

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.07.010

双封端聚醚砜的制备与表征

史振国, 代惊奇, 邱春, 文红林, 高登

(重庆沃特智成新材料科技有限公司, 重庆 401220)

摘要: 聚醚砜(PES)分子链末端同时存在的端羟基($-\text{OH}$)和端氯基($-\text{Cl}$)是影响其热稳定性、色泽及力学性能的关键结构因素。本研究针对上述双端基问题,分别采用碳酸二甲酯和氯化苄进行端羟基醚化封端,采用对苯基苯酚和甲醇钠进行端氯基亲核取代封端,系统考察了封端剂种类、用量、反应时间及温度对封端效果的影响,并通过离子色谱、电位滴定、熔体流动速率(MFR)测试、色差分析、热重(TG)分析及力学性能测试等手段对封端效果进行综合评价。结果表明,氯化苄与甲醇钠的组合封端效果最优,其最佳工艺条件为:氯化苄添加质量分数1%、甲醇钠添加质量分数为2%、封端温度170℃、封端时间1 h。在此条件下,端羟基浓度由230 mmol/kg降至38 mmol/kg,端氯基浓度由 $3\,548\times 10^{-6}$ kg/kg降至 349×10^{-6} kg/kg,黄度指数低至16.5。TG分析显示,最优封端样品的起始热失重温度(568.3℃)和最大失重温度(594.2℃)较未封端样品分别提高了26.2℃和17.8℃,热稳定性显著提升。力学性能测试表明,刚性封端基团的引入使PES的拉伸强度和弯曲强度略有增加,缺口冲击强度轻微下降。本研究实现了PES端羟基与端氯基的同步高效封端,为高性能、低氯含量PES树脂的端基结构设计与工艺优化提供了重要的理论依据和实验参考。

关键词: 聚醚砜;双端基封端;热稳定性;氯含量;力学性能

中图分类号: TG324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)07-0085-07

Preparation and characterization of double-terminated polyethersulfone

SHI Zhenguo, DAI Jingqi, QIU Chun, WEN Honglin, GAO Deng

(Chongqing Water Zhicheng New Material Technology Co., Ltd., Chongqing 401220, China)

Abstract: The hydroxyl ($-\text{OH}$) and chlorine ($-\text{Cl}$) end groups simultaneously at the chain ends of polyethersulfone (PES) are key structural factors affecting its thermal stability, color and mechanical properties. To address this dual end-group issue, dimethyl carbonate and benzyl chloride were employed for hydroxyl end-capped via etherification, while p-Phenylphenol and sodium methoxide were used for chlorine end-capped via nucleophilic substitution. The effects of type, dosage of capping agent, reaction time and temperature on the capping efficiency were systematically investigated. The capped performance was comprehensively evaluated by ion chromatography, potentiometric titration, melt flow rate (MFR), color difference analysis, thermogravimetric (TG) analysis and mechanical property testing. The results demonstrate that the combinations of benzyl chloride and sodium methoxide exhibit the optimal capping performance, with the optimal conditions determined as follows: benzyl chloride dosage of 1%, sodium methoxide dosage of 2%, capping temperature of 170℃ and capping time of 1 hour. Under these conditions, the hydroxyl end-group concentration decrease from 230 mmol/kg to 38 mmol/kg, the chlorine end-group concentration decrease from $3\,548\times 10^{-6}$ kg/kg to 349×10^{-6} kg/kg, the yellowness index is as low as 16.5. TG analysis reveals that the initial thermal decomposition temperature (568.3℃) and maximum weight loss temperature (594.2℃) of the optimally capped sample are increased by 26.2℃ and 17.8℃, respectively, compared to the uncapped sample, indicating significantly enhanced thermal stability. Mechanical property tests demonstrate that the introduction of rigid end-capping groups slightly increase tensile strength and flexural strength, while the impact strength decreased slightly. This study achieves the simultaneous and efficient capping of both hydroxyl and chlorine end groups in PES for the first time, providing important theoretical basis and experimental reference for the end-group structure design and process optimization of high-performance, low-chlorine PES resins.

Keywords: polyethersulfone; di-end-group capping; thermal stability; chlorine content; mechanical property

通信作者: 代惊奇, 博士, 高级工程师, 主要从事特种工程塑料研究与开发工作

收稿日期: 2026-04-16

引用格式: 史振国, 代惊奇, 邱春, 等. 双封端聚醚砜的制备与表征[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(7): 85-91.

SHI Zhenguo, DAI Jingqi, QIU Chun, et al. Preparation and characterization of double-terminated polyethersulfone[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(7): 85-91.

聚醚砜(PES)属特种工程塑料聚芳醚砜中的一类,是一种耐高温无定形热塑性工程塑料,在化工机械、电子电器、医疗卫生、餐饮器具、水处理、汽车、能源等领域有广泛应用。分子链末端的端羟基和端氯基属于活性基团,其中端羟基易发生氧化反应和交联反应,导致外观颜色变黄和力学性能下降,且影响其耐酸碱性能,同时,一些苛刻条件下的应用越来越多,例如电子电器领域的应用,要求材料中卤素含量越来越低,因PES中固有的游离态和化合态氯离子的存在,使其总氯含量在 10^{-3} 浓度以上^[1],因此亟需开发低氯含量的PES树脂。目前,对羟基封端而言,主要有两种封端工艺,一种是在碱性催化剂的作用下,将聚醚与碳酸二甲酯在一定温度下进行醚化^[2],另一种是卤代烷法合成醚化聚醚^[3],目前后一种工艺路线是国内外工业化主流技术。在端氯基封端方面,主要是含苯基或烷基类的酚,进行亲核取代反应,使氯含量降低。在PES封端方面的研究中,目前只限于端羟基或端氯基其中之一封端,还未做过两种端基同时封端的研究报道,本文的目的在于对两种端基同时进行封端,从而更大程度改进PES的稳定性并促进PES在更多应用领域的进一步拓展。本文采用碳酸二甲酯^[4]和氯化苄^[5]分别进行醚化封端,使端羟基降低从而提高热稳定性,同时,采用对苯基苯酚^[6]和甲醇钠(CH_3ONa)^[7]分别进行亲核取代,使端氯基降低,并通过离子色谱(IC)、离子发射光谱(ICP)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)等分析手段表征反应的分子链结构变化效果,采用热重(TG)分析材料的宏观热性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

4,4'-二羟基二苯砜:纯度99.9%,江西鸿久新材料科技有限公司;

4,4'-二氯二苯砜:纯度99.8%,江西金海新能源科技有限公司;

高纯无水碳酸钠:纯度99.5%,日本德山株式会社;

二甲苯:纯度99.5%,南京试剂厂;

环丁砜(TMS):纯度99.8%,辽阳光华化工有限公司;

N-甲基乙酰胺(DMAc):纯度99.9%,浙江皇马科技股份有限公司;

甲醇钠 CH_3ONa :分析纯,广州化学试剂厂;

对苯基苯酚:分析纯,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;

氯化苄:分析纯,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;

碳酸二甲酯:分析纯,广州化学试剂厂;

对羟基苯甲酸(PHBA):分析纯,浙江圣效化学品有限公司。

1.2 主要仪器及设备

熔体流动速率(MFR)仪:ZRZ1452,深圳市新三思材料检测有限公司;

TG分析仪:209F3,德国Netzsch公司;

色差仪:ColorEye 7000A,美国Xrite公司;

IC仪:ICS-90,美国Dionex公司;

端基电位滴定仪:Titrand885,瑞士Metrohm公司;

FTIR仪:FTIR-1500,中世沃克科技发展股份有限公司;

氯离子浓度计:MP523-05,上海三信仪器厂;

拉伸测试仪:BT2-EXMACRO.011,德国Zwick/Roell公司;

弯曲测试仪:BT1-FB005TN. D14,德国Zwick/Roell公司;

冲击测试仪:HIT5.5P,德国Zwick/Roell公司。

1.3 聚合物合成原理

PES的合成包括如下四步。第一步为成盐剂碳酸钠(Na_2CO_3)与4,4'-二羟基二苯砜发生反应生成二羟钠基二苯砜(简称二钠盐),反应式如图1所示。

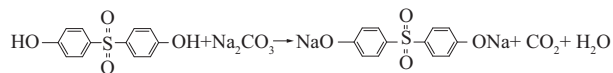


图1 第1步反应

Fig. 1 The first step reaction

第二步反应式如图2所示,钠盐简写为MO-Ar-OM(下同),二钠盐与4,4'-二氯二苯砜发生亲核取代反应生成大分子链的PES,但此时分子链端基为端氯基和羟钠端基两种,还需进行封端。

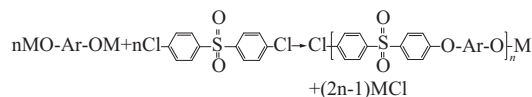


图2 第2步反应

Fig. 2 The second step reaction

其中,碳酸二甲酯和氯化苄分别与 PES 的端羟基进行醚化封端反应,反应式如图 3 所示。

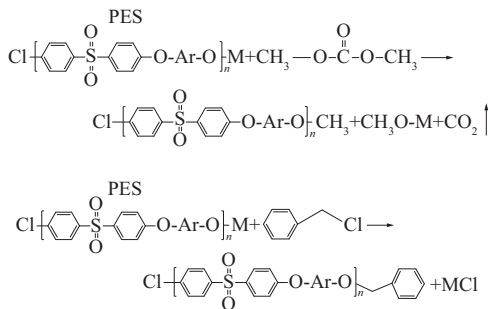


图3 第3步反应

Fig. 3 The 3rd reaction

CH_3ONa 和对苯基苯酚分别与 PES 的端氯基进行亲核取代的封端反应,反应式如图 4 所示。

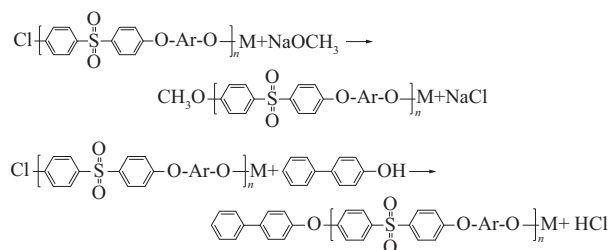


图4 第4步反应

Fig. 4 The 4th reaction

CH_3ONa 作为 PES 封端剂的反应机理主要基于其强亲核性甲氧基($-\text{OCH}_3$)与 PES 链端的活性基团(如氯原子, $-\text{Cl}$)发生亲核取代反应,从而终止链增长。 CH_3ONa 在极性非质子溶剂(如 DMF、DMSO)中解离,生成强亲核性的甲氧基负离子(CH_3O^-)和钠离子(Na^+)。

CH_3O^- 进攻 PES 链端的氯离子(Cl^-),发生亲核取代反应, Cl^- 作为离去基团脱出,从而生产甲氧基封端的 PES,反应中生成的 Cl^- 与 Na^+ 结合生产 NaCl ,副产物与反应单体生成的副产物相同,不会引入第二种副产物,便于后期回收。

1.4 合成方法

在装有温度计、通氮气、冷凝管、分水器和搅拌器的 2 L 玻璃烧瓶装置中依次加入 300.32 g (1.2 mol) 的 4,4'-二羟基二苯砜(双酚 S), 351.48 g (1.224 mol) 的 4,4'-二氯二苯砜(双氯)、再加入 1.5 kg 的精馏的高纯环丁砜(TMS)溶剂,开启搅拌并升温至约 80 °C 溶解单体,当完全溶解至物料为浅黄色透明状态时,加入 139.92 g (1.32 mol) 成盐剂 Na_2CO_3 和 120 mL 带水剂二甲苯,持续升温至 150~190 °C,发生成盐反应,体系中生成的水汽化后与二甲苯蒸气生成共沸

物,并被氮气携带至冷凝管冷凝至分水器中分层,上层的二甲苯又回流至体系中继续带水。当温度在 195~205 °C 时,收集水量至接近理论值(21.6 g),此时观察分水器无水珠生成时,排出二甲苯使其停止回流,然后逐渐升温至 230~235 °C 的聚合温度,聚合 3 h 左右,观察黏度基本恒定,说明聚合反应结束。此时, PES 分子链的链端可能残留未反应的端羟基($-\text{OH}$)和氯原子(Cl),成为封端反应的活性位点。所以,需再加入封端剂,并维持温度继续反应 0.5~1 h,之后结束反应(其中碳酸二甲酯和氯化苄需分别降温至 120 °C 和 170 °C 后再加入,一个配方只加其中一种)。停止搅拌和加热,把黏稠混合物缓慢呈细条状倒入无离子水中,物料遇水凝固成白色条状,再用组织捣碎机破碎成粉末状,用 8~10 倍质量的无离子水煮沸 0.5~1 h,离心过滤去除滤液,再加入新的无离子水煮沸,如此重复 8~10 遍,直至滤液用 Cl^- 浓度计检测小于 0.2%,说明粉末中残留溶剂及副产物盐已经洗涤干净,离心过滤后把聚合物放进真空烘箱,于 120 °C 干燥至恒重,即得 PES 树脂。

1.5 测试方法与计算公式

端氯基测试:参照相关文献方法^[8],采用 IC 法测定样品中的 Cl^- 含量。

色谱柱规格为 4 mm×200 mm; 以 2.7 mmol/L Na_2CO_3 和 0.3 mmol/L NaHCO_3 混合溶液为流动相,流速设置为 1 mL/min; 采用电导率检测器检测; 定量方法为外标法。

酚端基测试:参照相关文献方法^[9-10],对于酚端基含量采用电位滴定法测定。称取一定量 PES 溶于 DMAc 中,加入盐酸及内标物对羟基苯甲酸(PHBA),以四丁基氢氧化铵的甲醇溶液为滴定剂,通过电位变化确定滴定终点,记录消耗滴定剂体积并计算总酚端基物质的量(M)。同时,在相同盐酸及 PHBA 用量下制备空白溶液,按同样方法滴定并扣除空白值(m),二者差值($M-m$)即为 PES 中酚端基的实际含量。

黏度指标测试:采用 MFR 仪测试 PES 树脂的 MFR 大小,测试条件根据 ISO 1133-2005 的方法,测试温度为 380 °C,砝码质量为 2.16 kg。采用树脂在仪器内滞留 1 h 后的 MFR 变化来表征。

外观指标[透明度、雾度和黄度指数(YI)]测试:将 PES 粉末树脂经注塑机注塑得到 2 mm 厚的标准色板,利用色差仪按照 ASTM D1925-1988 测定色板的指标。

TG 测试:测试温度为 30~650 °C,升温速率为 10 °C/min,氮气氛围,需考虑热历史。

力学性能测试:利用注塑机制备了不同封端剂种类的树脂力学样条并进行了力学性能对比评估,拉伸性能按照 ISO527-1:2012 测试,弯曲性能按照 ISO178:2010 测试,冲击性能按照 ISO180:2000 测试。

2 结果与讨论

2.1 封端剂种类的影响

在聚合结束后分别加入四种封端剂,其加入量为相当于 4,4'-二羟基二苯砜(双酚 S)的质量百分比计算,见表 1。

表 1 端基配方方案

Tab. 1 End group formulation scheme

Samples	HO ⁻ end capping agent		Cl ⁻ end capping agent	
	Dimethyl carbonate mass/%	Benzyl chloride mass/%	p-Phenylphenol mass/%	Sodium methoxide mass/%
1 [#]				
2 [#]	0.5		1.0	
3 [#]	0.5			1.0
4 [#]		0.5	2.0	
5 [#]		0.5		2.0

表 2 是 PES 的 MFR 变化情况和外观颜色变化情况,其中 2[#]、3[#]样品需将聚合温度降低至 120 °C 再加入封端剂并继续聚合 1 h,4[#]、5[#]样品降温至 170 °C 再加入封端剂并继续聚合 1 h。由表 2 可见,两种封端剂分别配对后,对应样品均比不加封端剂(1[#]样品)表现出更好的热稳定性,而且其颜色变化也比不加封端剂好,说明封端剂的加入确实改善了端基结构的热稳定性,同时发现,采用氯化苄和 CH₃ONa 封端

表 2 封端剂对 PES 的 MFR 和 YI 变化率的影响

Tab. 2 Influence of end-capping agent on change rates of MFR and YI of PES

Samples	MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	MFR _{1h} /[g·(10 min) ⁻¹]	MFR change rate/%	YI
1 [#]	25.2	22.5	-10.71	23.4
2 [#]	28.7	26.2	-8.71	18.2
3 [#]	27.6	26.1	-5.43	19.6
4 [#]	25.8	24.2	-6.20	17.5
5 [#]	25.4	25.1	-1.18	16.3

时,MFR 变化率最小,且 YI 最低,说明此配方效果最好。这是因为苄端基和甲醇基端基结构的热稳定性比另外两个更高。

2.2 封端剂加入量的影响

表 3 为封端剂加入量对端基浓度的影响。由表 3 可知,在对比两种羟基封端剂碳酸二甲酯(聚合温度 120 °C、聚合时间 1 h)和氯化苄(聚合温度 170 °C、聚合时间 1 h)的用量分别变化时,树脂中端羟基的含量出现了不同的变化趋势,说明氯化苄的封端率比另一种高;同时对比两种端氯基封端剂对苯基苯酚(聚合温度 230 °C、聚合时间 1 h)和 CH₃ONa (聚合温度 120 °C、聚合时间 1 h)用量分别变化时,树脂中端氯基的含量出现了不同的变化趋势,说明 CH₃ONa 的封端率比另一种高。当两种封端剂加入量分别在 1% 和 2.0% 左右时,端基含量变化趋势明显减小,端基含量近属于同一水平,说明已经达到平衡点,再增加封端剂用量时,对封端效果影响不明显,说明已反应完全,过量残余封端剂反而会作为小分子残留在树脂中影响其热稳定性,因此封端剂的加入比例要适量。

表 3 封端剂加入量对端基浓度的影响

Tab. 3 Influence of addition amount of end-capping agent added on end-group concentration

Samples	Addition amount of HO ⁻ end capping agent/%	OH ⁻ end group concentration/(mmol·kg ⁻¹)		Addition amount of Cl ⁻ end capping agent/%	Cl ⁻ end group concentration/(×10 ⁻⁶ kg·kg ⁻¹)	
		Dimethyl carbonate	Benzyl chloride		p-Phenylphenol	Sodium methoxide
6 [#]	0	230	230	0	3 548	3 548
7 [#]	0.2	154	164	0.5	2 654	2 134
8 [#]	0.5	123	75	1	2 190	1 704
9 [#]	0.8	84	59	1.5	1 463	1 048
10 [#]	1.0	77	38	2	860	349
11 [#]	1.2	60	33	2.5	903	440

2.3 合成工艺的影响

封端反应时间能够使反应进行得更加充分,提高封端率^[1]。但是随着时间的延长可能存在产品色泽较深的问题,表 4 为采用氯化苄(加入比例为

1.0%,聚合温度 170 °C)和 CH₃ONa(加入比例为 2.0%,聚合温度 120 °C)为双端基封端剂时,不同封端反应时间对封端效果和产品色泽的影响。由表 4 可知,封端反应时间为 1 h 合成的样品的端基趋于

稳定(按10[#]样品的配方),且产品的色泽为浅黄色,但是随着封端时间的延长,虽然封端率略有提高,但是产品颜色却明显变为黄褐色,这严重影响产品品质,原因在于封端剂是小分子单体,长期处于体系高温下会有分解变质的风险,因此对于PES双端基的封端,选择封端反应时间为1 h为宜。

表4 封端反应时间对封端效果的影响

Tab. 4 Influence of capping reaction time on capping effect

Samples	Capping time/h	OH ⁻ end group/(mmol·kg ⁻¹)	Cl ⁻ end group/(×10 ⁻⁶ kg·kg ⁻¹)	YI
12 [#]	0.5	240	1 085	18.6
13 [#]	1	38	349	16.5
14 [#]	1.5	44	426	20.5
15 [#]	2	36	507	23.6
16 [#]	2.5	51	409	28.4

按10[#]样品的配方,当封端剂的加入比例和封端反应时间不变时,考察了反应温度对封端效果的影响,结果见表5。由表5可知,随着反应温度的升高,封端后PES的羟值呈现先降后升的变化趋势。在较低温度下,反应体系活性不足,封端反应难以进行完全。当温度升至170℃时,封端效率达到最优,羟值降至最低。然而,继续升高温度至180℃以上时,体系中副反应显著增加,导致封端率下降;同时,高温条件还会加剧树脂色泽劣化,使产品出现黄变甚至发暗现象。因此,在保证封端率满足要求的前提下,应选择适宜的反应温度,综合考虑确定最佳温度为170℃。

表5 封端反应温度对封端效果的影响

Tab. 5 Influence of capping reaction temperature on capping effect

Samples	Capping temperature/°C	OH ⁻ end group/(mmol·kg ⁻¹)	Cl ⁻ end group/(×10 ⁻⁶ kg·kg ⁻¹)	YI
17 [#]	150	224	2 081	16.6
18 [#]	160	52	386	17.5
19 [#]	170	38	349	16.5
20 [#]	180	78	654	28.4

2.4 聚合物表征分析

由FTIR曲线表征封端PES的结构^[12],如图5所示。其中,2[#]样品(封端剂为碳酸二甲酯和对苯基苯酚)的谱图中,1 500~1 480 cm⁻¹为连接苯环中心的联苯单键(C—C)的伸缩振动特征峰,1 600~1 450 cm⁻¹为联苯的苯环骨架振动特征峰,1 710~1 720 cm⁻¹为羰基(C=O)的双键受苯环共轭红移的伸缩振动特征峰,1 200~1 100 cm⁻¹为酯基单键(C—O)的伸缩振动峰,2 950~2 850 cm⁻¹为甲基的C—H伸缩振动峰,说明该样品为对苯基和甲酯基封端;5[#]样品(封端剂为

氯化苄和CH₃ONa)的谱图,2 960 cm⁻¹和1 380 cm⁻¹位置分别出现了甲基端基的C—H的伸缩振动峰和

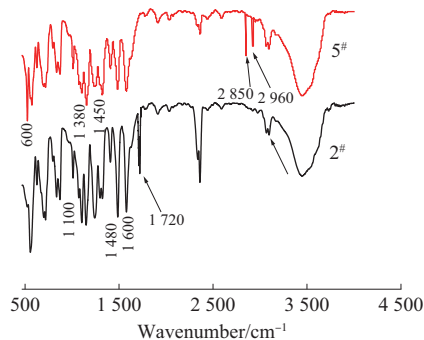


图5 双端封端的PES的FTIR曲线

Fig. 5 FTIR curves of double-end-capped PES

弯曲振动峰,苯甲基(苄基)的判断通过苯环骨架振动(1 600~1 450 cm⁻¹)、亚甲基C—H伸缩振动(2 920~2 850 cm⁻¹)和苯环面外弯曲(900~600 cm⁻¹)这三个特征峰识别,说明该样品含有甲基封端和苄基封端。

2.5 热稳定性测试分析

由于PES分子链的端基对PES的热稳定性具有较大的影响,高分子受热解聚总是从分子链末端断裂开始^[13-14],然后迅速逐一脱除,使聚合物分解而性能下降,而且端基活性越高解聚可能性越大。采用TG分析法对不同端基组成的PES进行了系统对比评估,如图6所示^[9]。不同端基热稳定性存在较大差异,表6为PES树脂热失重情况。从表6可以看出,PES热失重温度从高到低排序为5[#]>4[#]>2[#]>3[#]>1[#],说明随着封端剂的加入,PES树脂热失重温度比不加

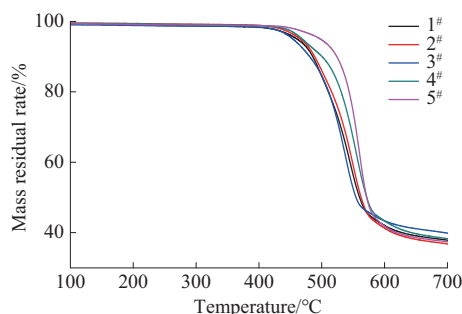


图6 双端封端的PES的TG曲线

Fig. 6 TG curves of double-end-capped PES

封端剂时有明显提高,而且氯化苄和CH₃ONa的封端效果最佳,此时起始热失重温度(568.3℃)和最大失重温度(594.2℃)均显著高于未封端样品及其他封端组合,与MFR评估的热稳定性相一致。因为碳酸二甲酯基活性较大,热稳定性较芳香类封端剂的

表6 PES树脂热失重情况

Tab. 6 Thermal weight loss of PES resin

Samples	Initial thermal decomposition temperature/°C	Maximum weight loss temperature/°C
1 [#]	542.1	576.4
2 [#]	538.2	581.5
3 [#]	545.6	577.8
4 [#]	556.6	587.8
5 [#]	568.3	594.2

热稳定性更差,所以优选芳香类封端剂。

2.6 力学性能对比测试分析

测试结果列于表7,可见4[#]和5[#]的拉伸强度和弯曲强度均较1[#]有所提高,而2[#]和3[#]有所降低,并且2[#]、

3[#]、4[#]、5[#]的缺口冲击强度都低于1[#]。这说明,用氯化苄和对苯基苯酚封端的比不加封端剂的PES的拉伸强度和弯曲强度均有不同程度的增加而冲击强度稍微降低,这是因为极性端基基团的加入会增加分子链的刚性,而碳酸二甲酯的封端使得断裂伸长率明显降低,说明其分子结构与PES树脂基体相容性不佳,可能产生了相分离,分子链发生团聚,导致树脂的内应力增加。CH₃ONa封端后形成的甲基,也能增加树脂稳定性,给树脂的韧性和强度起到了正面作用^[15]。

表7 封端反应温度对封端效果的影响

Tab. 7 Influence of capping reaction temperature on capping effect

Samples	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Flexural strength/MPa	Flexural modulus/MPa	Notched impact strength/(kJ·m ⁻²)
1 [#]	90.6	65.2	125.5	2 750	8.3
2 [#]	86.5	42.5	124.6	2 629	8.1
3 [#]	85.2	49.7	124.6	2 885	7.6
4 [#]	93.5	64.5	125.7	2 761	7.8
5 [#]	92.3	63.3	126.4	2 772	7.9

3 结论

(1)封端剂种类对PES双端基封端效果具有显著影响。在四种封端剂组合中,氯化苄与CH₃ONa的组合效果最佳,其封端后树脂的MFR变化率最小(-1.18%),YI最低(16.3),热稳定性最优。FTIR分析证实了苄基和甲基封端结构的成功引入。

(2)封端剂用量对端基浓度具有明显的调控作用。氯化苄和CH₃ONa的最佳添加量分别为1%和2%,此时端羟基浓度和端氯基浓度分别降至38 mmol/kg和349×10⁻⁶ kg/kg。继续增加封端剂用量对端基浓度降低效果不明显,反而因残余小分子影响树脂热稳定性。

(3)封端反应时间与温度对封端效果及产品色泽影响显著。最佳封端时间为1 h,此时端基浓度趋于稳定且产品色泽为浅黄色;延长反应时间虽可使封端率略有提高,但产品色泽明显劣变为黄褐色。最佳封端温度为170 °C,温度过低反应活性不足,温度过高则副反应增多且色泽劣化加剧。

(4)双端基同步封端显著提升了PES的热稳定性。最优封端样品(氯化苄+CH₃ONa)的起始热失重温度(568.3 °C)和最大失重温度(594.2 °C)均显著高于未封端样品及其他封端组合,表明刚性芳香族及甲基封端结构有效抑制了分子链末端的热降解反应。

(5)力学性能测试表明,刚性封端基团的引入使树脂的拉伸强度和弯曲强度略有增加,缺口冲击强度轻微下降,说明封端基团的刚性增强了分子链刚性,在提升强度的同时对韧性产生了一定的不利影响。

参考文献

- [1] 代惊奇,高红军,陈锐斌,等.一种含甲氧基二苯砜醚基的聚醚砜树脂及其合成方法及应用:CN107793567B[P]. 2020-04-14.
DAI Jingqi, GAO Hongjun, CHEN Ruibin, et al. Polyether sulfone resin containing methoxy diphenyl sulfone ether group, and synthesis method and application thereof:CN107793567B[P]. 2020-04-14.
- [2] 路丽园,董福蕾,郭雪莉,等.硅烷改性聚醚密封胶的研究进展[J]. 山东化工, 2023, 52(4):75-78.
LU Liyuan, DONG Fulei, GUO Xueli, et al. Research progress of silane-modified polyether sealants[J]. Shandong Chemical Industry, 2023, 52(4):75-78.
- [3] 克诺特·W,杜齐克·H,亨宁·F,等.烷基碳酸酯封端的聚醚硅氧烷及其制备方法:CN102911361A[P]. 2013-02-06.
KNOTT W, DUDZIK H, HENNING F, et al. Alkyl carbonate end-capped polyethersiloxanes and method for its manufacture: CN102911361A[P]. 2013-02-06.
- [4] 江林峰,李春亚,李太菲,等.一种高热稳定性甲氧基封端砜聚合物及其制备方法和在餐具上的应用:CN110452382A[P]. 2019-11-15.
JIANG Linfeng, LI Chunfa, LI Taifei, et al. High-heat stability methoxy-terminated sulfone polymer, preparation method thereof, and application of polymer in tableware:CN110452382A[P]. 2019-

- 11-15.
- [5] 宋媛媛,李茜妍,李双儿,等.环氧基封端超支化聚芳醚酮增韧双酚A环氧树脂[J].高分子学报,2026,57(1):168-179.
- SONG Yuanyuan, LI Xiyan, LI Shuang, et al. Epoxy-terminated hyperbranched poly(arylene ether ketone)toughened bisphenol A epoxy resin[J]. Acta Polymerica Sinica, 2026, 57(1):168-179.
- [6] 韦伯·M, 马勒茨寇·C, 朗格·G, 等.制备具有低卤素含量的聚二苯基砜聚合物的方法:CN102498158A[P]. 2014-04-30.
- WEBER Martin, CHRISTIAN Maletzko, LANGER Gudrun, et al. Method for producing low-halogen polybiphenylsulfone polymers. CN102498158A[P]. 2014-04-30.
- [7] 李春亚,李太菲,丁玉堂,等.一种低氯含量封端砜聚合物及其制备方法和应用:CN110128656B[P]. 2021-07-02.
- LI Chunya, LI Taifei, DING Yutang, et al. Low-chlorine-content terminated sulfone polymer as well as preparation method and application thereof. CN110128656B[P]. 2021-07-02.
- [8] M·韦伯, C·马勒茨寇, G·朗格, 等.生产低氯聚联苯砜聚合物的方法:CN102365312A[P]. 2012-02-29.
- WEBER M, CHRISTIAN M, LANGER G, et al. Method for producing low-chlorine polybiphenyl sulfone polymers: CN102365312A[P]. 2012-02-29.
- [9] 费红,俞清.高封端率聚醚的合成研究[J].化工时刊,2012,26(3):18-20.
- FEI Hong, YU Qing. Study on synthesis of high blocking rate of alkyl-capped polyether[J]. Chemical Industry Times, 2012, 26(3):18-20.
- [10] 周明松,黄恺,邱学青,等.水相电位滴定法测定木质素的酚羟基和羧基含量[J].化工学报,2012,63(1):258-265.
- ZHOU Mingsong, HUANG Kai, QIU Xueqing, et al. Content determination of phenolic hydroxyl and carboxyl in lignin by aqueous phase potentiometric titration[J]. CIESC Journal, 2012, 63(1):258-265.
- [11] 陈锐斌,高红军,孙学科,等.高热稳定性封端聚苯砜树脂的合成及表征[J].工程塑料应用,2018,46(11):25-29.
- CHEN Ruibin, GAO Hongjun, SUN Xueke, et al. Synthesis and characterization of end group modified PPSU with high thermostability[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(11):25-29.
- [12] JOEL S, OWENS C. Method for preparing poly(arylethersulfone) polymer and polymer composition and article comprising same: CN121378749A[P]. 2026-01-23.
- [13] 顾宏剑.耐高温可溶解双二氮杂萘酮结构聚芳醚的合成与性能[D].大连:大连理工大学,2024.
- GU Hongjian. Synthesis and properties of high-temperature resistant and soluble poly(aryl ether)s containing bisphthalazinone moieties[D]. Dalian:Dalian University of Technology, 2024.
- [14] 余自力,杨杰,伍齐贤,等.聚苯硫醚酮(PPSK)热转变行为的初步研究[J].高分子材料科学与工程,1997,13(1):123-126.
- YU Zili, YANG Jie, WU Qixian, et al. Preliminary study on thermal transition behavior of polyphenylene sulfide ketone (PPSK)[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 1997, 13(1):123-126.
- [15] 郝励.高弹性改性聚醚密封胶的制备与密封性能研究[J].化学与粘合,2024,46(2):142-146.
- HAO Li. Study on the preparation and sealing performance of modified polyether sealant with high elasticity[J]. Chemistry and Adhesion, 2024, 46(2):142-146.