基)丙烯酸二烷基胺烷基酯的季胺化物质(季胺化剂可以是氯代甲烷、氯代苯等)或酸性盐(酸性盐可以是无机酸盐，如盐酸或硫酸盐或有

机酸性盐，如醋酸盐)或上述材料的聚合物或与(甲基)丙烯酰胺的共聚物。例如，丙烯酸二甲基胺乙基酯的季胺化氯代甲烷或丙烯酸二甲基胺乙基酯的季胺化氯代甲烷的聚合物或与丙烯酰胺的共聚物。

·可以使用二烷基胺烷基(甲基)丙烯酰胺的季胺化材料或酸性盐或上述材料的聚合物或与(甲基)丙烯酰胺的共聚物。例如，可以使用二甲基胺丙基丙烯酰胺的季胺化氯代甲烷与丙烯酰胺的共聚物。

·可以使用由阳离子使聚丙烯酰胺变性所得材料。例如，可以使用Mannich 变性或Hofmann 分解聚丙烯酰胺所得材料。

·可以使用表卤代醇—胺缩合化合物，实例有表卤代醇与具有 2 至 8 个碳原子亚烷基二胺的缩聚化合物。

·可以使用聚二甲基二烯丙基氯化铵。

可以使用二氯二酰胺缩合化合物，实例有二氯二酰胺与氯化氢的甲醛水缩合化合物。

·可以使用聚乙烯亚胺。

本发明的聚电解质可以与上述聚合物絮凝剂混合或者顺序加入。当聚电解质与阳离子型聚合物絮凝剂一起使用时，优选顺序加入本发明的聚电解质。

本发明的聚电解质可以与各种无机凝集剂或无机絮凝剂一起使用。

因为本发明聚电解质作为处理废水用絮凝剂具有优良的性能，所以它有助于防止水和大气污染。

用于本发明的聚苯乙烯树脂可以是废料也可以是原始材料。高抗冲聚苯乙烯(以下称“HIPS”)的废料常包含大量的共轭二烯烃单元。因此，本发明大批量回收聚苯乙烯树脂产物作为上述一般用途树脂的方法具有显著效果。

现叙述由实施固-液分离进行磺化的方法。

前述方法有如下步骤：加入和溶解芳族聚合物到连续供给的溶剂中，给溶液供给磺化剂以进行磺化反应，将反应产物固体材料与溶剂相互分离，及回收分离出的溶剂以便再次用于磺化反应。

用作待磺化的物质的芳族聚合物实例有：苯乙烯类聚合物，例如聚苯

乙烯，聚 α -甲基苯乙烯，聚苯乙烯—丁二烯，聚苯乙烯—丙烯腈，聚苯乙烯—丁二烯—丙烯腈，聚苯乙烯-(甲基)丙烯酸，聚苯乙烯—(甲基)丙烯酸酯(具有 1 至 4 个碳的脂族烃)，聚苯乙烯—丙烯腈—(甲基)丙烯酸酯(具有 1 至 4 个碳原子的脂族烃)，聚苯乙烯—丁二烯—(甲基)丙烯酸酯(具有 1 至 4 个碳原子的脂族烃)，聚苯乙烯—马来酸酐，聚苯乙烯衣康酸酐。

在上述材料中，优选使用下列任何一种材料：聚苯乙烯—丁二烯，聚苯乙烯—丙烯腈，聚苯乙烯—丁二烯—丙烯腈，聚苯乙烯—马来酸酐，聚苯乙烯—丙烯腈—(甲基)丙烯酸酯(具有 1 至 4 个碳原子的脂族烃)和聚苯乙烯—丁二烯—(甲基)丙烯酸酯(具有 1 至 4 个碳原子的脂族烃)。更优选地使用聚苯乙烯—丁二烯，聚苯乙烯—丙烯腈，聚苯乙烯—丁二烯—丙烯腈或聚苯乙烯—马来酸酐。

上述共聚物可以单独使用或者混合使用。可以使用上述共聚物作为聚苯乙烯与另外聚合物的混合物。

另外聚合物的实例为聚苯醚，聚苯硫，聚碳酸酯，聚酰胺(所谓 Nylon)，聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯。

上述聚合物可以单独使用，或者混合使用。

芳族聚合物可以是使用以后所得的废料等。另外，芳族聚合物可以包含添加剂，如颜料，稳定剂、阻燃剂，增塑剂，填充剂或另外助剂。

可以使用废树脂与新原料的混合物。

芳族聚合物分子量优选为 100 至 50,000,000，更优选为 200 至 1,000,000。

磺化剂的例子有：硫酸酐、发烟硫酸、氯磺酸和浓硫酸。

可以单独使用磺化剂，或者可以结合使用多种磺化剂。相对于芳族单元其加入量优选为 0.1 摩尔%至 300 摩尔%，更优选为 1 摩尔%至 200 摩尔%。

可以与路易斯碱一起使用磺化剂。路易斯碱的例子有磷酸烷基酯(磷酸三乙酯、磷酸三甲酯等)、二噁烷、醋酸酐、醋酸乙酯、棕榈酸乙酯、二乙基醚和噻噁烷。

路易斯碱的加入量对芳族聚合物中的芳族单元优选为 0.01 摩尔%至

300 摩尔%，更优选为 0.5 摩尔%至 100 摩尔%。如果路易斯碱的加入量太小，易在磺化反应中生成凝胶产物。如果路易斯碱的加入量太大，磺化反应不易进行。结果产率降低。

用于反应的溶剂实例为：脂族卤代烃(优选 1, 2-二氯乙烷、氯仿、二氯甲烷、1, 1-二氯乙烷等)、硝基甲烷、硝基苯、脂环烃(优选环己烷、甲基环己烷、环戊烷等)，优选脂环烃。其原因是脂环烃能够容易溶解不反应的芳族聚合物并且不溶解反应产物磺化芳族聚合物材料。此外，容易从反应物溶液中分离溶剂和反应固体材料(磺化了的芳族聚合物材料)。

可以单独使用或者混合使用上述溶剂。不特别限制溶剂的混合比例。

上述溶剂可以与另外的溶剂混合使用。可以混合溶剂的例子有链烷烃(具有 1 至 7 个碳原子)、乙腈、二硫化碳、四氢呋喃、四氢吡喃、1, 2-二甲氧基乙烷、丙酮、甲乙酮和噻吩。在上述溶剂中优选使用链烷烃(具有 1 至 7 个碳原子)、四氢呋喃、丙酮或乙腈。

不特别限制上述溶剂的混合比例，优选混合比率为 1 体积%至 100 体积%。

使用上述芳族聚合物、磺化剂、路易斯碱和溶剂，以进行磺化反应。在本发明中，在中和所生成的磺化材料前，使反应体系中所生成的反应物固体材料和溶剂互相分离。照原来样子回收溶剂，以便在反应中再次使用。另一方面，由干燥剩余溶剂的方法或采用将其溶解于水中或碱水溶液中的方法回收反应固体材料。

照原样或以水溶液的形状逐渐加入用于碱水溶液的碱材料，以便完成中和反应，所述碱材料为一种化合物，例如碱金属(钠、锂或钙)的氧化物、氢化物、碳酸盐、醋酸盐、硫酸盐或磷酸盐，或者为碱土金属(镁、钙等)的氧化物、氨或伯至叔烷基胺化合物。

水的用量(碱水溶液)根据分子量不同而改变。对 1 重量份聚合物水用量优选为 0.5 至 100 重量份，更优选为 1 至 50 重量份。

如果待加工塑料包含卤素阻燃剂的话，可以同时用引入离子基团(例如磺化工艺)的方法分离出卤素阻燃剂。

即，在有机溶剂中用酸处理包含卤素阻燃剂的塑料，然后把离子基团

引入到树脂成份中以形成水可溶聚合物，接着分离在有机溶剂的卤素阻燃剂。

在本发明中，可以加工各种包含卤素阻燃剂的塑料。不限制塑料的用途和形状。使用本发明的方法加工处理过的塑料废料是有效的。

如上所述所包含的卤素阻燃剂的例子为溴阻燃剂和氯阻燃剂。

溴阻燃剂的例子是十溴类阻燃剂，例如十溴二苯醚，八溴二苯醚或四溴二苯醚；及非十溴类阻燃剂，例如四溴双酚 A(TBA)，六溴环十二烷，双三溴苯氧乙烷，三溴苯酚，亚乙基双四溴苯邻二甲酰亚胺，TBA 聚碳酸酯低聚物，溴化聚苯乙烯，TBA 环氧低聚物或 TBA 环氧聚合物。

氯类阻燃剂的例子为氯化石蜡、全氯环十五烷(Dechloran Plus)和氯茵酸。

在上述卤素阻燃剂当中，如果使用溴阻燃剂的话，特别地如果使用十溴类阻燃剂的话，能够得到所希望的本发明的效果。

上述卤素阻燃剂可以单独包含于塑料中，或者可以以多种上述卤素阻燃剂的混合物包含于塑料中。此外，可以混合另外的阻燃剂，例如，含磷阻燃剂或无机阻燃剂或阻燃剂助剂，如氮化合物。

不限制含卤阻燃剂含量。本发明可适用于任何含量。

尽管本发明可以应用于任何树脂成份，但当应用于具有芳环的树脂时，能够得到显著效果。

具有芳环树脂的例子为苯乙烯聚合物，例如聚苯乙烯、聚 α -甲基苯乙烯、聚苯乙烯-丁二烯、聚苯乙烯-丙烯腈、聚苯乙烯-丁二烯-丙烯腈、聚苯乙烯-(甲基)丙烯酸、聚苯乙烯-丙烯腈-(甲基)丙烯酸酯(具有 1 至 4 个碳原子脂族烃)聚苯乙烯-丁二烯-(甲基)丙烯酸酯(具有 1 至 4 个碳原子的脂族烃)、聚苯乙烯-马来酸酐和聚苯乙烯-衣康酸酐。

在上述材料当中，优选使用聚苯乙烯-丁二烯、聚苯乙烯-丙烯腈、聚苯乙烯-丁二烯-丙烯腈、聚苯乙烯-马来酸酐、聚苯乙烯-丙烯腈-(甲基)丙烯酸酯(具有 1 至 4 个碳原子的脂族烃)或聚苯乙烯-丁二烯-(甲基)丙烯酸酯(具有 1 至 4 个碳原子的脂族烃)，更优选使用聚苯乙烯-丁二烯、聚苯乙烯-丙烯腈、聚苯乙烯-丁二烯-丙烯腈或聚苯乙烯-马来酸酐。

可以单独使用或混合使用苯乙烯聚合物。可以与另一聚合物混合使用。

除上述树脂以外，树脂的实例为聚苯醚、聚苯硫、聚碳酸酯、聚酰胺(尼龙)、聚邻苯二甲酸乙二醇酯和聚邻苯二甲酸丁二醇酯。

也可以单独使用上述树脂，或可以使用由混合多种树脂得到的所谓合金或胶乳。

树脂可以包含颜料、染料、稳定剂、增塑剂、填充剂和其它辅助剂材料。

也可以任意确定上述聚合物的分子量。一般地，分子量为约 100 至约 50,000,000，优选为约 200 至约 1,000,000。

在有机溶剂中用酸处理含卤素阻燃剂的塑料，然后引入离子基团。此时使用的有机溶剂举例为具有 1 或 2 个碳原子的脂族卤代烃(例如 1, 2-二氯乙烷、氯仿、二氯甲烷、1, 1-二氯乙烷、四氯乙烷和三氯乙烷)、脂环烃(例如环己烷、甲基环己烷和环戊烷)和硝化材料(例如硝基甲烷和硝基苯)。

可以单独或多种结合使用上述溶剂。当使用多种溶剂时，不特别限制混合比率。

所用溶剂可以与另外溶剂混合使用。在此种情况时能使用的溶剂举例为链烷烃(具有 1 至 7 个碳原子)、乙腈、二硫化碳、四氢呋喃、四氢吡喃、1, 2-二甲氧基乙烷、丙酮、甲乙酮和噻吩。其中优选使用链烷烃、四氢呋喃、丙酮或乙腈。

不特别限定上述溶剂的混合比例。

在反应完成以后，可以采用萃取或蒸馏方法回收已用于反应中的溶剂，以便再次用于反应中。

在本发明中，包含卤素阻燃剂的塑料，例如，废塑料在有机溶剂中经历下列反应，以便互相分离或回收树脂成份和卤素阻燃剂。

特别地，使包含卤素阻燃剂的塑料在有机溶剂中与各种酸反应以在树脂成份上引入离子基团，以具有水可溶性，使得从水层中分离出树脂成分。此外，从有机溶剂层中回收卤素阻燃剂。

可以回收或处理树脂成份和卤素阻燃剂。由于回收的树脂成分不含卤素阻燃剂，所以即使燃烧树脂成份，也不产生有毒气体。

如上所述引入离子基团的例子有磺基及其盐、羧基及其盐、—OH 基团及其盐、—PO(OH)₂ 基或其盐。

由使树脂成份与各种氧化剂互相反应的方法把离子基引入树脂成份中。

例如，使树脂成份与磺化剂(硫酸酐、发烟硫酸、氯磺酸或浓硫酸)互相反应，以便把磺基引入树脂成份中。当加入正丁基锂，然后使其与干冰发生反应的时候，可以把羧基引入树脂成份中。当加入正丁基锂，并使其与水反应时，就能引入—OH 基。当另外加入三氯化磷，然后进行水解反应时候，就可以把—PO(OH)₂ 基引入树脂成份中。

当使氯化物与如上所述被引入到树脂成份中的酸性基团反应时，可以加入中性盐作为离子基。

用于中和酸性基团的氯化物实例有碱金属(钠、锂或钙)或碱土金属(镁或钙)的氧化物、氢化物、醋酸盐、碳酸盐、硫酸盐或磷酸盐，氨和各种胺化合物(伯烷胺、仲烷胺或叔烷胺)。

现将叙述把上述离子基引入到树脂成份中的反应条件。反应温度优选为 0℃ 至 150℃，更优选为 10℃ 至 100℃。如果反应温度低于上述范围的话，就降低了离子基的引入比率。因而树脂成份降低了水可溶性。

确定反应时间周期为 20 分钟至 40 小时，优选为 30 分钟至 20 小时。如果反应时间周期短于上述范围，就不能充分进行反应。在这种情况下，树脂成份降低了水可溶性。如果反应时间周期长于上述范围，效率就降低。

确定反应体系浓度为 0.1wt% 至 50wt%，优选为 0.5wt% 至 30wt%。如果反应体系浓度低于上述范围，效率就降低。更糟的是，减小了离子基的引入速率，由此导致树脂成份降低了水可溶性。如果浓度太高，就会产生人们所不希望的凝胶物和未反应物。

由于在上述条件下把离子基引入包含卤阻燃剂的塑料中，所以树脂成份作为聚电解质具有水可溶性并因此树脂成份存在于水层中。另一方面，卤素阻燃剂溶解于有机溶剂层中，使得卤素阻燃剂处于非反应状态。

在已从有机溶剂层中分离出水层并已用蒸馏法除去残留溶剂以后，它可用作各种用途的水可溶聚电解质，例如处理废水用絮凝剂、水泥分散剂、纸张表面施胶剂、纸用导电材料、纤维用抗静电剂、煤浆分散剂、含水胶液、螯合剂、防垢材料。

另一方面，在由蒸馏法除去溶剂以后，回收作为残留物溶解于有机层的卤素阻燃剂。因此，它可用于另外的目的或者可有效地重新使用。

当把磺酸或其盐作为离子基引入到聚苯乙烯树脂中，即进行磺化反应的时候，发生磺基交联反应并由此聚合物容易凝胶。如果共轭二烯烃单元存在于聚苯乙烯树脂中，就能避免在聚苯乙烯树脂分子中及在其分子之间的磺基交联反应。所以能避免凝胶的发生。由于凝胶发生的容易程度与聚合物分子量成正比，所以由惯常技术不易得到大分子量的聚电解质。上述新发明能使得容易制造大分子量的聚电解质。

与苯乙烯共聚合反应的共轭二烯烃的例子是丁二烯和异戊二烯。在上述共聚物中共轭二烯烃的百分含量对所有单体单元为 0.1 摩尔%至 20 摩尔%，优选为 0.2 摩尔%至 10 摩尔%。如果在聚苯乙烯树脂中共轭二烯烃单元的数量太小的话，就不能避免所需要的磺化反应中的副反应，即不能得到阻止在分子内及在分子之间磺基交联的效果。如果共轭二烯烃单元的数量太大的话，就能容易地在共轭二烯烃单元双键部位发生交联反应。因此，不能实现已磺化了的聚苯乙烯的特性。考虑到磺化聚苯乙烯显示其原有特点，使聚苯乙烯树脂中的苯乙烯单元数量相对于所有单体单元为 80 摩尔%或更多，优选为 90 摩尔%。

当允许共轭二烯烃单元存在于聚苯乙烯树脂内时，当进行磺化工艺时，刚性共轭二烯烃结构的立构约束就阻碍了在聚苯乙烯树脂分子内和分子之间的磺基交联。结果就能避免胶凝发生。

尽管在聚苯乙烯树脂中共轭二烯烃单元的存在能阻碍在聚苯乙烯树脂分子内和分子间的磺基交联，但也产生了在共轭二烯烃单元的双键部位中发生交联反应和聚合反应的可能性。如果在共轭二烯烃单元处发生交联反应或聚合反应，就降低了所得聚电解质的长期稳定性。

因此，当进行磺化反应时，可允许无机颜料存在于反应体系中。即上

述聚电解质可以包含无机颜料。

当在磺化反应进行时允许无机颜料存在的时候，无机颜料捕获自由基。因此，可阻碍在共轭二烯单元处发生交联反应和聚合反应。结果，能改进聚电解质的长期稳定性。

尽管二氧化钛可以用作无机颜料，但优选使用炭黑。

炭黑可以是一般用于由槽法、炉法或热法中的任何一种方法制造的塑料着色物质、补强材料或电导剂炭黑。可以单独使用由上述任一方法制造的炭黑，或者可以使用由不同方法制造的多种类型的炭黑的混合物。炭黑的平均粒径优选为 $5\ \mu\text{m}$ 至 $500\ \mu\text{m}$ ，更优选为 $10\ \mu\text{m}$ 至 $50\ \mu\text{m}$ 。

规定在磺化反应体系中炭黑含量相对于聚苯乙烯树脂成份为 $0.01\text{wt}\%$ 至 $20\text{wt}\%$ ，优选为 $0.1\text{wt}\%$ 至 $10\text{wt}\%$ 。如果炭黑含量太小的话，防止在共轭二烯烃中发生交联反应和聚合反应的效果就变得不够。如果含量太大，就降低了以聚电解质作为化学物品所起的作用。更糟的是，提高了成本。

当使无机颜料存在于磺化反应体系的时候，就能阻碍在共轭二烯烃单元中发生交联反应和聚合反应。因此，与没有无机颜料存在的结构相比，可以扩宽聚电解质树脂中共轭二烯烃含量的范围。如果使无机颜料存在于磺化反应体系的话，共轭二烯烃单元的百分比含量相对于所有单体单元为 0.05 摩尔%至 60 摩尔%，更优选为 0.1 摩尔%至 40 摩尔%。

因此，苯乙烯单元的百分含量相对于所有单体单元为 40 摩尔%或更高，优选为 60 摩尔%或更高。

如果共轭二烯烃单元的百分含量低于上述范围的话，防止磺基交联反应的效果就变得不够。在这种情况下时，就不能稳定地进行磺化反应。如果共轭二烯烃百分含量高于上述范围时，当在有机溶剂中进行聚苯乙烯树脂的磺化反应的时候，进入有机溶剂的溶解性就降低。在这种情况下时，反应不均匀进行。如果过分提高共轭二烯烃单元的百分含量，就降低了苯乙烯单元的百分含量。因而也降低了要引入其中的磺酸或其盐的用量。在这种情况下时，不能得到具有足够水可溶性的聚电解质。

即使苯乙烯单元的百分含量高的话，在磺化比率低的情况下也不能得到具有足够水可溶性的聚电解质。所以要加入磺酸或其盐的数量为 20 摩尔

%或更高, 优选 40 摩尔%或更多。

注意到可归因于无机颜料的加入的长期稳定性的改进不局限于磺化工艺以后的状态。即改进不局限于磺酸或其盐作为离子基团的引入。当引入选自氯甲基化胺盐、羧酸、其盐、 $-\text{PO}(\text{OH})_2$, 其盐、 $-\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ 和其盐中任何一种材料时, 无机颜料的存在就能使所制聚电解质的长期稳定性成为可能。

尽管已叙述了有关使用磺酸或磺酸盐作为离子基, 但当使用氯甲基化胺盐作为离子基时能获得类似的效果。当进行氯甲基化反应时, 刚性共轭二烯烃结构的立构约束就阻碍了在聚苯乙烯树脂分子内和分子间的亚甲基交联反应。类似于磺化工艺。因此, 能阻碍胶凝发生。当氯甲基化反应进行时在反应体系中无机颜料的存在导致改进长期稳定性。

当聚苯乙烯聚电解质与稳定剂混合时, 能避免聚苯乙烯聚电解质的自动氧化。另外, 可以改进聚苯乙烯聚电解质的长期稳定性。因此, 可得到大分子量的聚苯乙烯聚电解质。

此时, 稳定剂必须具有抗氧化效果和/或光稳定性。具有抗氧效果的稳定剂实例是如下的酚类、硫类和磷类稳定剂。

酚类稳定剂可以是已知稳定剂, 实例为 2, 6-二叔丁基-对甲酚、丁基化羟基苯甲醚(BHA)、2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2, 6-二叔丁基-4-乙基苯酚、3, 5-二叔丁基-4-甲氧基苯酚、硬脂酰- β -(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、四[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'羟基苯基)丙酸酯]甲烷、2, 2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2, 2'-亚甲基-双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、2, 2'-亚甲基-双(5-叔丁基-4-甲基苯酚)、2, 2'-亚甲基-双-[4-甲基-6-(α -甲基环己基)苯酚]、1, 1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、2, 2'-亚甲基-双(4-甲基-6-环己基苯酚)、2, 2'-亚甲基-双-(4-甲基-6-壬基苯酚)、4, 4'-硫代双-(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4, 4'-亚丁基-双-(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、3, 9-双[1, 1-二甲基-2-[β -(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]乙基]2, 4, 8, 10-四氧螺[5, 5]十一碳烷、1, 1, 3-三-(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、1, 1, 3-三-(6-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、2, 2-双-(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯

基)-4-正—十二烷基—巯基丁烷、乙二醇—双[3, 3-双(3-叔丁基-4-羟基苯基)丁酸酯], 1, 3, 5-三甲基-2, 4, 6-三(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、1, 1-双(3, 5-二甲基-2-羟基苯基)-3-(正十二烷基硫代)—丁烷、4, 4—硫代双(5-叔丁基-3-甲基苯酚), 2, 2—双(3, 5—二叔丁基-4-羟基苄基)马来酸双十八烷基酯、丙酸正十八烷基 3-(4-羟基-3, 5-二叔丁基苯基)酯、双(3, 3'—双—(4-羟基-3'-叔丁基苯基)丁酸][1, 2-乙二醇酯、1, 3, 5-三(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苄基)-S-三嗪-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)三酮、三甘醇—双[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯], α -生育酚(维生素E)、正二羟愈疮酸、丁基羟基苯甲醚和樟酸丙基。

作为硫类稳定剂, 可以使用已知稳定剂, 例子有 3, 3'-硫代二丙酸二月桂酯、3, 3'-硫代二丙酸双十四烷基酯、3, 3'-硫代二丙酸二硬脂酰酯和季戊四醇四(3-月桂酰基硫代丙酸酯)。

作为磷类稳定剂, 可以使用已知稳定剂, 例子有亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯基异癸基酯、亚磷酸苯基二异癸基酯、4, 4'-亚丁基—双(3-甲基-6-叔丁基苯基—二—十三烷基)亚磷酸酯、环新戊烷四双(十八烷基亚磷酸酯)、亚磷酸三(壬基苯)酯、亚磷酸三(单和/或二壬基苯)酯、二亚磷酸二异癸基季戊四醇酯、9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、10-(3, 5—二叔丁基-4-羟基苄基)-9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲 -10-氧化物、10-癸氧基-9, 10—二氢-9-氧杂-10-磷菲、亚磷酸三(2, 4—二叔丁基—丁基苯)酯、亚磷酸环新戊烷四双(2, 4—二叔丁基苯)酯、亚磷酸环新戊烷四双(2, 6—二叔丁基—4—甲基苯)酯、亚磷酸 2, 2-亚甲基双(4, 6—二叔丁基苯基-1-辛基酯)、二亚磷酸二硬脂酰季戊四醇酯和二亚磷酸四(2, 4—二叔丁基苯基)-4, 4'—二亚苯基酯。

作为其它稳定剂, 可以使用已知稳定剂, 举例有聚集体山梨酸(erysorbic acid)、吸留苏打(sorbate soda)和柠檬酸异丙酯。

稳定剂不局限于上述具有抗氧化效果类型的稳定剂。可以使用具有光稳定效果的稳定剂。具有光稳定效果的稳定剂的实例有二苯甲酮类、苯并三唑类、位阻胺类、腈基丙烯酸酯类、水杨酸酯类、N-草酰苯胺(oxalycacid anilide)类稳定剂。

二苯甲酮类稳定剂可以是已知稳定剂,实例有 2, 4-羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮-5-磺酸、2-羟基-4-十二烷氧基二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮、2, 2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2, 2'-二羟基-4, 4'-二甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-5-磺基二苯甲酮和双(2-甲氧基-4-羟基-5-benzoyl 苯基)甲烷 (bis(2-methoxy-4-hydroxy-5-benzoylphenyl)methane)。

可以使用已知的苯并三唑类稳定剂,实例有 2-(2'-羟基-5'-甲氧基-苯基)苯并三唑、2-[2'-羟基-3',5'-双(α, α -二甲基苄基)苯基]苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基-苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二叔戊基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔辛基苯基)苯并三唑和 2, 2'-亚甲基双[4-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)-6-(2N-苯并三唑-2-基)苯酚]。

位阻胺类稳定剂可以是已知稳定剂,例子有双-[2, 2, 6, 6-四甲基-4-氮杂环己基]癸二酸酯、双[N-甲基-2, 2, 6, 6-四甲基-4-氮杂环己基]癸二酸酯、四(2, 2, 6, 6-四甲基-4-氮杂环己基)-1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸酯、双-(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-氮杂环己基)-2-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2-正丁基丙二酸酯、四(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-氮杂环己基)-1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸酯、2, 2, 6, 6-四甲基-4-氮杂环己基-1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸酯与十三烷基-1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸酯的混合物(以下称为(2, 2, 6, 6-四甲基-4-氮杂环己基/三癸基混合物)-1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸酯)、(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-氮杂环己基/三癸基混合物)-1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸酯、{2, 2, 6, 6-四甲基-4-氮杂环己基/ $\beta, \beta, \beta', \beta'$ -四甲基-3, 9-[2, 4, 8, 10-四氧杂螺(5, 5)十一碳烷]二乙基混合物}1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸酯、{1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-氮杂环己基/ $\beta, \beta, \beta', \beta'$ -四甲基-3, 9-[2, 4, 8, 10-四氧杂螺(5, 5)十一碳烷]二乙基混合物}1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸酯和多[6-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)亚氨基-1,

3, 5—三嗪—2, 4—二基][[(2, 2, 6, 6—四甲基-4-氮杂环己基)亚氨基]六亚甲基[(2, 2, 6, 6—四甲基-4-氮杂环己基)iminol]]。

腈基丙烯酸酯类稳定剂可以是已知稳定剂。实例有乙基-2-氰基-3, 3'-二苯基丙烯酸酯和 2-乙基己基-2-氰基-3, 3'-二苯基丙烯酸酯。

水杨酸酯类稳定剂可以是已知稳定剂，例子有水杨酸苯酯和水杨酸 4-叔丁基苯基酯。

N—草酰苯胺(oxalyc acid anilide)类稳定剂可以是已知稳定剂，实例有 2—乙氧基-2'-乙氧基 N—草酰二苯胺(2-ethoxy-2'-ethyloxalyc acidbisanilide)。

可以单独使用上述稳定剂，或者可以使用二种或更多种上述稳定剂的混合物。注意到与使用具有相同体系抗氧化效果的稳定剂相比较，不同体系的稳定剂可得到更显著的效果。

使上述稳定剂与上述聚苯乙烯类聚电解质混合。此时，可把稳定剂加到水可溶聚苯乙烯类聚电解质中，或者当在把离子基引入苯乙烯聚合物中的时候或当聚合或共聚合水可溶苯乙烯单体时候同样可以加入。对此有所改变的是可以几次加入稳定剂。

当把稳定剂加到聚苯乙烯类聚电解质中的时候，稳定剂防止聚苯乙烯类聚电解质的分解反应。因此，稳定剂能够改进所得聚电解质组合物的长期稳定性。

如果当把离子基引入到苯乙烯聚合物中的时候，或当聚合或共聚合水可溶苯乙烯单体时候加入稳定剂，稳定剂由于在反应期间产生了自由基，就防止了聚苯乙烯类聚电解质的自氧化反应。结果，稳定剂能防止聚苯乙烯类聚电解质分子量的降低。所以，稳定剂能防止分子量的降低并能提高长期稳定性。

与在水可溶苯乙烯单体聚合或共聚合的时候加入稳定剂的方法相比，优选在把离子基引入苯乙烯聚合物时加入稳定剂。其原因是稳定剂捕捉从聚合反应引发剂中产生的部分自由基，这是人们所不希望的，并由此抑制了聚合引发剂的效果。

稳定剂加入量相对于 100 重量份聚苯乙烯类聚电解质(固体部分)为

0.002 重量份至 10 重量份，优选 0.01 重量份至 2 重量份，加入量与在制造过程期间加入稳定剂或在已制造出聚电解质以后加入稳定剂无关。如果稳定剂的用量小于上述范围，稳定剂的效果就降低。如果用量太大，就不能降低成本，这是不利的。如果稳定剂的加入量太大，就抑制了把离子基引入苯乙烯聚合物中的反应。

可以使稳定剂预先包含于苯乙烯聚合物中。在这种情况下，包含稳定剂的苯乙烯聚合物可以是工厂、零售商店或家庭排出的废料。如果在使用废料情况时稳定剂含量小于上述范围的话，则优选加入量小于上述范围。如果用量太大，优选加入其它不含稳定剂的苯乙烯聚合物。

如果当把离子基引入苯乙烯聚合物中时稳定剂存在于反应体系中的话，也使稳定剂为水可溶性。所以，在使用水不溶稳定剂时，优选将稳定剂在引入离子基团过程中加入，而不是直接加入聚苯乙烯类聚电解质中。

作为稳定剂，在保持聚苯乙烯类聚电解质分子量不变及在改进其长期稳定性的意义上说，在引入离子基之前加入酚类抗氧化物质是最有效的。

如上所述，由于稳定剂能防止聚苯乙烯类聚电解质变劣，所以可以长期保持优良特性。如果当把离子基引入到苯乙烯聚合物中的时候或者当聚合或共聚水可溶苯乙烯单体时候加入稳定剂的话，稳定剂就能防止聚苯乙烯类聚电解质的自动氧化反应。结果能制造具有预定分子量的高等级聚苯乙烯类聚电解质。

当在溶剂中磺化聚苯乙烯树脂时，把脂环不饱和烃加到反应体系中以便高浓度地进行磺化反应。

当聚苯乙烯树脂进行磺化反应时，使脂环不饱和烃磺化，以便对产物浆料起表面活性剂的作用。因此能改进浆料的分散容易性。

因此，即使当进行磺化反应时反应浓度被提高了，磺化反应也能稳定进行。

优选脂环不饱和烃以六员环形式存在，实例有单环单萜烯(苈烯或萜品烯)、二环单萜烯(薷烯、品烯、桉烯或茨烯)、萜品油烯、环己烷、单烷基(具有 1 至 4 个碳原子)、环己烷和萜品油。

在上述物料中，优选使用单环单萜烯(苈烯、枞油烯或萜品烯)、环

己烯或甲基环己烯中的一种。

对苯乙烯聚合物，脂环不饱和烃的加入量为 0.01wt% 至 5wt%，优选 0.05wt% 至 1.0wt%。

如果脂环不饱和烃的用量小于上述范围的话，不能达到浆料的分散效果。如果用量太大，就会过多地产生作为副产物的脂环不饱和烃被磺化的产物。所以，质量（降低了纯度）和价格的降低就变得不令人满意。

优选在磺化反应以前或在磺化反应期间加入脂环不饱和烃。可以使用预先包含脂环不饱和烃的聚苯乙烯树脂作为原料以进行磺化反应。如果把由苈烯缩过的发泡苯乙烯中回收的再生产物作为原材料的话，则脂环不饱和烃包含在原材料中。

如果把发泡苯乙烯用作脂环不饱和烃，例如，由用苈烯缩过的方法回收废料，就能排除当进行磺化反应时加入脂环不饱和烃的必要性。因此，由完整体系可以认识到从发泡苯乙烯的回收到再生的工艺过程。

缩小发泡苯乙烯的材料可以是醋酸异戊酯、丙酸苄酸或醋酸乙酯，以及苈烯。如果使用苈烯，就能以它原来的样子用于磺化反应，这是有利的。最优选材料是其中把 1 体积% 至 6 体积% 乙醇加入到苈烯中的液体组成。

如上所述，使脂环不饱和烃在磺化反应期间存在于体系中，以便磺化上述化合物。已磺化的材料对产物浆料起表面活性剂的作用。结果能改进浆料的分散容易性。所以能提高磺化反应中的反应物浓度。

实施例

用脂环化合物作为溶剂的磺化反应

首先，制备下列树脂：

- (a) 由 Aldrich 制造的聚苯乙烯，分子量 Mw 为 280,000；
- (b) 各占 50wt% 量的聚苯乙烯-聚二甲基二苯醚合金；
- (c) 用于 VHS 盒式磁带外壳材料的高抗冲击聚苯乙烯；及
- (d) 用于电视机缓冲材料的可发泡苯乙烯。

使树脂 (a) 和 (b) 呈粒料形并用切碎机切碎 (c) 和 (d)，就可使用上述树脂。

实施例 1

由把 0.3g 磷酸三乙酯加入到 70g 环己烷中制备的溶液温度保持在 50℃ 下，然后加入 0.14g 硫酸酐。再在 60 分钟内，在温度保持在 50℃ 状态下，同时将由在 50℃ 热状态将 3.5g 聚苯乙烯 (a) 溶解在 66.5g 环己烷中制备的溶液及 2.7g 硫酸酐滴加到上述溶液中。然后在温度保持在 50 ± 2 ℃ 的状态下，进行磺化反应 1 小时。

随着反应进行，在反应溶液中产生浆料产物。

将含 1.5g 氢氧化钠的 15g 水溶液逐渐加到反应体系中，以中和反应体系。加热反应体系，以使用蒸馏法除去反应体系中的环己烷。最后，用氢氧化钠把残余物水溶液的 pH 值调到 8。结果得到 30wt% 聚电解质水溶液，称其为实施例 1 的样品水溶液。

尽管允许在由此得到的实施例 1 的样品水溶液中保留 40ppm 环己烷，但当然经检测无卤素化合物。

实施例 2

类似于实施例 1，进行磺化反应，中和工艺和溶剂的除去，不同的是用聚苯乙烯-聚二甲基苯醚合金 (b) 代替聚苯乙烯 (a) 作为聚合物及用甲基环戊烷代替环己烷作为溶剂。因此，得到 30wt% 聚电解质水溶液，称其为实施例 2 样品水溶液。

尽管允许在由此得到的实施例 2 的样品水溶液中保留 45ppm 甲基环戊烷，但当然经检测无卤素化合物。

实施例 3

由把 0.92g 磷酸三乙酯加入到 50g 环己烷中制备的溶液温度保持在 50℃，然后加入 0.17g 发烟硫酸 (含 60wt% SO_3)。在 30 分钟内，同时将由在 120g 环己烷中溶解 2.4g 高抗冲击聚苯乙烯 (c) 制备的溶液和 3.3g 发烟硫酸滴加到上述溶液中。保持溶液温度在 50 ± 2 ℃ 下，然后进行磺化反应。

将含 2.1g 氢氧化钠的 21g 水溶液逐渐加到搅拌着的反应体系中，以中和反应体系。加热反应体系以用蒸馏法除反应体系中的环己烷。最后用氢氧化钠把残余物的水溶液的 pH 值调到 8。结果得到 20wt% 聚电解质水溶液，称其为实施例 3 样品溶液。

尽管允许在由此得到的实施例 3 的样品水溶液中保留 50ppm 环己烷，但当然没有发现卤素化合物。

实施例 4

类似于实施例 3，进行磺化反应，中和工艺和溶剂的除去，不同的是用可发泡苯乙烯（d）作为聚合物代替高抗冲击性聚苯乙烯（c）及用甲基环己烷作为溶剂代替环己烷。因此，得到 20wt% 聚电解质水溶液称其为实施例 4 样品水溶液。

尽管允许在由此得到的实施例 4 的样品水溶液中保留 80ppm 甲基环己烷，但没有发现卤素化合物。

实施例 5

类似于实施例 1，进行磺化反应工艺。在完成反应以后，把溶液温度降到室温，并用过滤器进行过滤。

注意回收滤液中的环己烷，以便再用。另一方面，逐步将固体材料投入到含 1.5g 氢氧化钠的 15g 搅拌着水溶液中去，以使用中和反应溶解固体材料。

然后，加热已中和的水溶液，以便由蒸馏法除去曾被允许保留在已中和水溶液中的环己烷。得到 30wt% 聚电解质水溶液，称其为实施例 5 样品水溶液。

尽管允许在由此得到的实施例 5 的样品水溶液中保留 15ppm 环己烷，但没有发现卤素化合物。

实施例 6

将 0.3g 磷酸三乙酯加入到 70g 由在实施例 5 进行过滤回收的环己烷中，然后保持温度在 50℃。在上述状态时加入 0.14g 硫酸酐。进行类似于实施例 1 的工艺，同时把已溶解聚合物的溶液和硫酸酐滴加到上述溶液中，以便进行磺化反应。然后进行中和工艺和除去溶剂，结果得到 30wt% 聚电解质水溶液，称其为实施例 6 样品水溶液。

尽管允许在由此得到的实施例 6 的样品水溶液中保留 40ppm 环己烷，但没有发现卤素化合物。

实施例 7

类似于实施例 3 进行磺化反应工艺。在完成反应以后，用蒸馏法回收 100g 环己烷。然后把含 2.1g 氢氧化钠的 21g 水溶液加入到搅拌着的残留溶液中，以便中和溶液。

再次加热反应体系，以使用蒸馏法除去残留环己烷。用氢氧化钠把反应溶液的 pH 值调到 8，结果得到 20wt% 聚电解质水溶液，称其为实施例 7 样品水溶液。

尽管允许在由此得到的实施例 7 的样品水溶液中保留 30ppm 环己烷，但经检测无卤素化合物。

实施例 8

把 0.92g 磷酸三乙酯加到 50g 由实施例 7 第一蒸馏回收的环己烷中。在保持温度在 50 °C 状态下，加入 0.17g 发烟硫酸。类似于实施例 3，同时把已溶解了聚合物的溶液和发烟硫酸滴加到溶液中，以进行磺化反应。然后进行中和及溶剂的除去，就得到 20wt% 聚电解质水溶液，称其为实施例 8 样品水溶液。

尽管允许在由此得到的实施例 8 的样品水溶液中保留 45ppm 环己烷，但经检测无卤素化合物。

比较例 1

进行类似于实施例 1 的工艺，不同的是用 1, 2-二氯乙烷用作溶剂代替实施 1 中用的溶剂，得到聚电解质水溶液，称其为比较例 1 的样品水溶液。

比较例 2

为了比较，制备已用作聚合物絮凝剂的聚丙烯酰胺部分水解产物 (0.1wt%)，称其为比较例 2 的样品水溶液。

性能评价

使由此得到的聚电解质水溶液样品经历下列实验，以检验作为絮凝剂的效果。

首先制备从电子配件制备厂中得到的其中把数量为 500ppm 硫酸铝加到废水 (其中 pH 值为 3.4，包含 0.4wt% 悬浮物质，化学氧需要量为 60ppm) 的溶液作为评价絮凝性能的悬浮液。将 100ml 用作评价絮凝特性

的溶液加入到 200ml 量筒中。然后把实施例 1 至 8 及比较例 1 和 2 的样品水溶液投到用于评价絮凝特性的悬浮液中，使聚合物数量为 10ppm。在投入后立即垂直旋转量筒 10 次以搅拌溶液，然后使量筒静置。测量悬浮颗粒的沉淀速率、已絮凝过滤液的混浊度及二氯乙烷（DCE）的含量。结果示于表 1。

表 1

	沉淀速率 (m/小时)	混浊度 (ppm)	过滤液中 DCE 含量(ppm)
实施例 1	25	48	不高于允许极限
实施例 2	20	51	不高于允许极限
实施例 3	23	35	不高于允许极限
实施例 4	24	50	不高于允许极限
实施例 5	23	48	不高于允许极限
实施例 6	24	50	不高于允许极限
实施例 7	22	40	不高于允许极限
实施例 8	23	43	不高于允许极限
比较例 1	24	52	0.3
比较例 2	24	73	不高于允许极限

请注意日本污水水法（相对于污水来说废水标准）第 9 条等处规定废水中 1, 2-二氯乙烷含量必须在 0.04ppm 或更低。

从表 1 中可以了解到所有实施例 1 至 8 的样品水溶液都有作为聚合物絮凝剂的基本特性和在絮凝作用之后降低过滤液混浊度的效果，该效果优于使用常用聚合物絮凝剂的比较例 2 样品水溶液的效果。尽管比较例 1 样品水溶液具有絮凝效果，但在滤液中二氯乙烷含量大于允许限度。因此，比较例 1 样品水溶液不用作絮凝剂。

借助共轭二烯烃单元交联反应

首先，制备下列树脂：

(e) 由 Aldrich 制造不含共轭二烯烃单元的聚苯乙烯，分子量 Mw 为 280, 000；

(f) 由 Scientific Polymer 制造苯乙烯:丁二烯的组成为 40: 60 (摩尔%) 及具有分子量 Mw 为 200, 000 的苯乙烯-丁二烯共聚物。

(g) 包含 2 摩尔%丁二烯及具有分子量 Mw 为 220, 000 的化合物产品高抗冲击聚苯乙烯。

(h) 包含 1 摩尔%丁二烯并具有分子量 Mw 为 180, 000 的高抗冲击聚苯乙烯, 该聚苯乙烯是废 VHS 磁带盒。

(i) 包含 4 摩尔%丁二烯并具有分子量 Mw 为 230, 000 的高抗冲击聚苯乙烯, 它是废电视机外壳。注意用切碎机切碎原料就得到树脂 (h) 和 (i)

实施例 9

保持由把 0.6g 磷酸三乙酯絮凝剂加到 70g 1,2-二氯乙烷絮凝剂中制备的溶液温度在 20 °C 至 25 °C, 然后把 0.27g 硫酸酐絮凝剂加到上述溶液中。将溶解在 63g 1,2-二氯乙烷和 4.3g 硫酸酐中的 7g 高抗冲击聚苯乙烯 (g) 的溶液温度保持在上述温度范围内, 并在 60 分钟内滴加。加入之后, 加入水, 然后用蒸馏法除去溶剂, 以得到 20wt% 聚苯乙烯磺酸盐水溶液。

把残余溶液加热到 50 °C, 然后在氮气气氛下加入 0.15g 过硫酸氨, 熟化溶液 1 小时。边搅拌边将含氢氧化钠的水溶液逐渐加入到上述反应体系中, 以中和反应体系。

作为上述工艺的结果, 得到分子量 Mw 为 1,400,000 的聚苯乙烯磺酸酯苏打。将所得聚电解质水溶液称为实施例 9 样品水溶液。

实施例 10

进行类似于实施例 1 的工艺, 不同的是用高抗冲击聚苯乙烯 (h) 代替高抗冲击聚苯乙烯 (g), 以得到分子量 Mw 为 900, 000 的聚苯乙烯磺酸酯苏打。将所得聚电解质水溶液称为实施例 10 样品水溶液。

实施例 11

在氮气气氛中, 将把 0.02g AIBn 加入到 50g 环己烷中的溶液温度保持在 70 °C。然后在 30 分钟内, 把在温度处于相同状态的溶解在环己烷中的 2.4g 高抗冲击聚苯乙烯 (g) 和 0.92g 磷酸三乙酯的溶液和 3.5g 发烟硫酸同时滴加。将溶液温度保持在 70 ± 2 °C 并进行反应 1 小时。

边搅拌边把含氢氧化钠水溶液逐渐滴加到反应体系中，以便使体系中中和。加热溶液以使用蒸馏方法除去反应体系中的环己烷。

作为上述工艺的结果，得到分子量 M_w 为 1,800,000 的聚苯乙烯磺酸酯苏打。将所得聚电解质水溶液称为实施例 11 样品水溶液。

实施例 12

使把 2.44g 磷酸三乙酯加入到 70g 1,2-二氯乙烷溶液的温度保持在 55℃ 至 60℃。然后，在 60 分钟内同时将在 63g 1,2-二氯乙烷中溶解的 6.93g 高抗冲聚苯乙烯 (i) 溶液及 8.4g 60% 发烟硫酸滴加到上述溶液中，接着熟化溶液 30 分钟。

边搅拌边逐渐把含氢氧化钠水溶液加到反应体系中，以便中和溶液。在室温加热已中和的混合物，以使用蒸馏方法从上述反应体系中除去 1,2-二氯乙烷。

然后，加热上述剩余溶液到 60℃，在氮气气氛下加入 30wt% 过氧化物溶液，再熟化该溶液 2 小时。

作为上述工艺结果，得到分子量 M_w 为 2,500,000 的聚苯乙烯磺酸酯苏打。将所得聚电解质水溶液称为实施例 12 样品水溶液。

实施例 13

把 0.3g 2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)加到在 20g 四氯乙烷中加有 5g 高抗冲聚苯乙烯 (h) 溶液中。然后在溶液被加热到 60℃ 情况下，在氮气流中搅拌该溶液 1 小时。

上述溶液加入到 45g 氯甲基醚中，然后逐渐加入 15g 氯化铝。在保持上述温度状态时，搅拌溶液 3 小时。在反应以后，在减压下蒸馏未参加反应的氯甲基醚，然后加入与被引入到聚苯乙烯树脂内氯甲基基团具有相同摩尔的氨水。

作为上述工艺的结果，制得分子量 M_w 为 2,100,000 聚氯甲基苯乙烯氨盐。将所得聚电解质水溶液称为实施例 13 样品水溶液。

比较例 3

进行类似于实施例 9 的工艺，不同的是使用聚苯乙烯 (e) 代替高抗冲聚苯乙烯 (g)，以得到分子量 M_w 为 450,000 的聚苯乙烯磺酸酯苏

打。将所得聚电解质水溶液称为比较例 3 样品水溶液。

比较例 4

进行类似于实施例 9 的工艺，不同的是用苯乙烯-丁二烯共聚物 (f) 代替高抗冲聚苯乙烯 (g)，以进行磺化反应。然后加入过硫酸铵。

但在加入过硫酸铵时，在反应体系中产生凝胶物质。因此，没有得到聚电解质水溶液。

比较例 5

在将把 0.92g 磷酸三乙酯加入到 50g 环己烷的溶液温度保持在 70 °C 时的状态下，加入 0.17g 60% 发烟硫酸。然后在 30 分钟内，保持它们的温度相同的状态下，同时将溶解在 120g 环己烷中的 2.4g 高抗冲聚苯乙烯 (g) 中的溶液和 3.3g 发烟硫酸滴加到上述溶液中。在溶液温度保持在 70 ± 2 °C 状态下进行反应 1 小时。

边搅拌边逐渐将含氢氧化钠水溶液到上述反应体系中，以便中和反应体系。加热溶液，以使用蒸馏法除去反应体系中的环己烷。

作为上述工艺的结果，制得分子量 Mw 为 420,000 的聚苯乙烯磺酸酯苏打。将所得聚电解质水溶液称为比较例 5 样品水溶液。

比较例 6

在将把 2.44g 磷酸三乙酯加入到 70g 1,2-二氯乙烷的溶液温度保持在 55 °C 至 60 °C 状态下，60 分钟内，同时滴加在 63g 1,2-二氯乙烷中溶解了 6.93g 高抗冲聚苯乙烯 (i) 的溶液和 9.33g 60% 发烟硫酸。熟化溶液 30 分钟。

然后边搅拌边逐渐滴加含氢氧化钠的水溶液加入到上述反应体系中，以中和反应体系。加热溶液，以使用蒸馏法除去反应体系中的 1, 2-二氯乙烷。

作为上述工艺的结果，制得分子量 Mw 为 440,000 聚苯乙烯磺酸苏打。将所得聚电解质水溶液称为比较例 6 样品水溶液。

比较例 7

进行类似于实施例 13 的工艺，不同的是用聚苯乙烯 (e) 代替高抗冲聚苯乙烯 (h)，以得到分子量 Mw 为 390,000 的氯化甲基苯乙烯氨盐。

将所得聚电解质水溶液称为比较例 7 样品水溶液。

特性的评价

变化加工聚苯乙烯树脂，因而导致比较例 3 至 7 的聚电解质具有 500,000 或更小的分子量 M_w 。另一方面，实施例 9 至 13 的聚电解质具有 900,000 或更大的分子量 M_w 。

将分别评价结果。即使加入聚合引发剂，但用不具有共轭二烯烃单元的聚苯乙烯 (c) 的比较例 3 和 7 导致不能得到较大分子量的聚电解质。由于不进行交联反应和/或聚合反应，所以用包含共轭二烯烃单元的高抗冲聚苯乙烯 (g) 和 (i) 的比较例 5 和 6 导致不能得到大分子量的聚电解质。当进行交联反应时，用含极大数量共轭二烯烃单元的共聚物 (f) 的比较例 4 导致凝胶作用发生。因此，不能得到水可溶聚电解质。

另一方面，分别用以适当数量包含共轭二烯烃单元，并经历交联和/或聚合反应的高抗冲聚苯乙烯 (g) 至 (i) 的实施例 9 至 13 导致得到大分子量聚电解质。从实施例 9、10 和 12 中的比较结果能够了解到在所用聚苯乙烯树脂中使用适当数量的共轭二烯烃单元使得废料能用作聚苯乙烯树脂。另外，从实施例 9、11 和 12 之间的结果比较可以了解到可以在已引入离子基之后加入交联剂，可以同时加入交联剂和磺化剂及可以在已中和离子基之后加入交联剂。作为实施例 10 和 13 之间的结果比较，要引入到聚苯乙烯树脂中的离子基或者可以是磺酸苏打或者可以是氯甲基化铵盐。

结果，发现这样一个事实，即具有把离子基引入到包含适当数量共轭二烯烃单元的聚苯乙烯树脂中的步骤及具有交联和/或聚合树脂中共轭二烯烃单元的步骤的方法能使人们得到大分子量的水溶性聚电解质。

另外，评价所得样品水溶液用作处理废水絮凝剂的特性。

首先评价由已引入磺酸苏打作为离子基的聚电解质构成的一类样品水溶液。

特别地，制备把 50ppm 硫酸铝加到来自电子配件厂的废水 (PH=6.0 及悬浮物质浓度 (SS)=500ppm) 中的溶液，作为评价絮凝作用的悬浮液。然后，把 100ml 悬浮溶液注入到有塞子的 200ml 量筒内，接着为评价絮凝作用使悬浮液中树脂成份浓度为 2.0ppm 的用量加入实施例 9 至 12 及

比较例 3,5 和 6 样品水溶液。之后，立即垂直旋转量筒 10 次，然后静置。测量絮凝作用以后悬浮颗粒的沉淀速率和滤液的混浊度。此外，对混合 1ppm 实施例 10 样品水溶液和 1ppm 商购絮凝剂 A（聚丙烯酰胺部分水解产物）的工艺及对单独使用 2ppm 商购絮凝剂 A 的工艺进行类似测量。结果示于表 2。

表 2

	沉淀速率(m/小时)	混浊度(ppm)
实施例 9	25	8
实施例 10	20	10
实施例 11	28	5
实施例 12	32	5
实施例 10+A	22	7
A	20	17
比较例 3	15	14
比较例 5	17	16
比较例 6	17	13

从表 2 中可以了解到各实施例样品水溶液具有作为聚合物絮凝剂的基本特性，在这方面优于比较例 6 样品水溶液和商购絮凝剂。另外，发现另一事实，即如果一起使用实施例样品水溶液和商购絮凝剂的话，能够达到满意的效果。

评价由已引入作为离子基的氯甲基化铵盐的聚电解质构成的样品水溶液。

特别地，制备从污水处理厂处理的混合污水（pH=6.8 和悬浮材料浓度（SS）=1.1wt%）作为用于评价絮凝效果的悬浮溶液。在悬浮液在罐试验器中被搅拌的状态下，以树脂成份对每一悬浮物质浓度（SS）为 0.5wt% 的数量加入实施例 13 和比较例 7 样品水溶液。然后使溶液静置，测量絮凝作用后的悬浮颗粒的沉淀速率和滤液的混浊度。另外，类似评价混合使用实施例 13 样品水溶液和商购絮凝剂 B（季铵化 N，N-二甲胺甲基丙烯酸

酯甲基氯化物)的工艺及单独使用上述商购絮凝剂 B 的工艺。结果示于表 3。

表 3

	沉淀速率(m/小时)	混浊度(ppm)
实施例 13	35	20
实施例 13+B	38	25
B	34	40
比较例 7	5	82

从表 3 中可以了解到实施例 13 样品水溶液具有作为聚合物絮凝剂的基本特性, 在这方面优于比较例 7 样品水溶液和商购絮凝剂。发现另一事实, 即同时使用实施例 13 样品水溶液和商购絮凝剂就得到令人满意的效果。

结果, 发现一个事实, 即以合适数量把离子基引入具有共轭二烯烃单元的聚苯乙烯及使树脂中的共轭二烯烃单元交联和/或聚合的聚电解质作为处理废水用絮凝剂具有显著优良特性。

借助于固-液分离法进行磺化反应

将结合图 1 描述说明由固-液分离法磺化芳族聚合物的工艺流程。

由泵 2 连续从溶剂罐供给溶剂使芳族聚合物磺化, 然后把芳族聚合物加入并溶解在溶剂中(见图 1 中(a)部)。可以代替这一步, 加入已溶解在溶剂中的芳族聚合物。

此时, 可以加热溶液或者可以省去加热步骤。为了改进加工性能, 优选进行加热。

使芳族聚合物溶解在芳族聚合物中所需时间周期稍微受溶液温度和浓度, 芳族聚合物的分子量和类型的影响。然而, 时间周期一般为 10 分钟至 2 小时。

当使用含氯类溶剂时, 芳族聚合物溶液浓度为 1wt% 至 30wt%, 优选 5wt% 至 20wt%。当使用非含氯类溶剂时, 该浓度为 0.5wt% 至 20wt%, 优选 1wt% 至 15wt%。

如果需要, 加入路易斯碱(见图 1(b)部分)。

优选当进行磺化反应时，加入路易斯碱以防止交联反应。路易斯碱可以与上述芳族聚合物同时溶解于溶剂中。当同时加入路易斯碱的时候，能提高工作效率。

然后，把磺化剂加入芳族聚合物中到所意识到的所需磺化比率（见图 1（c）部分）。

规定溶液温度为 0℃ 至 100℃，尽管它随溶剂类型不同而变化。优选温度为 20℃ 至 80℃。

优选由滴加法注入磺化剂，以控制反应。

在已加入磺化剂以后，随着反应进行使反应物以浆料形式沉淀。

反应进行的时间周期为 10 分钟至 2 小时，尽管它随温度不同而变化，由固-液分离器 3 将沉淀浆料（反应物固体物料）从溶剂中分离出来。

在完成反应以后，优选冷却反应溶液以加强浆料的沉淀。

可在大气中或在惰性气体（如氮气）中进行上述反应。优选在惰性气体中进行反应以防止芳族聚合物的氧化反应。

或者在反应罐内或者在管线混合器中可以进行原料的混合操作。

由泵 4 等使所分离的溶剂返回溶剂罐 1 中，以便使其返回到原有管线中。

如果需要，由溶剂补充罐 5 补充回收溶剂的损失数量。

尽管部分未反应路易斯碱和磺化剂与回收溶剂混合，但因为认识到稳定状态归因于连续操作，所以使上述原料加入量恒定不变。

如下加工所分离的浆料：

（1）按原样加热干燥和/或用干燥器 6 在真空中干燥，以使其形成固态磺化芳族物料。

（2）在溶解罐 7 内使浆料溶解于水中，以使其形成已引入磺酸的芳族聚合物水溶液。

（3）在溶解罐 8 内用碱水溶液中和浆料，以便形成已引入磺酸盐的芳族聚合物溶液。

用来使溶剂和浆料互相分离的固-液分离器 3 可以是沉积分离器、过滤装置（以板、筒、圆盘或皮带形状）、压缩机（压滤压缩型、管压缩型、

螺杆压缩型、皮带压缩型、塔式压缩型或圆盘压缩型)、离心分离器(沉降型、螺杆排出型或挤出板型)、浮子式分离器或旋风分离器。

图 2 和 3 表示固-液分离器的特殊结构。

图 2 所示装置具有两个连有用于过滤浆料的筛子 M 的溶解罐 11 和 12。溶解罐 11 和 12 分别装有搅拌器 13 和 14，供应反应溶液到罐内的反应物供应管线，供应水溶液(例如水和碱溶液)的供水管线，回收罐中溶剂的回收管线和溶液回收管线。

由阀 15 和 16 开关反应物溶液供应管线，由阀 17 和 18 开关供水管线，由阀 19 和 20 开关返回管线，及由阀 21 和 22 开关溶液回收管线。

该装置罐之一，例如溶解罐 12 装备有用于供应反应溶液的阀 16 以便将反应溶液供应到罐内。另外，由筛子 M 捕集反应的固体物料。此外，当打开阀 20 时，就使溶剂返回到返回管线中。

在另一溶解罐 11 中，用于供应反应物溶液的管线和用于返回溶剂的管线，即关闭阀 15 和 19 及打开阀 17，以便引入用于溶解由筛子 M 捕集的反应物固体物料的水或碱溶液。因而，制备芳族磺酸和芳族磺酸盐的水溶液。当开启阀 21 时，从溶液回收管线中回收水溶液。

在溶解罐 11 和 12 中交替重复上述操作。

另一方面，图 3 所示装置装备有三角棱锥形筛子 S 并具有在溶解罐 31 的上部配备反应溶液供应管 32。另外，安装溶剂回收管 33，以便在溶解罐 31 底部的上方稍微喷出。安装三角棱锥形筛子 S 覆盖溶剂回收管线 33。

在上述装置中，从配备在如上所述上部的反应溶液供应管 32 中供应反应溶液。此时，用筛子 S 捕集反应物固体物料，然后，靠重力逐渐滴到罐的下部。把滴下来的反应物固体物料溶解在水和碱溶液中，以便制造已引入磺酸或磺酸盐的芳族聚合物的水溶液。

使溶剂穿过三角棱锥形筛子 S，然后从装在罐下部的溶剂回收管 33 返回到反应管线中。

作为上述方法和装置的结果，由于不让溶剂与水，碱化合物及其水溶液接触，所以能够在溶剂不含水的状态下回收用于磺化反应的溶剂。因此，可以照原样再次在磺化反应中使用回收的溶剂。结果，能提高工作效率，

有效地利用资源及降低成本。

卤素型阻燃剂的分离

在这种情况下时，使用用作电视机后盖并被切碎机切碎的高抗冲聚苯乙烯（含 10wt% 的十溴二苯醚 DBDPO）作为含卤类阻燃剂塑料材料。

在 60 分钟内，同时将溶解在 63g 1, 2-二氯乙烷中的 6.93g 切碎废料和 9.33g 60% 发烟硫酸的溶液滴加到 2.44g 磷酸三乙酯加到 70g 1,2-二氯乙烷的溶液中。在滴加过程中，控制反应体系温度到 20 °C 至 25 °C。

随着磺化反应的进行，产生浆料反应物。在滴加工工艺完成以后，熟化 30 分钟。然后加入 5wt% 氢氧化钠溶液，以中和反应体系。此时，浆料反应物溶解在氢氧化钠溶液中。

在中和反应完成以后，把溶液分成有机层（下层）和水层（上层）。然后使处于下层的有机溶剂层通过反应器的底部而除去。

加热留在反应器的水层以除去剩余溶剂。结果得到允许各种用途的水可溶聚电解质。

注意到水层不含阻燃剂十溴二苯醚（在萃取溶剂之后，由水层部分的气相色谱分析进一步证实）。

蒸馏从反应器中除去的有机溶剂层，以回收有机溶剂。回收作为残余物的阻燃剂十溴二苯醚。

共轭二烯烃单元的引入

首先制备下列树脂：

(j) 由 Aldrich 制造的分子量 Mw 为 280,000，不含共轭二烯烃单元的聚苯乙烯；

(k) 由 Polyscience 制造具有苯乙烯：丁二烯 = 85：15（摩尔%）的苯乙烯-丁二烯共聚物；

(l) 含丁二烯 1 摩尔% VHS 磁带盒废料的高抗冲聚苯乙烯；

(m) 含丁二烯 5 摩尔% 电视机外壳废料的高抗冲聚苯乙烯；及

(n) 由 Scientificpolymer 制造的并具有苯乙烯：丁二烯 = 40:60（摩尔）% 组成的苯乙烯-丁二烯共聚物。

用切碎机切碎得到树脂 (l) 和 (m)。

实施例 14

使 6g 苯乙烯-丁二烯共聚物 (g) 溶解在 54g 1, 2-二氯乙烷中, 然后, 保持溶液温度在 50 °C。在 30 分钟内滴加 7.7g 60%发烟硫酸, 保持温度在上述程度以完成磺化反应。

尽管随反应的进行在反应溶液中产生浆料反应物, 但不允许凝胶物质粘附于反应容器壁表面。

逐渐把氢氧化钠溶液加入到反应体系中以中和溶液。然后加热溶液, 用蒸馏法除去反应体系中的 1, 2-二氯乙烷。最后用氢氧化钠将残余物水溶液的 pH 值调到 8。以使其中的树脂浓度为 0.1wt%的方式调整由此得到的聚电解质溶液。将所制备的溶液称为实施例 14 样品水溶液。

实施例 15

保持把 0.1g 磷酸三乙酯加到 70g 环己烷溶液的温度在 50 °C, 然后加入 0.14g 硫酸酐。在 60 分钟内, 溶液温度保持在 50 °C 状态下, 同时将在 66.5g 环己烷中溶解 6g 苯乙烯-丁二烯共聚物 (k) 的溶液和 2.7g 硫酸酐滴加到上述溶液中。保持溶液温度在 50 ± 2 °C 下, 然后进行磺化反应 1 小时。

随着反应进行, 也在反应溶液中产生浆料产物, 直到反应完成为止不允许凝胶物质粘附到反应容器壁表面上。

然后, 类似于实施例 14, 进行中和反应。加热溶液以使用蒸馏法除去反应体系中的环己烷。最后用氢氧化钠将残余物水溶液 pH 值调到 8。

以使其中的树脂浓度为 0.1wt%的方式调整由此得到的聚电解质溶液。将所制备的溶液称为实施例 15 样品水溶液。

实施例 16

保持把 1.2g 磷酸三乙酯加入到 70g 环己烷的溶液的温度在 20 °C 至 25 °C。然后在 60 分钟内, 溶液温度保持在 20 °C 至 25 °C 状态下, 同时将在 1, 2-二氯乙烷中溶解 6.93g 高抗冲聚苯乙烯 (l) 的溶液和 9.33g 60%发烟硫酸滴加到上述溶液中。结果。进行磺化反应。

随着反应进行, 也在反应溶液中产生浆料产物, 直到反应完成为止, 不允许凝胶物质粘附在反应容器的壁表面上。

然后, 类似于实施例 14 进行中和反应。并将溶液加热以使用蒸馏方法

除去反应体系中的 1, 2-二氯乙烷。最后, 用氢氧化钠将残余物水溶液的 pH 值调到 8。

以使其中的树脂浓度为 0.1wt% 的方式调整由此得到的聚电解质溶液。将所制备的溶液称为实施例 16 样品水溶液。

实施例 17

进行类似于实施例 15 的工艺, 不同的是使用高抗冲聚苯乙烯 (m) 以便进行磺化反应。

随着反应进行, 也在反应溶液中产生浆料产物, 直到反应完成为止, 不允许凝胶物质粘附到反应容器壁表面上。

然后类似于实施例 14, 进行中和反应, 加热溶液以使用蒸馏法除去反应体系中的环己烷。最后用氢氧化钠将残余物水溶液的 PH 值调至 8。

以使树脂浓度为 0.1wt% 的方式调整由此得到的聚电解质溶液。将所制备的溶液称为实施例 16 样品水溶液。

比较例 8

进行类似实施例 14 的工艺, 不同的是使用聚苯乙烯 (j) 作为树脂以进行磺化反应。

在这种情况下, 在滴加工工艺开始后 10 分钟, 在反应溶液中产生块状凝胶物质。当完成滴加操作时, 凝胶物质粘附到反应容器壁表面上, 这是人们所不希望的。即使在类似于实施例 14 加入碱溶液以后, 凝胶物质也不能被溶解。

比较例 9

进行类似于实施例 15 的工艺, 不同的是使用聚苯乙烯 (j) 作为树脂以进行磺化反应。

随着反应进行, 也在反应溶液中产生浆料产物, 直到反应完成为止不允许凝胶粘附到反应容器的壁表面。

然后, 类似于实施例 14 进行中和反应, 加热溶液以使用蒸馏法除去反应体系中的环己烷。

然而, 在残余物水溶液中产生白色不可溶物质 (不充分磺化的聚苯乙烯)。用过滤器除去该不溶物质, 然后用氢氧化钠将滤液最后 pH 值调到 8。

以使树脂浓度为 0.1wt% 的方式调整由此得到的聚电解质溶液。将所制备的溶液称为比较例 9 样品水溶液。

比较例 10

进行类似于实施例 16 的工艺,不同的是使用聚苯乙烯(n)作为树脂以便进行磺化反应。

在这种情况下时,随着磺化反应的进行,在反应溶液中产生块状凝胶物质。当完成滴加操作时,凝胶物质粘附到反应容器的壁表面上,这是人们所不希望的。即使在类似于实施例 14 滴加碱液以后,也不能充分溶解凝胶物质。

特性评价

如上所述,磺化各种树脂。结果,对于每一个以适当数量包含共轭二烯烃单元的聚苯乙烯树脂(k),(l)和(m)的实施例 14 至 17 的情况不产生凝胶物质,并因此稳定进行磺化反应。在使用不含共轭二烯烃的聚苯乙烯树脂(j)的比较例 8 和 9 中,及在使用以过高比例包含共轭二烯烃单元的聚苯乙烯树脂(n)的比较例 10 中,在磺化反应工艺期间产生凝胶物质,或者不希望的不可溶树脂留在水中。

结果,当磺化相对于所有单体单元包含 0.1 摩尔%至 20 摩尔%共轭二烯烃单元的聚苯乙烯树脂时,就能得到具有足够水可溶性并且不产生凝胶的聚电解质。

检验作为包含足以加工成水可溶聚合物的树脂的实施例 14 至 16 样品水溶液及包含将少部分树脂加工成水可溶聚合物的比较例 9 样品水溶液的絮凝剂的效果。

特别地,制备以硫酸铵相对于纯水为 0.1wt% 的方式把硫酸铝加到 5.0wt% 高岭土溶液中的溶液作为评价絮凝作用的悬浮液。然后把 100ml 悬浮液加入到带塞子的 200ml 量筒内,再以树脂成份为 20ppm 的数量把实施例 14 至 17 及比较例 9 的样品水溶液加入到量筒内。在此之后,立即垂直旋转量筒 10 次,然后使其静置。测量絮凝作用后悬浮颗粒的沉淀速率和滤液的混浊度。结果示于表 4。

表 4

	沉淀速率(cm/分)	混浊度(ppm)
实施例 14	17	22
实施例 15	15	21
实施例 16	15	24
实施例 17	18	23
比较例 9	12	30

从表 4 中可以了解到, 实施例 14 至 17 样品水溶液具有作为聚合物絮凝剂的基本特性。另一方面, 比较例 9 样品水溶液导致慢的沉淀速率并在防止滤液混浊度降低方面效果不够。比较例 9 样品水溶液絮凝效果不令人满意的原因是不均匀引入比较例 9 样品水溶液的磺化反应(以高比率磺化树脂并且已磺化的树脂不适当地共存在)导致具有对总加入量来说有效起絮凝剂的作用的组成部分太小。

无机颜料的加入

在此实验中, 将进一步证实从当引入离子基时使炭黑作为无机颜料存在可得到的效果。

首先制备下列树脂:

(o) 包含 2 摩尔%丁二烯, 不含炭黑并具有分子量 Mw 为 220, 000 的高抗冲聚苯乙烯;

(p) 含 1 摩尔%丁二烯和 1 摩尔%炭黑并具有分子量 Mw 为 180, 000 的 VHS 磁带盒废料的高抗冲聚苯乙烯;

(q) 对合金总量在高抗冲聚苯乙烯中含 2 摩尔%丁二烯和 2 摩尔%炭黑并具有分子量 Mw 为 200, 000 的用于 CD-ROM 驱动器外壳废料的高抗冲聚苯乙烯-聚苯醚的合金; 及

(r) 含 4 摩尔%丁二烯和 1 摩尔%炭黑并具有分子量为 230, 000 的电视机外壳废料高抗冲聚苯乙烯。

用切碎机切碎材料得到树脂 (p) 至 (r)。

作为炭黑, 制备用于着色物品的标准物料(具有平均粒径 $9 \mu\text{m}$ 至 14

μm 的 HCC 型炭黑)。

实施例 18

保持把 0.6g 磷酸三乙酯和 0.5g 炭黑加到 70g 1,2-二氯乙烷中溶液的温度在 20℃ 至 25℃，然后加入 0.27g 硫酸酐。在 60 分钟内，溶液温度保持在 20℃ 至 25℃ 状态下同时将在 63g 1, 2-二氯乙烷中溶解了的 7.0g 高抗冲聚苯乙烯 (O) 的溶液和 4.3g 硫酸酐滴加到上述溶液中。然后进行磺化反应 1 小时。

边搅拌边逐渐把氢氧化钠溶液加到上述反应体系中以便中和溶液。将由此制得的聚电解质溶液称为实施例 18 样品水溶液。

实施例 19

保持把 0.6g 磷酸三乙酯加到 70g 1,2-二氯乙烷中溶液的温度在 20℃ 至 25℃，然后加入 0.27g 硫酸酐。在 60 分钟内，溶液温度保持在 20℃ 至 25℃ 状态下，同时将在 63g 1,2-二氯乙烷中溶解 7.0g 高抗冲聚苯乙烯 (p) 的溶液和 4.3g 硫酸酐滴加到上述溶液中。进行磺化反应 1 小时。

边搅拌边逐渐把氢氧化钠溶液加到上述反应体系中以便中和溶液。将由此制得的聚电解质称为实施例 19 样品水溶液。

实施例 20

进行类似于实施例 6 的工艺，不同的是将高抗冲聚苯乙烯-聚苯醚合金 (q) 用作树脂以便进行磺化反应。然后中和该溶液。将由此制得的聚电解质溶液称为实施例 20 样品水溶液。

实施例 21

把 5g 高抗冲聚苯乙烯 (r) 溶解在 20g 四氯乙烷中，然后加入 45g 氯乙醚。然后逐渐加入 15g 氯化铝并在 60℃ 时搅拌 3 小时。在反应完成后，在低压下蒸馏剩余氯甲醚，然后加入具有与引入氯甲基基团相同摩尔数氨水。结果把氯甲基化胺盐引入树脂 (r) 内。将由此制得的聚电解质溶液称为实施例 21 样品水溶液。

实施例 22

作为代替先于进行磺化反应之前加入炭黑，在磺化工艺和中和工艺以后加入 0.5g 炭黑。进行类似于实施例 18 的工艺，不同的是进行上述工艺

以便得到聚电解质。将由此制得的聚电解质溶液称为实施例 22 样品水溶液。

比较例 11

进行类似于实施例 19 的工艺，不同的是使用高抗冲聚苯乙烯 (O) 作为树脂，以便进行磺化反应。然后中和溶液。将由此制得的聚电解质溶液称为比较例 11 样品水溶液。

比较例 12

进行类似于实施例 21 的工艺，不同的是使用高抗冲聚苯乙烯 (O) 作为树脂以便进行氯甲基化反应。然后中和溶液。将由此制得的聚电解质溶液称为比较例 12 样品水溶液。

特性的评价

评价实施例 18 至 22 和比较例 11 和 12 样品水溶液中的每一个的长期稳定性。

特别地，把样品水溶液倒入由透明玻璃制成的样品瓶和由光屏蔽玻璃制成的样品瓶中，然后在室温下放置 3 个月。每隔一个月，观察每一个样品水溶液的状态。由透明玻璃制成的样品瓶的保存结果示于表 5，而由光屏蔽玻璃制成的样品瓶的保存结果示于表 6。

表 5

	一个月以后	二个月以后	三个月以后
实施例 18	没变化	没变化	没变化
实施例 19	没变化	没变化	没变化
实施例 20	没变化	没变化	没变化
实施例 21	没变化	没变化	没变化
实施例 22	炭黑沉淀	炭黑沉淀	炭黑沉淀
比较例 11	凝胶物质	凝胶物质	凝胶物质
比较例 12	凝胶物质	凝胶物质	凝胶物质

表 6

	一个月以后	二个月以后	三个月以后
实施例 18	没变化	没变化	没变化
实施例 19	没变化	没变化	没变化
实施例 20	没变化	没变化	没变化
实施例 21	没变化	没变化	没变化
实施例 22	炭黑沉淀	炭黑沉淀	炭黑沉淀
比较例 11	没变化	没变化	部分生成凝胶物质
比较例 12	没变化	没变化	部分生成凝胶物质

从表 5 和表 6 中可以了解到，在各自不含有炭黑的比较例 11 和 12 样品水溶液中含有遭遇生成的凝胶物质。另一方面，各自包含炭黑的实施例 18 至 22 样品水溶液在保存期间不生成凝胶物质。因此它们具有优良的长期稳定性。

从实施例 18 至 21 的结果可以了解到，由给树脂（例如预先包含炭黑的树脂（p）至（r））引入离子基的方法，或者由在离子基引入时给反应体系加入炭黑的方法就能获得长期稳定性。如果把炭黑加到已引入离子基的聚电解质溶液中的话，就可避免样品水溶液中的树脂成份随着时间而降低。因为炭黑不能均匀分散并且炭黑在这种情况下时沉淀，所以优选让炭黑在引入离子基时就存在，在实施例 18 至 21 的每一个实施例中都是这样实施的。

结果，在无机颜料存在于反应体系状态时离子基的引入就能改进长期稳定性。

加入稳定剂

为了制备聚电解质，制备下列原料。

<稳定剂>

- (1) 双[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸三甘醇酯]。
- (2) 硫代二丙酸二月桂基酯。
- (3) 3, 9-双[1, 1-二甲基-2-[β-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)]

丙酰氧基]乙基]2, 4, 8, 10-四氧杂螺[5, 5]十一碳烷。

(4) 亚磷酸三(2, 4-二叔丁基苯基酯)

(5) 癸二酸双-[2, 2, 6, 6-四甲基-4-氮杂环己基]酯

(6) 聚集体山梨酸苏打 (erysorbic acid soda)

<用于聚合物原料>

(A) 聚苯乙烯: 反应物

· 分子量 Mw: 290, 000

· 稳定剂: 不加

(B) 高抗冲聚苯乙烯: 用作 VHS 磁带外壳的废料

· 分子量 Mw: 190,000

· 稳定剂 (1) + (2): 0.05wt%+0.05wt% (相对于树脂重量)

(C) 聚苯乙烯-聚苯醚合金: 用于 CD-ROM 驱动器外壳的物料

· 聚苯乙烯 (分子量 Mw: 200,000)/聚苯醚=1/1 (重量比)

· 抗氧化材料 (3) + (4) + (5) = 0.1wt%+0.5wt%+1wt% (相对于树脂重量)

用切碎机切碎原料得到物料 (B) 和 (C)。

<水溶性聚苯乙烯聚电解质>

<D>聚(乙烯基苄基三甲基氯化铵)溶液: 反应物

· 分子量 Mw: 100,000

· 稳定剂: 不加

注意用 GPC 分析法测量每一个聚合物的分子量。

实施例 23

把 0.02g 稳定剂 (1) 加入到加有 0.6g 磷酸三乙酯的 70g 1, 2-二氯乙烷的溶液中去。然后在保持溶液温度在 20℃ 至 25℃ 状态下, 加入 0.27g 硫酸酐。在 60 分钟内, 保持它们的温度相同的状态下同时滴加在 63g 1, 2-二氯乙烷中溶解 7.0g 聚合物 (A) 的溶液和 4.3g 硫酸酐。在反应进行 1 小时以后, 边搅拌边逐渐把氢氧化钠溶液加到反应体系中以便进行中和反应。作为上述工艺的结果, 就得到分子量 Mw 为 710, 000 的聚苯乙烯磺酸酯苏打溶液 (实施例 23 聚电解质组合物)。

实施例 24

在保持 0.92g 磷酸三乙酯加入到 50g 环己烷的溶液的温度在 50 °C 时，加入 0.17g 发烟硫酸（含 60wt% SO₃）。然后在 30 分钟内，保持它们的温度相同的状态下，同时滴加 2.4g 含稳定剂并是溶解在 120g 环己烷中的废料的聚合物材料（B）溶液和 3.3g 发烟硫酸。使温度保持在 50 ± 2 °C 下并使反应进行 1 小时。然后，边搅拌水溶液边渐渐加入含 2.1g 氢氧化钠的 21g 水溶液，以便进行中和反应。然后加热溶液以使用蒸馏法除去溶剂环己烷。作为上述工艺的结果，得到具有分子量 Mw 为 4, 500, 000 实施例 24 的聚电解质组合物。

实施例 25

进行类似于比较例 13 的工艺，不同的是使用聚合物物料（C）以便进行磺化反应。所得聚苯乙烯磺酸酯苏打（按实施例 25 的聚电解质组合物）的分子量 Mw 为 500, 000。

实施例 26

把稳定剂（6）加入到相对于 100 重量份聚电解质含 25wt% 水可溶聚苯乙烯聚电解质（D）（Mw: 100, 000）的水溶液中以便得到实施例 26 的聚电解质组合物。

比较例 13

进行类似于实施例 23 的工艺，不同的是省去稳定剂（1）以便制备比较例 13 的样品。在这种情况下时，得到分子量 Mw 为 500, 000 的聚苯乙烯磺酸酯苏打溶液（比较例 13 的聚电解质组合物）。

比较例 14

进行类似于实施例 26 的工艺，不同的是省去稳定剂（6）以便得到比较例 14 的聚电解质组合物。

检验效果

检验实施例 23 至 26 及比较例 13 和 14 的效果如下：

把实施例 13 至 26 及比较例 13 和 14 的样品分别倒入透明玻璃瓶中进行检验，为了测试每一个样品随时间的损失，在样品制造时，及 6 个月和 12 个月以后测量其外观和分子量。结果示在表 7。

表 7

样品	当制造时	6个月以后	12个月以后
实施例 23 分子量表观	710, 000 透明	700, 000 透明	700, 000 透明
实施例 24 分子量表观	450, 000 浅黄	430, 000 浅黄	430, 000 浅黄
实施例 25 分子量表观	500, 000 浅黄	490, 000 浅黄	480, 000 浅黄
实施例 26 分子量表观	100, 000 透明	98, 000 透明	98, 000 透明
比较例 13 分子量表观	500, 000 透明	360, 000 透明	280, 000 浅黄
比较例 14 分子量表观	100, 000 透明	78, 000 透明	61, 000 浅黄

从表 7 中可以了解到比较例 13 和 14 的聚电解质组合物随时间分子量降低，其表现也发生了变化。另一方面，实施例 23 至 26 的聚电解质组合物导致制造时的分子量基本上与甚至经过长时间以后的分子量相同。实施例 23 至 26 的每一个聚电解质组合物的表现也不随时间变化。

从上述结果可以了解到，本发明的聚电解质组合物由于稳定剂防止聚苯乙烯聚电解质的分解反应而能够防止分子量的降低。因为按本发明聚电解质中的稳定剂能改进聚苯乙烯聚电解质随时间的稳定性，甚至在放置长时间以后能保持外观不变。所以按本发明的聚电解质组合物能长时间保持聚苯乙烯聚电解质的高质量。

当示于表 7 的实施例 23 与比较例 13 进行比较时，实施例 23 中的制造时的分子量大于比较例 13 的。结果，当正如在实施例 23 中进行的那样，把离子基引入聚苯乙烯聚合物中的时候稳定剂的加入能防止制造时分子量的降低。即，可从实施例 23 中了解到，稳定剂能抑制起因于由于空气中的氧气、热、光或金属产生的自由基所造成使苯乙烯聚合物发生的自动氧化

反应。因而，制备根据本发明的聚电解质组合物的方法能防止聚苯乙烯聚电解质分子量的降低并能制造含高等级聚苯乙烯聚电解质的聚电解质组合物。

也可了解到按用废料的实施例 24 和 25 聚电解质组合物没有分子量降低和外观的改变。所以进一步证明常见废料能有效地用作按本发明的聚电解质组合物的原料。

加入脂族不饱和烃

(聚苯乙烯树脂的磺化)

制备下列作为聚苯乙烯树脂的物料:

(E) 具有分子量 Mw 为 220, 000 的反应物聚苯乙烯 (不加无机颜料);

(F) 从把可发泡苯乙烯溶于苈烯并用加热分离器蒸馏除去苈烯得到的聚苯乙烯 (包含 0.2wt% 苈烯) 的废聚苯乙烯, 分子量为 220, 000 (不包含加入的无机颜料); 及

(G) 用于 VHS 磁带外壳的废料的废高抗冲聚苯乙烯, 其分子量 Mw 为 200, 000 (含 1wt% 炭黑)。

注意用切碎机切碎原料得到聚苯乙烯树脂 (G)。

比较例 15

把 6.0g 聚苯乙烯 (E) 加入到加有 2.0g 磷酸三乙酯的 40g 1,2-二氯乙烷的溶液中, 然后使聚苯乙烯溶解。

然后在 30 分钟内, 将上述溶液温度保持在 30 °C 时的状态下, 滴加 7.7 g 60% 发烟硫酸。在滴加操作开始以后, 在约 10 分钟内反应体系内产生大量浆料。当滴加操作结束时, 由于在反应器底部的块状浆料使搅拌器 (磁搅拌器) 停止搅拌。

然后使溶液熟化 1 小时。所得浆料不能完全溶解在水或碱溶液中。

实施例 27

以用与在比较例 15 中使用的相同方法及用聚苯乙烯废料 (B) 进行磺化反应。在反应期间使沉淀的浆料均匀分散, 并因此搅拌器能够转动直到反应完成。

把所得浆料完全溶解在水和碱液中。所得聚电解质分子量 M_w 为 460,000。

比较例 16

在把 0.3g 磷酸三乙酯加到 30g 环己烷中的溶液的温度保持在 50℃ 状态时，加入 0.35g 硫酸酐。

在 60 分钟内，保持它们温度相同状态下，同时滴加在 50℃ 热状态下溶解在 64g 环己烷中的 6.0g 度高抗冲聚苯乙烯（G）溶液和 4.5g 硫酸酐。

也在这种情况下时，在滴加操作期间使浆料沉淀。当滴加操作完成时，由于在反应器底部的块状浆料而使搅拌器停止操作。

然后在上述状态下熟化溶液 1 小时。所得浆料不完全溶解在水和碱溶液中。

实施例 28

使用类似于比较例 16 中使用的方法，不同的是把 0.05g 环己烯加到溶有高抗冲聚苯乙烯废料（G）的环己烷溶液中以便进行磺化反应。

在反应期间，均匀分散所沉淀的浆料，因此搅拌器能转动直到反应完成。

将所得浆料完全溶解在水和碱液中。所得聚电解质的分子量 M_w 为 400,000。

实施例 29

将 6.0g 聚苯乙烯（A）加入其中加有磷酸三乙酯的 40g 1,2-二氯乙烷溶液中，然后使聚苯乙烯（A）溶解。

然后加入 0.03g 萜品烯（terpinene），在 30 分钟内，在保持溶液温度在 30℃ 状态下滴加 7.7g 60% 发烟硫酸。

尽管在滴加操作开始后约 10 分钟，反应体系内产生大量的浆料，但均匀分散浆料，因此不使搅拌器停止操作。

使所得浆料完全溶解在水和碱溶液中。所得聚电解质分子量（ M_w ）为 480,000。

实施例 30

使用类似于实施例 29 的方法，不同的是用 0.05g 甲基环己烷代替萜品

烯以便进行磺化反应。

也在这种情况下，产生溶解于水和碱溶液中的浆料，聚电解质分子量（Mw）为 450,000。

作为比较例 15 和实施例 27 的结果，使用预先包含脂族不饱和烃（苈烯）的聚苯乙烯树脂能使磺化反应以高浓度进行。

另外，加入脂族不饱和烃到比较例 15 的体系中，能以高浓度进行磺化反应，这能在实施例 29 和 30 中进行。

从比较例 16 和实施例 28 的结果中可以了解到，脂族不饱和烃加入到磺化反应体系中能使磺化反应以高浓度稳定进行。

尽管已经以最佳方式在一定特殊程度上叙述了本发明，但本发明最佳形式的公开内容可以在结构细节方面及其部分结合和安排方面进行改动，而并不违背如下面权利要求的本发明的精神和范围。

说明书附图

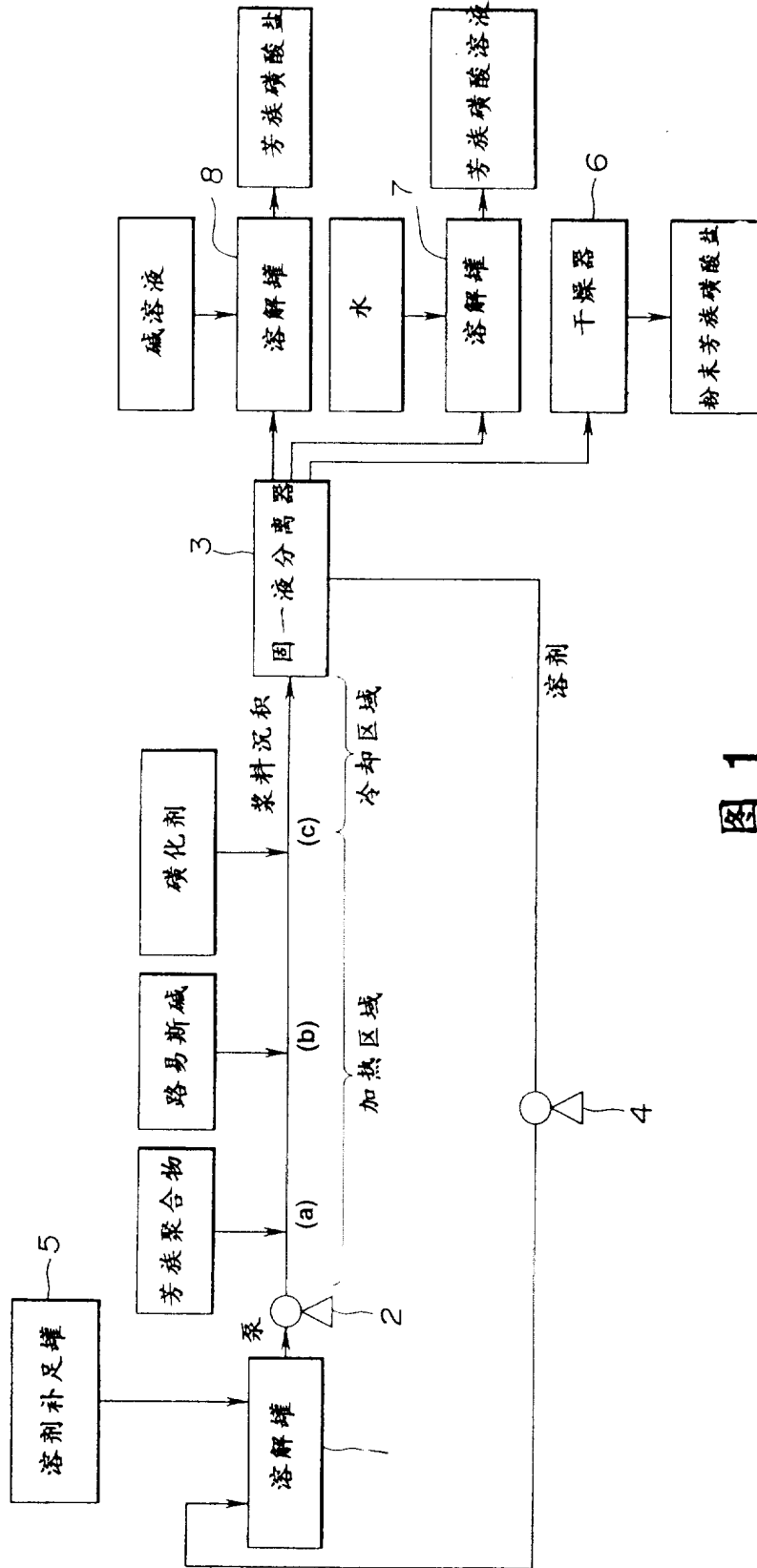


图 1

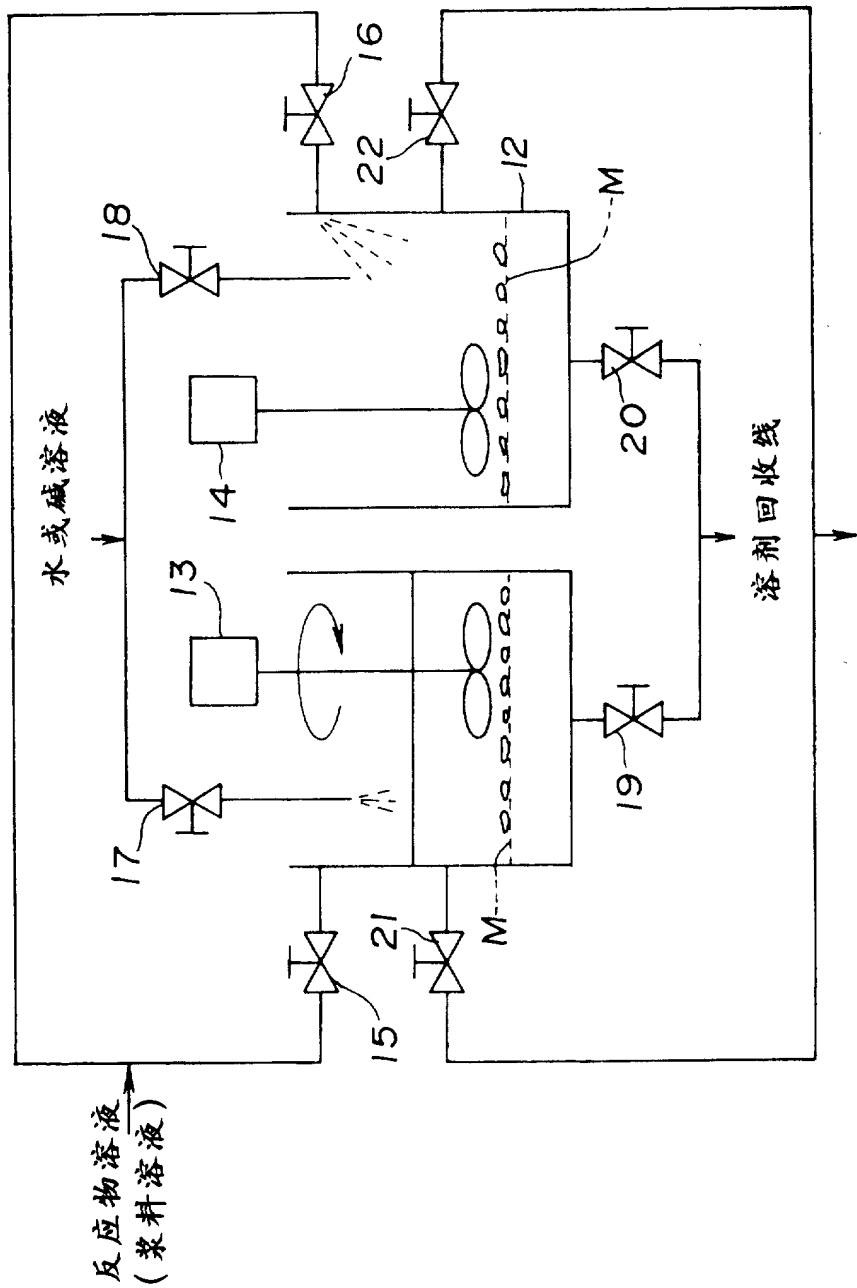


图 2

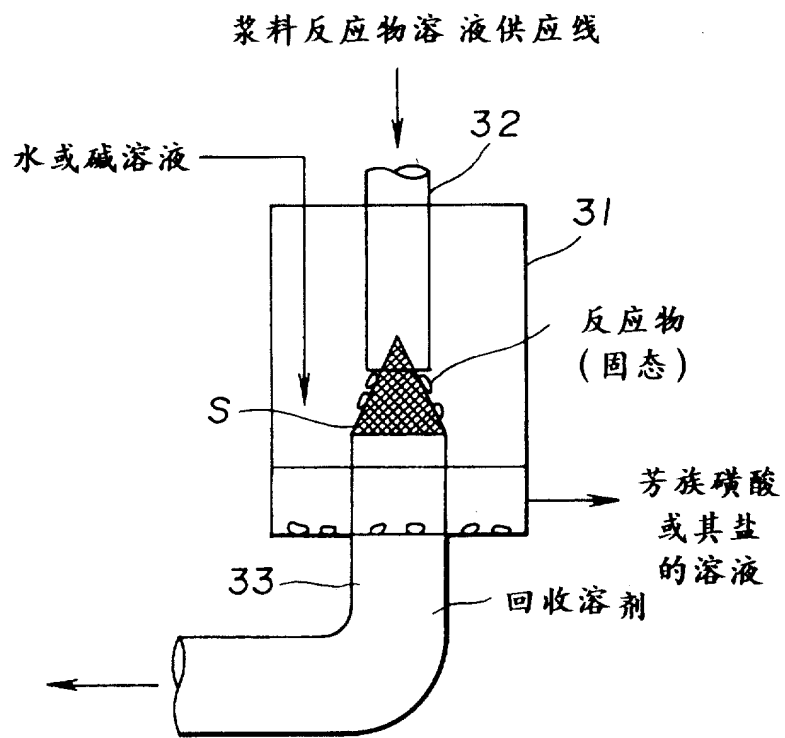


图 3