

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利说明书

C08G 65/48

C08L 71/12

C08F283/08

[21] ZL 专利号 90104248.X

[45]授权公告日 1997 年 4 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1034418C

[22]申请日 90.6.11 [24]颁证日 97.1.4

[21]申请号 90104248.X

[30]优先权

[32]89.6.13 [33]GB[31]8913542.0

[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 劳伦蒂斯·尼古拉斯·艾达·休伯特斯·
内利森

约翰尼斯·玛丽亚·齐德威尔德

[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

[56]参考文献

EP261574

US3375228

US4148843

审查员 郑树槐

权利要求书 4 页 说明书 19 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用环状酸酐对聚苯醚或相类似聚合物改性的方法

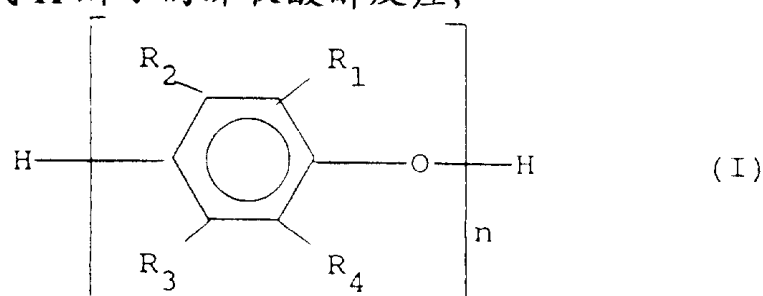
[57]摘要

制备改性聚苯醚或结构上相似的聚合物的方法，该方法是在一非亲核性碱存在下在中性的极性有机溶剂中一较好的是在乙烯基取代的芳烃单体溶剂中一将聚苯醚或结构上相似的聚合物与环状酸酐反应。

如此获得的改性聚苯醚用于制备改性的高温刚性的聚（乙烯基取代的芳烃）聚合物组合物。

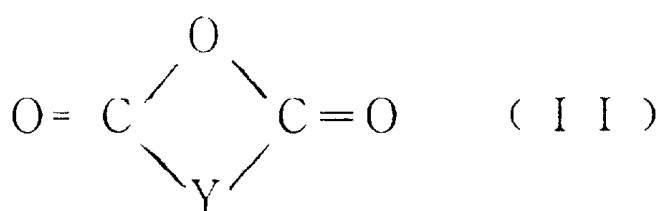
权 利 要 求 书

1. 制备改性的聚苯醚或结构上相似的聚合物的方法, 该方法是在一种非亲核性碱存在下在中性极性有机溶剂中将通式 I 的化合物与通式 II 所示的环状酸酐反应,

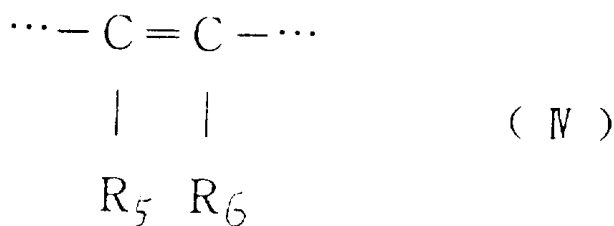
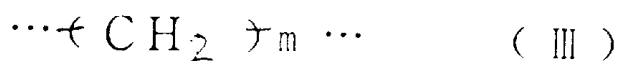


其中 R_1 和 R_4 各自可代表氢, 卤素, 苯基, 链烯基, 链二烯基, 芳氧基; 或其中 R_1 和 R_4 各自可以代表烷基或烷氧基, 后一种情况下各自含有 12 个或少些的碳原子, 并且各自随意性地取代有卤素, 氰基, 羟基, 苯基或氨基; 另一方面键连在聚醚链端苯酚基的苯环上的烷基或烷氧基可以取代有氨基, 二烷基氨基或二烷酰胺基, 其中的烷基各自含有 4 个或少些的碳原子; 其中 R_2 和 R_3 各自可以代表氢、卤素、苯基、链烯基、链二烯基、芳氧基; 或其中 R_2 和 R_3 各自可代表一级或二级烷基或同 R_1 、 R_4 所定义的烷氧基, 随意性取代有卤素, 氰基, 羟基, 苯基; 在一个重复单元中的 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以代表不同的或相同的基团; n 表示一整数, 其值至少为 50,

通式 II 为



其中 Y 是具有下面通式 III 或 IV 所示的二价基团:



其中 m 代表取值范围为 2 - 8 的整数；其中 R_5 和 R_6 可以独立地代表含 1 - 4 个碳原子的烷基，苯基，或芳烷基；或其中的 R_5 和 R_6 与碳 - 碳双键中的碳原子一起组成环烯基，环二烯基或芳基。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其特征是用乙烯基取代的芳烃单体作为中性有机溶剂。

3. 根据权利要求 2 的方法, 其特征是用苯乙烯作为溶剂。

4.根据权利要求1中的方法,其特征是R₁, R₂, R₃和R₄选自氢或随意取代的含有1-4个碳原子的烷基。

5. 根据权利要求 4 中的方法, 其特征是在聚醚链端苯酚基的苯环上的 R_1 和/或 R_4 代表二(烷基氨基)甲基。

6. 根据权利要求 4 或 5 的方法, 其特征是在主链中 R_1 和 R_4 都是甲基, 并且 R_2 和 R_3 都是氢。

7. 根据权利要求 1 的方法, 其特征是所述 n 值为 100 - 500。

8. 根据权利要求 2 或 3 的方法, 其特征是该方法还包括乙烯基

取代的芳族单体的聚合。

9.根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征是环状酸酐选自马来酸酐,琥珀酸酐,戊二酸酐,己二酸酐和邻苯二甲酸酐。

10.根据权利要求 9 中的方法,其特征是环状酸酐是马来酸酐。

11.根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征是采用氢化钠、氢化锂、氢化钾、丁基锂、氨基钠作为非亲核性碱。

12.根据权利要求 11 中的方法,其特征是采用氢化钠。

13.根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征是反应温度范围为 10 - 30 °C。

14.根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征是在初始混合物中所用的聚苯醚或结构上相似的聚合物的浓度为 5 - 50 %,百分数以整个反应混合物的总重量为基准计算。

15.根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征是在初始反应混合物中所用的环状酸酐的浓度为 0.05-0.5 % (重量),百分数以整个反应混合物的总重量为基准计算。

16.根据权利要求 15 中的方法,其特征是所用的环状酸酐的浓度是 0.1-0.3 % (重量)。

17.根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征是所用的非亲核性碱的量是所用酸酐量的 0.8-1.5 摩尔当量。

18.根据权利要求 17 中的方法,其特征是所用的非亲核性碱的

量是在 1.0-1.2 摩尔当量范围内。

说明书

用环状酸酐对聚苯醚或相 类似聚合物改性的方法

本发明涉及用环状酸酐对聚苯醚或在结构上类似的聚合物改性的方法及其在制备改性的高温刚性乙烯基取代的芳烃聚合物中的应用。更确切地讲，本发明涉及一种改进了的通过与环状酸酐反应将聚苯醚这类聚合物中的游离羟基封闭的手段来制备改性聚苯醚或结构上类似的聚合物的方法。

对制备乙烯基取代的芳烃聚合物和聚（2，6-二甲基-1，4-苯基醚）（下文中简称为PPE）或结构上相似的聚合物的共混物，更具体地讲，聚苯乙烯与PPE的共混物已经进行了很长时期的探索。

然而在PPE存在下乙烯基取代芳烃的聚合反应受到抑制或阻聚，这造成乙烯基取代芳烃类单体的聚合产率较低，尤其是当PPE用量大时，在某些情况下聚合反应完全不进行了。因此，除非让PPE的使用量尽可能少以保证有较高浓度的乙烯基取代芳烃化合物，否则无法进行实质上的聚合反应。

尤其是在PPE和一种随选性橡胶组份存在下对乙烯基取代的芳烃，更具体地讲是苯乙烯，进行水溶液分散聚合的情况下可观察到上述现象，过去已提出过几种制备方法，例如日本专利申请

22069/67号，荷兰专利申请6,617,529号；法国专利1,551,503号中所述，采用对PPE大大过量的苯乙烯。

上述方法的共同特点是为了降低聚合产物中苯乙烯的含量，必需降低聚合产率。在象苯乙烯的悬浮聚合体系的情况下，观察到这样一种现象，即使试图通过降低聚合产率来减少聚合产物中苯乙烯的含量，但在聚合产物中仍然存在大量未反应的苯乙烯。

包藏在聚合物珠粒中未反应的单体的沸点比较高，难以通过干燥方法除去。结果是用这种聚合产物制备的模塑制品的外观受到极大的损坏，同时也降低其物理性能。

为了克服这些缺陷，以往曾提出了一些补救方法，例如在美国专利3,862,263号中提出了一种方法，是将相对少量的苯乙烯化合物实质上完全接枝聚合在PPE上，并与一种随选的弹性体聚合物共混合；又如在美国专利4,287,321号中披露了制备PPE-聚(乙烯基芳烃)组合物的方法，是在一种锰螯合催化剂存在下，将溶解于含乙烯基芳烃化合物的碱性反应介质中的苯酚氧化偶联，选择性提取掉与碱反应的副产物，然后将乙烯基芳烃化合物进行热聚合。

另一个用以克服上述困难的一个改进方法是，在共同溶剂(象甲苯、苯之类的芳烃溶剂)中用一种能与上述PPE中残留的游离羟基反应的物质将该羟基转化为惰性的取代基团的方法将起始原料PPE封端处理。

这类封端试剂的典型例子有酰卤化物，酸酐或烯酮，就象在欧

洲专利申请0, 261, 574和0, 264, 623; 和美国专利4, 048, 143; 4, 189, 417; 4, 156, 773; 4, 165, 422中所述的那样。

尽管人们在原理上知道这种封端方法已有相当长的时间了, 但目前仍然进行相当广泛的研究以改进和寻求更经济的方法, 这些研究中的很重要的一个方面是探求使用改进的其它封端剂, 如同在德国专利申请3, 238, 930号; 美国专利4, 743, 661号和国际专利申请WO 83/02117号中所述。

此外, 日本专利49/20379号中介绍了一种热塑性树脂组合物, 它由一种含有带聚苯醚侧链的链段的乙烯基化合物的共聚物(如聚(乙烯基取代的芳烃))和一种随选性的(可以与上述共聚物中的乙烯基化合物相同的)乙烯基化合物的聚合物所组成。更具体地说, 共聚物中乙烯基组份的重复单元之一是马来酸酯的残基, 它在共聚物链中所含的分子比例相对于聚苯醚残基而言是相当高的。

从这个日本专利中将了解到, 该专利只是叙述了含有马来酸衍生物, 更具体地讲是以马来酸酯作为重复单元的共聚物, 而没有任何关于将比该专利所述之共聚物中的聚苯醚单元的分子量高的聚苯醚的游离羟端基进行封端的说明。

从日本专利74, 002, 343中可以看到大致相同的说明, 该专利中披露了一种制备含有聚苯醚侧链的新型乙烯基型共聚物的方法, 即通过将聚苯醚、马来酸酐和乙烯基类单体之间相继反应或同时反应而制得。作为乙烯基单体的更具体的例子、可使用苯

乙烯、甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、氯代苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、醋酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯，烯烃类如乙烯、丙烯、异丁烯，和卤代乙烯基化合物如氯乙烯，或上述烯烃的混合物。

更详细地讲，所使用的马来酸酐的相对量最好超过聚苯醚的摩尔数，通常选用的范围是1：1到10：1，而且酯化反应应在催化剂如硫酸、对甲苯磺酸、醋酸锌、醋酸钠、四丁基锆酸酯、四丁基钛酸酯或四辛基钛酸酯的存在下，在60—200℃的温度范围内进行。

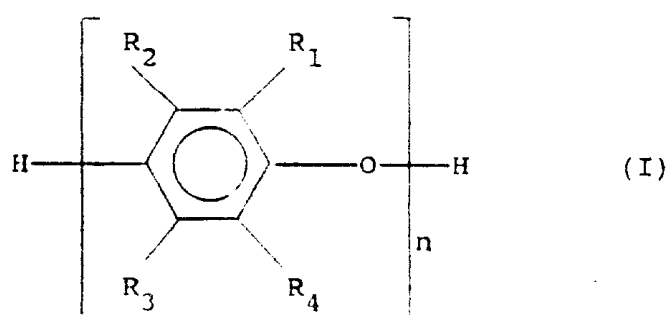
应该了解到上述的催化剂不能有效地用于本发明所关注的封端基方法中。

尽管前面所述的一些方法确实解决了本领域中的一些问题，但仍然十分需要这类聚合物共混物，它可以通过一种经济上有吸引力的方法，在相当大量的PPE（在最终聚合物共混物中所含有的量）存在下将乙烯基取代的芳烃单体聚合而制得，并显示出所需要的改善了的性能，例如高温刚性，更特殊的是最终聚合物的共混物显示出互穿网络状结构。

更详细地讲，仍然需要一种经济的制造方法来制备改性的PPE，这种PPE可以成功地用来制备由乙烯基取代的芳烃单体和该PPE组成的聚合物共混物，以获得所期望得到的高温刚性的改性组合物。本说明书中自始至终所用的“高温刚性的改性组合物”一词指的是与普通组合物比具有较高的玻璃化转变温度（ T_g ），并由此而具有较高的维卡软化点（例如按Vicat

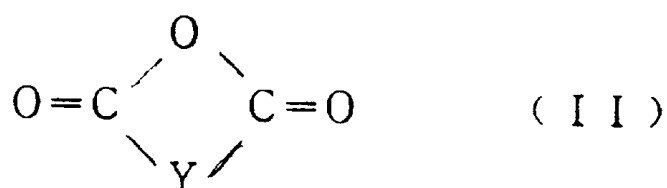
B D I N 5 3 4 6 0 方法测定) 的组合物。

经过大量研究和实验的结果, 现在已惊喜地发现了一种用来制备改性的聚苯醚或结构上相似的聚合物的方法, 该方法是在一种非亲核性碱的存在下, 在中性的极性溶剂中让通式 I 所示的化合物与通式 I I 所示的环状酸酐反应。

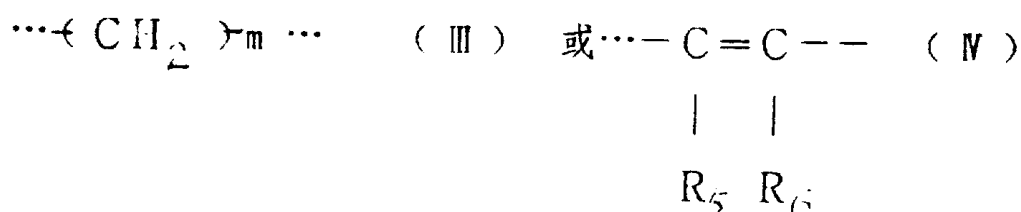


其中 R_1 和 R_4 各自代表氢、卤素、苯基、链烯基、链二烯基、芳氧基; 或者 R_1 和 R_4 各自代表烷基或烷氧基, 该烷基或烷氧基各自含有 1 2 个或少一些的碳原子, 且各自随选性地取代有卤素、氰基、羟基、苯基或氨基; 另一方面, 键联在聚合物链端苯酚基的苯环上的烷基或烷氧基可以取代有氨基, 二烷基氨基或二烷酰胺基, 其中的烷基各自含有 4 个或少一些的碳原子; 其中 R_2 和 R_3 各自代表氢、卤素、苯基、链烯基、链二烯基、芳氧基; 或者 R_2 和 R_3 各自代表一级或二级烷基, 或者相同于 R_1 与 R_4 中所述的烷氧基, 随选性地取代有卤素、氰基、羟基、苯基; 并且其中的 R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 在一个重复单元中可以代表相同的或不同的基

团；其中n代表一个整数，其值至少为50，较好的是100到500之间。



在通式 I I 的环状酸酐中，Y 代表具有下面通式 III 或 IV 所示的二价基团：



其中m代表一整数，其值为2—8，最好为2至4之间，R₅和R₆各自独立地代表含1—4个碳原子的烷基，苯基，或芳烷基，较好的是苄基，或者R₅和R₆与碳碳双键中的碳原子一起组成环链烯基、环链二烯基或芳基，最好是苯基。

根据本发明方法中较优选的具体例子，采用一种乙烯基取代的芳烃单体（最好是苯乙烯）作为主溶剂，将PPE或结构上相似的聚合物转化为改性产物。

本发明的方法中所用的聚苯醚或结构上相似的聚合物的具体例子有聚—2，6—二甲基—1，4—苯基醚；聚—2，6—二乙基—1，4—苯基醚；聚—2，6—二丙基—1，4—苯基醚；聚—2—甲基—6—烯丙基—1，4—苯基醚；聚二叔丁基二甲氧基—1，4—苯基醚；聚—2，6—二氯甲基—1，4—苯基醚；聚—2，6—二溴甲基—1，4—苯基醚；聚—2，6—二（2—氯乙

基)-1, 4-苯基醚; 聚-2, 6-二甲苯基-1, 4-苯基醚; 聚-2, 6-二氯-1, 4-苯基醚; 聚-2, 6-二苯基-1, 4-苯基醚; 和聚-2, 5-二甲基-1, 4-苯基醚。

通式 I 中的符号 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 最好是代表氢或含有 1-4 个碳原子的随意取代的烷基; 更具体地讲, 当键连在聚苯醚链端的苯酚基的苯环上时, R_1 和 R_4 可以代表氨基烷基或(二烷基氨基)烷基, 其中的烷基含有 1-4 个碳原子。

更加优选的是 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 代表氢或甲基, 如同上面所述那样随意取代于苯环上; 当键联在聚苯醚链端的苯酚基的苯环上时, R_1 和 R_4 可以是氨基甲基或(二烷基氨基)甲基, 其中的烷基含有 1-4 个碳原子, 例如二正丁基氨基。

更为优选的是在主链中的 R_1 和 R_4 都代表甲基, 而在主链中的 R_2 和 R_3 都代表氢。

最优选的通式 I 所示的起始化合物的具体例子是聚-2, 6-二甲基-1, 4-苯基醚, 其中键联在主链端基苯酚基的苯环上的一个或两个甲基被氨基或二烷基氨基所取代; 其中的烷基含有 1-4 个碳原子。

通式 I I 所示的环状酸酐的优选例子是马来酸酐、琥珀酸酐、戊二酸酐、己二酸酐、邻苯二甲酸酐等等。其中马来酸酐是最优选的酸酐。

在乙烯基取代的芳烃单体中随选性地加入一种或多种弹性体均聚物或共聚物将是有益的。更具体地讲, 可以加入由乙烯基取代的芳烃单体和共轭双烯烃合成的均聚物或共聚物。更具体地讲, 可以

采用由乙烯基取代的芳烃单体 (A) 的嵌段和由共轭双烯烃单体 (B) 的嵌段组成的 AB 型或 ABA 型嵌段共聚物, 例如聚苯乙烯和聚丁二烯或聚异戊二烯的嵌段共聚物。更好的是选用部分卤化的和/或改性的由乙烯基取代的芳烃单体与共轭双烯合成的嵌段共聚物。

适宜的弹性体聚合物可以选用聚丁二烯、聚异戊二烯 (包括天然橡胶), 聚氯丁二烯, 丁二烯-苯乙烯的无规或嵌段共聚物 (通过乳液或溶液聚合而得), 聚 (异戊二烯-苯乙烯) 的无规或嵌段共聚物。加入这类共聚物可以改善产品的抗冲击强度。

乙烯基取代的芳烃单体选自下列化合物: 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、二乙烯基基、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 -十一烷基苯乙烯、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, 其中以单独用苯乙烯或用以苯乙烯含量为主的单体混合物为好。

作为非亲核性碱的适用的例子有氢化钠, 氢化锂, 氢化钾, 丁基锂, 氨基钠等等, 其中氢化钠最适用。

适宜的情性有机溶剂可用四氢呋喃, 丙酮, 二氯甲烷, 乙酸乙

酯等等。

令人惊讶的发现是只有使用前面所述的碱才能获得有效的经济上有吸引力的转化反应。另一方面发现使用其它类型的碱象三乙胺，碳酸钾，碳酸钠，丁醇钾和钠得到的结果无吸引力。

在 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 表示的取代基中含有羟基的情况下，使用相应过量的环状酸酐是必要的。

乙烯基取代的芳烃单体本身（最好是苯乙烯）或其混合物被当作溶剂用于制备改性的PPE或结构上相似的聚合物。在这个转化反应中，采用的反应温度范围是 $0-60^{\circ}\text{C}$ ，更好的是 $10-30^{\circ}\text{C}$ 之间。

根据本发明的方法制备封端基的PPE或结构上相似的聚合物的优选的例子中，按全部反应混合物的重量计算，有 $5-50\%$ （重量）的未改性的聚合物（如PPE）被封端转化了。

然而，从原理上讲，也可以使更高浓度的未改性的PPE或结构上相似的聚合物封端转化，由此所得到的反应混合物在进行聚合之前可以另加入乙烯基取代的芳烃单体来稀释到所需要的PPE浓度。

另一方面，也可以制备低浓度的在乙烯基取代的芳烃单体中的PPE溶液，然后通过蒸发掉一部分这种单体以获所需PPE浓度的溶液。

较为可取的是，在初始混合物中未改性的PPE或结构上相似的聚合物的浓度为 $30-50\%$ （重量）。

本专利说明书中自始至终使用的“未改性的PPE或结构上相

似的聚合物”这一术语是指具有游离端羟基的聚合物。

通式 I I 所示的环状酸酐的用量，按反应混合物的总重量计，在初始反应溶液（例如在苯乙烯）中的浓度为 0 . 0 5 — 0 . 5 %（重量），更可取的是 0 . 1 — 0 . 3 %（重量）。

非亲核性碱的用量为所用酸酐量的 0 . 8 — 1 . 5 摩尔当量范围，更可取的是在 1 . 0 — 1 . 2 摩尔当量范围。

与原有的技术方法相比，令人赞赏的是，根据本发明的方法，对带有游离羟基的未改性的 P P E 或结构上相似的聚合物进行封端转化反应时，可迅速有效地获得改性的 P P E 或结构上相似的聚合物。

按照本发明方法用马来酸酐将 P P E 转化后于甲醇中沉淀分离出来的改性的 P P E（聚-2, 6 二甲基对苯醚，分子量 $\bar{M}_n$ 约 20,000）在 NMR 谱图上显示出除了未改性的 P P E 所具有的 H-NMR 的 δ 值外，在 δ 值为 6 . 3 p p m 处出现了一特征吸收谱线。 δ 值为 6 . 3 p p m 的谱线可以归属于偶合的马来酸基团中质子的信号，显然不是归属于存在于未反应的马来酸酐中的 $\delta = 7 . 1$ p p m 的特征谱。

上述 δ 值是在如下分析条件下测得的：

核：	^1H	溶剂：	C_6D_6
频率：	200 MHz	温度：	50 °C
波谱仪：	Br u k e r	参比：	HMD S

可以理解，采用改性的 P P E 或结构上相似的聚合物，通过几种聚合方法来制备改性的乙烯基取代的芳烃聚合物，聚合方法依据

所制备的组合物的最终用途来确定，这就构成了本发明的另一个方面。

当改性的 P P E 或结构上相似的聚合物是在不同于乙烯基取代的芳烃单体的中性的极性有机溶剂（如四氢呋喃、苯、甲苯等等）中制备得到的情况下，则在将改性的 P P E 与乙烯基取代的芳烃单体混合之前或在混合过程中可以将这些溶剂部分或完全除去以便进一步加工。

因此，本发明还涉及制备高温刚性改性的聚（乙烯基取代芳烃）组合物的方法，该方法是在改性的 P P E 或结构上相似的聚合物存在下，将乙烯基取代芳烃单体聚合。改性的 P P E 或结构上相似的聚合物可以在非亲核性碱存在下，在一中性极性有机溶剂中（最好用乙烯基取代的芳烃单体做溶剂）；通过通式 I 的化合物（其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 的含义如前面所述）和通式 II 的化合物（其中符号 m ， R_5 和 R_6 的定义如前面所述）反应而获得。

熟悉本行业的人将会体会到，这种方法使得在制备所需要的、由加入 P P E 或结构上相似的聚合物而改性的乙烯基取代芳烃的聚合物时，在经济上十分具有吸引力。

例如乙烯基取代芳烃的改性聚合物的珠粒可以用水溶液悬浮聚合法制得。这种珠粒可以在聚合过程中或在聚合之后随选性地浸渍上物理的和/或化学的发泡剂。没有浸渍发泡剂的树脂珠粒可用于象注射模塑、挤出等加工方式以制备各种各样的工程塑料；而浸渍过可发泡的珠粒可以用来制造各种各样的工程泡沫材料。

值得赞赏的是，含有改性的（封端的）P P E 或结构上相似聚

合物的乙烯基取代的芳烃单体，随选性地在一一般助剂（如填料，纤维或无纺织物，染料，稳定性或阻烯剂）存在下可以进行本体聚合以制备成型制品。

特别是，时至今日还不能制得具有特定需要型状的热塑性基体（matrix）聚合物的组合物。因此，本发明方法的一个意外的收获是现在能提供这种成型的热塑性基质聚合物。

已发现，可用经济上有吸引力的方法，将足够的有效量的改性的PPE或结构上相似的聚合物，在乙烯基取代芳烃聚合过程中现场引入到要制备的聚合物组合物之中。更具体地讲，可用一种经济上有吸引力的方法将改性的PPE或结构上相似的聚合物引入到乙烯基取代芳烃（最好是苯乙烯）的聚合物珠粒中去，这种珠粒是上述单体经水溶液悬浮聚合制得的。

本发明说明书中从始至终使用的“以足够的有效量”一词的含义是指改性的PPE或结构上相似的聚合物可以在制备乙烯基取代芳烃聚合物的基材聚合物共混物珠粒时就地引入，以使这种基材具有所需要热稳定性。例如，与不含有PPE或结构上相近的聚合物珠粒相比较，添加有占最终基材聚合物珠粒组合物总重量的大约40%（重量）的PPE或结构上相似的聚合物的最终聚合物珠粒的T_g值约可提高40℃。

较可取的是将按照本说明前面所述的转化方法制备得到的改性的PPE或结构上相似的聚合物（最好是PPE）随后用于掺入到基体聚合物的共混物珠粒中，这种珠粒是采用原理已知的方法通过悬浮聚合手段制成的。

聚合反应可以在任何装有加热设备和搅拌机械的适宜的反应器内进行。将由未改性的PPE或结构上相似的聚合物进行封端反应后所得的反应混合液加热到一定温度维持一段时间以使乙烯基取代的芳烃单体聚合。一般反应温度在80—175℃之间，较好的是在90—130℃之间反应2—10小时。如果所用的反应温度超过了乙烯基取代的芳烃单体的沸点，或在聚合过程中需要将发泡剂浸渍入产物时，需要高压反应器以防止蒸发气化。

根据一个优选的水溶液悬浮聚合的例子，每份（重量）含有改性的PPE或结构上相似的聚合物和乙烯基取代的芳烃单体的反应混合物的用水量为1—10份（重量），较好的是每份（重量）反应混合物的用水量为1—2份（重量）。所用的水溶液分散相中可以随选性地含有分散稳定剂和一种或多种聚合催化剂。

这类分散稳定剂的例子有聚乙烯醇、明胶、琼脂、淀粉、甘油、聚丙烯酸钠盐、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、聚丙烯酰胺和苯乙烯与马来酸酐的1：1共聚物。所用的分散稳定剂的用量通常是所用水量的0.0001—3%（重量），较好的是用0.001—1.5%（重量），更好的是用0.01—0.7%（重量）。

聚合催化剂的典型例子有过氧化癸酰；过氧化苯甲酰；过氧化月桂酰；过氧化辛酰；过氧化硬脂酰；过氧化—3，5，5—三甲基己酰；过氧化苯甲酸叔丁基酯；过氧化醋酸叔丁基酯；过氧化新戊酸叔丁酯；二异丙苯过氧化氢；2，5—二甲基—2，5—二叔丁基过氧化己烷；二叔丁基过氧化物；环己酮过氧化物；二异丙苯

过氧化物； α ， α' -偶氮二异丁腈；异丁酸过氧化叔丁酯；月桂酸过氧化叔丁酯。

这类自由基引发剂最好是高温分解型引发剂，或以2种或多种引发剂的组合物形式使用。例如低温分解型引发剂和高温分解型引发剂的组合物。当使用低温分解型和高温分解型引发剂的组合物时，聚合反应于低于大约90℃时就开始进行，在聚合反应进行到一定程度时，将聚合体系温度升高，在高温下使聚合完全。

所用的优选的催化剂组合物有过氧化月桂酰与过氧化二异丙苯；过氧化月桂酰与二叔丁基过氧化物；过氧化月桂酰与苯甲酸过氧化叔丁酯；过氧化月桂酰与过氧化2，5-二甲基-2，5-二叔丁基己烷；过氧化月桂酰与过氧化苯甲酰；过氧化-3，5，5-三甲基己酰与过氧化二异丙苯；过氧化-3，5，5-三甲基己酰与苯甲酸过氧化叔丁酯；过氧化-3，5，5-三甲基己酰与过氧化苯甲酰；过氧化-3，5，5-三甲基己酰与过氧化二叔丁基；新戊酸过氧化叔丁酯与二异丙苯过氧化物；新戊酸过氧化叔丁酯与苯甲酸过氧化叔丁酯；过氧化-2，4-二氯苯甲酰与苯甲酸过氧化叔丁酯；过氧化-2，4-二氯苯甲酰与过氧化二异丙苯；过氧化-2，4-二氯苯甲酰与过氧化二叔丁基；过氧化-2，4-二氯苯甲酰与过氧化2，5-二甲基-2，5-二叔丁基己烷；过氧化辛酰与过氧化二异丙苯；过氧化辛酰与过氧化二叔丁基；过氧化苯甲酰与苯甲酸过氧化二叔丁酯。

本发明中，聚合催化剂的用量以适合乙烯基取代的芳烃化合物的聚合为准。本发明中催化剂的准确用量是所用单位重量的

0.01—1% (重量), 较好的是0.3—0.7% (重量)。

所得到的内含有改性的PPE或结构上相似的聚合物的改性的聚(乙烯基取代芳烃)—更优选的是聚苯乙烯—的珠粒, 可以在聚合过程之中或聚合反应后浸渍入发泡剂, 以得到所需要的改性的乙烯基取代芳烃聚合物的可发泡珠粒。

本发明可用下面实例进一步加以说明, 但不是限制在这些具体例子范围内。

实例 1

将一些分子量范围为 $M_n = 20,000 - 30,000$ 的聚苯醚(例如从General Electric Company购得的PPE 800和PPE 808, 在氯仿中的特性粘度分别为大约0.48和0.42)在室温下经1小时溶解于苯乙烯中, 用量为组合物总重量的30% (重量)。随后加入0.1% (重量)的马来酸酐和0.025% (重量)的氢化钠, 百分数以反应混合物总重量为基准计算。在室温搅拌一小时后, 取出少量反应物, 在室温下用甲醇沉淀出来, 并用H-NMR分析。H-NMR分析结果表明有如前面所述的 $\delta = 6.3 \text{ ppm}$ 的特征吸收。

在随后将温度升到70℃, 加入含有0.2% (重量) Natrosol 250 G (商标) (2%水溶液在25℃下测得的特性粘度(I.V.)为350毫帕/秒)的70℃的水。

随后将所得的悬浮体系加热到93℃, 在过氧化二苯甲酰(DBPO)存在下自由基聚合5小时, 随后在苯甲酸过氧化叔丁

酯(TBPB)存在下于110—120℃反应3小时。得到规整的球状珠粒,其T_g值为130℃。随后将得到的珠粒用发泡剂浸渍。

实例2

将一些聚苯醚〔聚(2,6-二甲基)-1,4-苯基醚〕,其数均分子量M_n的范围为20000—30000,在室温下溶解于苯乙烯中,配成含量10%(重量)的溶液,随后分别加入0.2%(重量)的马来酸酐和0.05%(重量)的氢化钠,百分数以反应体系的总重量为基准计算。在室温下搅拌一小时后,将溶液加热到130℃聚合一小时。

然后将溶液悬浮于含0.2%(重量)Natrosol 250G的水中,并按通常方法聚合。

所得球形圆珠粒的T_g值在110℃左右。

进行一次相类似的实验,使用20%(重量)的PPE,没有进行预聚合步骤。在加热到130℃之后,将溶液制成悬浮体系,聚合得到透明的珠粒,其T_g值为120℃左右。

实例3

将数均分子量为20,000—30,000的聚苯醚于室温下溶解于四氢呋喃中,得到20%(重量)的溶液(按组合物总重量计算)。

随后加入马来酸酐和氢化钾,加入量分别使它们达到0.2%(重量)和0.05%(重量)的浓度(按反应混合物总重量计算)。

在室温搅拌一小时后，经过真空蒸发掉尽可能多的四氢呋喃以浓缩后，取出少量反应物试样，在室温下于甲醇中沉淀出来。

由反应混合物中取出的试样在室温下于甲醇中沉淀出产品，经 $^1\text{H-NMR}$ 分析证实了所推断的结构。

随后，经过真空蒸除四氢呋喃将反应溶液浓缩，加入苯乙烯，使得改性的PPE在苯乙烯中的浓度为30%（以混合物总重量为基准计算）。

将所得到的溶液在含有0.2%（重量）Natrosol 250G的70℃的水中制成悬浮体系，并将温度调节到90℃。在DBPO存在下将所得的溶液自由基聚合反应5小时，随后在TBPB存在下于110—120℃再继续聚合3小时。得到规整的球状珠粒，其Tg值大约为130℃。

实例4

将数均分子量（ M_n ）为20,000—30,000的聚苯醚于室温下经大约1小时溶解于苯乙烯中，加入量为组合物总重量的30%（重量）。随后加入0.1%（重量）的邻苯二甲酸酐和0.025%（重量）的氢化钠，百分数以反应混合物总重量为基准计算。

在室温下搅拌一小时后，将溶液加热到130℃并预聚合一小时。然后将该溶液悬浮于含有0.2%（重量）Natrosol 250G的水中，并按通常方法进行聚合反应。获得的产物是球状圆珠粒，其Tg值为110℃。

进行相类似的实验，采用20%（重量）的PPE，不进行预

聚合反应。在加热到 130 °C 后将该溶液制成悬浮体系，制得的珠粒状产物的 T_g 值为 120 °C。

由反应混合物中取出的试样在室温下于甲醇中沉淀出产品，经 H-NMR 分析证实了所推断的结构。

对照例 A

按照实例 3 中所述的方法，配制成含有 PPE 的四氢呋喃溶液，马来酸酐和代替氢化钾的含量为 0.01%（重量）的 N, N-二甲基-4-氨基吡啶的反应混合物。

在室温下搅拌一小时后，没有检测到转化反应。在较高的温度下（高达 50 °C）也未能得到所希望的转化反应。如下表所列各种条件下的反应混合物经搅拌一小时后未能检测到转化反应。

表

实验号	溶 剂	温 度	除了 DMAP 以外的其它碱
B	二氯甲烷	室温	—
C	丙酮	室温	—
D	乙酸乙酯	77°C	—
E	丙酮	55°C	三乙胺
F	丙酮	55°C	碳酸钾
G	四氢呋喃	室温	丁醇钾
H	四氢呋喃	室温	钠