

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.03.003

成盐剂体系对聚醚砜树脂合成与性能的影响

王道波^{1,2}, 高红军^{1,2}, 孙学科^{1,2}, 陈锐斌^{1,2}, 姜苏俊^{1,2}, 曹民^{1,2}

(1. 金发科技股份有限公司国家认定企业技术中心, 广东省特种工程塑料重点实验室, 广州 510663; 2. 珠海万通特种工程塑料有限公司, 广东珠海 519000)

摘要: 通过缩聚系统研究了成盐剂体系中的 $K_2CO_3 : Na_2CO_3$ 配比及成盐剂过量比和平均粒径等参数对聚醚砜(PESU)树脂合成过程中成盐反应时间、溶液黏度的影响, 并利用高压毛细管流变仪和高温注塑方法对合成的 PESU 热稳定性和颜色等级进行了测试和对比研究。研究发现, 成盐剂最优配方为复合成盐剂体系 $K_2CO_3 : Na_2CO_3$ 物质的量之比 1 : 5、成盐剂过量比 7%、成盐剂平均粒径 31 μm 。对于研究的 PESU 聚合体系, 采用上述成盐剂配方可实现成盐反应时间的大幅缩短, 且聚合所得到的 PESU 树脂具有较高的热稳定性和较低黄色指数, 从而实现了实际生产过程中 PESU 树脂合成成本的降低和外观性能的提升。

关键词: 聚醚砜; 缩聚; 成盐**中图分类号:** TQ324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)03-0014-06

Influences of Salt-forming Agent Systems on Synthesis and Properties of Poly(ether sulfone) Resin

Wang Daobo^{1,2}, Gao Hongjun^{1,2}, Sun Xueke^{1,2}, Chen Ruibin^{1,2}, Jiang Sujun^{1,2}, Cao Min^{1,2}

(1. National-certified Enterprise Technology Center, Guangdong Key Laboratory for Specialty Engineering Plastics, Kingfa Science and Technology Co. Ltd., Guangzhou 510663, China; 2. Zhuhai Vantec Specialty Engineering Plastics Co. Ltd., Zhuhai 519000, China)

Abstract : According to condensation polymerization, the salification time and inherent viscosity of poly(ether sulfone) (PESU) polymers in the synthesis process were studied with different parameters of salification reaction systems, including the molar ratio of potassium carbonate / sodium carbonate ($K_2CO_3 : Na_2CO_3$), excess ratio and average size of salt-forming agent. Meantime, the thermal stability and color level of the PESU polymers were studied through high pressure capillary rheological test and high temperature injection molding methods. Systematic results indicate that the optimum formula of the salt-forming agent is as follows : the $K_2CO_3 : Na_2CO_3$ is 1 : 5, the excess ratio is 7% and the average size is 31 μm . Under the optimum formula, the salification time can be obvious shortened, better thermal stability and lower yellow color of PESU resin can be obtained, the reduction of polymerization cost and appearance performance improvement of PESU in practical production process are realized.

Keywords : poly(ether sulfone) (PESU) ; condensation polymerization ; salification

聚醚砜(PESU)是英国帝国化学工业公司于1972年开始商品化的一类砜聚合物,其高分子链内具有苯环、砜基和醚键,耐热、耐氧化,玻璃化转变温度约为225℃,热变形温度高达200℃,并且在-40~210℃展示出较高的强度以及韧性,是特种工程塑料中同时具有高透明度和耐高温且力学性能优异的一类树脂品种,并且满足食品与药品管理局和欧洲食品安全署和环境保护署相关组织对与水、食品、药物和血液接触的聚合物材料的特定要求,广泛

应用于电子电气、食品、消费、医疗、运输等行业^[1-4]。

PESU树脂的聚合工艺技术决定了其综合性能。现有工业化生产实施过程中, PESU树脂聚合以4,4'-二氯二苯砜和4,4'-二羟基二苯砜为单体在成盐剂如 Na_2CO_3 作用下进行溶液缩聚反应,其聚合过程分为成盐阶段和聚合阶段^[5-8]。成盐阶段是4,4'-二羟基二苯砜与成盐剂的弱酸弱碱反应,成盐反应得到的双酚盐与4,4'-二氯二苯砜发生亲核取代缩聚反应得到PESU树脂。随着PESU树脂

基金项目: 广州市科技计划项目(201906010019)**通信作者:** 高红军,博士,高级工程师,主要从事特种工程塑料研究 E-mail: gaohongjun@kingfa.com.cn**收稿日期:** 2021-01-07**引用格式:** 王道波,高红军,孙学科,等. 成盐剂体系对聚醚砜树脂合成与性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(3) : 14-19.

Wang Daobo, Gao Hongjun, Sun Xueke, et al. Influences of salt-forming agent systems on synthesis and properties of poly(ether sulfone) resin[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(3) : 14-19.

合成的深入研究,为实现树脂高效快速成盐和聚合,并获得树脂热稳定性和颜色等级的提升,多种成盐反应体系逐渐得到深入研究,如 NaOH 或 KOH 体系、碱金属碳酸盐体系、碱金属碳酸氢盐体系等。这些研究工作中,碱金属碳酸盐体系逐渐成为成盐体系的主流。笔者对碱金属碳酸盐体系进行了系统研究,重点针对 K_2CO_3 / Na_2CO_3 的复合成盐体系,研究其复合配比、过量比、平均粒径等参数对树脂成盐聚合的影响,并利用高压毛细管流变仪和高温注塑的方法系统评估不同参数对树脂热稳定性和黄色指数(YI)的影响,为高性能 PESU 树脂的合成工艺研究提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

环丁砜:纯度 99.5%,辽阳光华化工有限公司;
高纯无水 Na_2CO_3 :纯度 99.8%,台湾六和集团;
无水 K_2CO_3 :纯度 99.5%,广州化学试剂厂;
4,4'-二氯二苯砜:纯度 99.6%,台湾六和集团;
4,4'-二羟基二苯砜:纯度 99.8%,台湾六和集团;

团;

二甲苯:纯度 99.5%,广州化学试剂厂;
N, N-二甲基乙酰胺(DMAC):分析纯,广州化学试剂厂。

1.2 主要仪器及设备

乌氏黏度计:NCY 型,上海思尔达科学仪器有限公司;

高压毛细管流变仪:Rosand RH2000 型,英国 Malvern 仪器有限公司;

色差计:ColorEye 7000A 型,美国 Xrite 公司。

1.3 PESU 树脂合成

PESU 树脂聚合原理属于溶液缩聚原理。以 4,4'-二羟基二苯砜和 4,4'-二氯二苯砜为单体、以环丁砜为溶剂进行亲核取代溶液缩聚,合成方法参照相关文献所述^[9-12]。具体如下:在装有温度计、氮气管、换热器、搅拌器和分水器的 50 L 聚合釜中依次加入 3.724 kg (20 mol) 的 4,4'-二羟基二苯砜,5.858 kg (20.4 mol) 的 4,4'-二氯二苯砜,再加入 24 kg 环丁砜溶剂,升温至 120℃后加入适量过量比的具有特定体积和平均粒径的成盐剂(Na_2CO_3 或 Na_2CO_3 与 K_2CO_3 的混合物),成盐剂的过量比是成盐剂对 4,4'-二羟基二苯砜的物质的量的过量比例,即成盐剂的过量比 $=[(\text{成盐剂物质的量} / 4,4'\text{-二羟基二苯砜物质的量}) - 1] \times 100\%$;之后加入 5 L

二甲苯,搅拌,二甲苯经分水器回流至釜内,反应生成的水进入分水器下层并排出;快速升温至 210℃,并在 210℃下保持 1~3 h 进行成盐反应,当观察至无水珠流入分水器后,完全排出分水器中的液体,停止回流,升温至 235℃,保持 3 h,之后结束反应,停止搅拌和加热,取样测定溶液黏度,把物料转移至纯水中析出得到白色条状固体,再用粉碎机破碎成 1 mm 左右的粉末;将所得到的粉末转移至 100 L 纯化釜中,经纯水煮沸 1 h,离心过滤除去水分,过滤得到的聚合物湿料重复纯化,以除去聚合溶剂环丁砜和副产物盐,直至滤液用硝酸银溶液检测不变浑浊为止,过滤后聚合物在 120℃下真空干燥至恒重,即得 PESU 树脂粉末。

1.4 测试与表征

比浓对数黏度测试:利用乌氏黏度计测试,内径为 0.7 mm,聚合物溶解在 DMAc 中,质量浓度为 0.01 g/mL,测试温度为 25℃,比浓对数黏度由式(1)计算得到。

$$\text{比浓对数黏度} = \ln \eta_r / C \quad (1)$$

式中: η_r ——相对黏度;

C——配制溶液的质量浓度。

熔体黏度变化率测试:将 PESU 样品在 130℃烘箱中干燥 5 h 以除去水分,然后采用高压毛细管流变仪测试不同时间(10 min,30 min,1 h 和 2 h)的熔体黏度,测试温度为 380℃,剪切速率 1000 s^{-1} ,口模内径为 1 mm、长度为 40 mm,熔体黏度变化率由式(2)计算得到。

$$\text{熔体黏度变化率} = [(\eta_{2 \text{ h}} - \eta_{10 \text{ min}}) / \eta_{10 \text{ min}}] \times 100\% \quad (2)$$

式中: $\eta_{10 \text{ min}}$ ——10 min 时间点的熔体黏度;

$\eta_{2 \text{ h}}$ ——2 h 时间点的熔体黏度。

YI 测试:利用双螺杆挤出机将聚合得到的 PESU 粉末树脂在 290~320℃下挤出得到 PESU 粒料,在 380℃下注塑得到厚度 2 mm 色板,利用色差计按照 HG/T 3862-2006 测定色板的 YI 值,以 YI 值评估树脂黄度。

2 结果与讨论

2.1 PESU 的聚合与配方

PESU 聚合反应方程式如图 1 所示,主要聚合配方见表 1。聚合过程分为成盐阶段和聚合反应阶段,首先在成盐阶段,以碱金属碳酸盐(K_2CO_3 和 Na_2CO_3)为成盐剂,以环丁砜为溶剂,4,4'-二羟基二苯砜与碳酸盐反应得到具有反应活性的双酚盐,同时生成副产物水,水在共沸剂共沸作用下冷凝进入

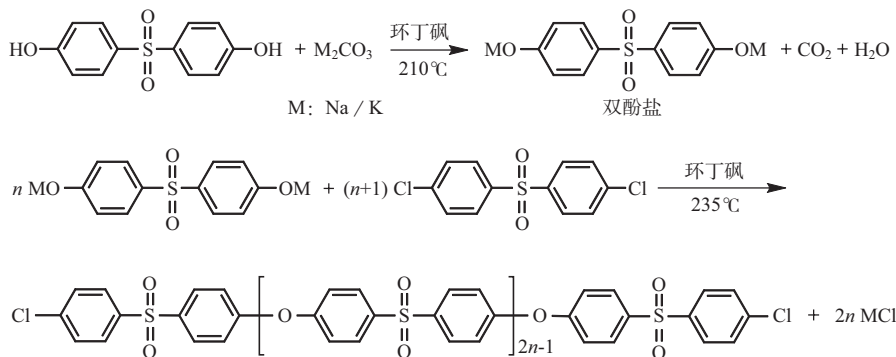


图1 PESU的聚合反应方程式

表1 PESU的聚合配方及溶液比浓对数黏度

批 次	4,4'-二羟基二苯砜 物质的量 / mol	4,4'-二氯二苯砜 物质的量 / mol	成盐剂			比浓对数黏度 / (dL · g ⁻¹)
			K / Na 比例 ¹⁾	平均粒径 / μm	过量比 / %	
PESU-1	20	20.4	0 : 1	109	10	0.356
PESU-2	20	20.4	1 : 50	109	10	0.358
PESU-3	20	20.4	1 : 20	109	10	0.361
PESU-4	20	20.4	1 : 10	109	10	0.358
PESU-5	20	20.4	1 : 5	109	10	0.357
PESU-6	20	20.4	1 : 2	109	10	0.359
PESU-7	20	20.4	1 : 5	109	9	0.358
PESU-8	20	20.4	1 : 5	109	8	0.359
PESU-9	20	20.4	1 : 5	109	7	0.361
PESU-10	20	20.4	1 : 5	109	6	0.357
PESU-11	20	20.4	1 : 5	109	5	0.355
PESU-12	20	20.4	1 : 5	74	7	0.358
PESU-13	20	20.4	1 : 5	57	7	0.359
PESU-14	20	20.4	1 : 5	31	7	0.360
PESU-15	20	20.4	1 : 5	10	7	0.358

注: 1) K / Na 比例为 K₂CO₃ : Na₂CO₃ 物质的量之比。

分水器下层,并逐渐排出体系,当无水冷凝后即可判断成盐反应基本完成。之后在聚合反应阶段,高温下,双酚盐与单体4,4'-二氯二苯砜发生亲核取代缩聚反应,分子链不断增长,聚合体系黏度不断增大,当聚合3 h后,聚合体系黏度不发生明显变化,最终溶液黏度测试结果见表1,利用乌氏黏度仪测定最终溶液的比浓对数黏度。聚合反应结束后,聚合物在水中沉析,溶剂和副产物盐经纯化分离后即可获得PESU树脂。

在聚合过程中,单体4,4'-二氯二苯砜与4,4'-二羟基二苯砜的物质的量之比为1.02,即在前者稍微过量情况下反应,以此获得氯苯端基的PESU树脂,而氯苯端基的PESU树脂具有较高的耐热性能,高温注塑加工耐热性优异。同时,根据聚砜类树脂缩聚原理,单体配比决定树脂黏度,在成盐剂配方变动条件下,研究的15批次树脂在聚合结束后,其溶液的比浓对数黏度均在(0.360 ± 0.005) dL/g范围内(如表1所示),黏度波动较小,也反映了聚合反应的可控性较强,最终树脂分子量较接近。

2.2 成盐剂组成的影响

碱金属碳酸盐成盐剂是PESU树脂合成的主要成盐剂,基于规模化生产原材料供应和价格情况,重点研究了两种成盐剂即K₂CO₃和Na₂CO₃对树脂合成的影响。首先在成盐剂平均粒径109 μm、成盐剂过量比10%条件下,重点研究了不同复合成盐剂组成即K₂CO₃和Na₂CO₃物质的量之比(K/Na比例)对成盐反应时间、热稳定性和YI的影响。

K/Na比例对成盐反应时间和熔体黏度变化率的影响如图2所示。

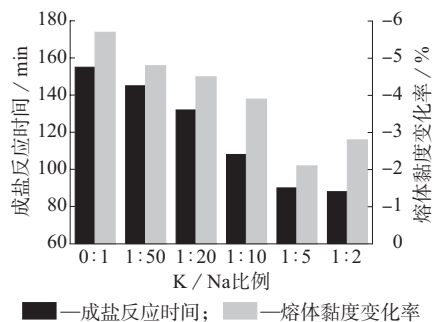


图2 不同K/Na比例时的成盐反应时间和熔体黏度变化率

在成盐反应过程中,快速升温至 210℃ 开始恒温至无水冷凝即为成盐反应时间。由图 2 可以看出,聚合体系的成盐反应时间随着复合成盐剂中 K_2CO_3 比例的提高,成盐反应时间呈现逐渐缩短趋势,成盐反应时间依次为 155,145,132,108,90,88 min。成盐反应时间由成盐剂仅为 Na_2CO_3 时的 155 min 降低至复合成盐剂 K/Na 比例=1:2 时的 88 min,同时复合成盐剂 K/Na 比例=1:5 时成盐反应时间已经降至 90 min,与 K/Na 比例=1:2 接近。

成盐剂与 4,4'-二羟基二苯砜的反应属于固液界面反应,成盐剂几乎不溶于溶剂,而 4,4'-二羟基二苯砜溶解于溶剂中,不同成盐剂与 4,4'-二羟基二苯砜反应形成的酚钠盐或酚钾盐产物微溶于溶剂。成盐反应时间不同的原因可归结于:①不同成盐剂与 4,4'-二羟基二苯砜的反应活性不同, K_2CO_3 碱性相对较强,反应速度快;②成盐反应产物酚钾盐在溶剂中的溶解度高于酚钠盐,在固液界面更易溶于溶剂而减少对成盐反应的不利影响^[13]。

同时,利用毛细管流变仪对不同成盐剂体系的聚合物在 380℃ 下熔体黏度变化率进行评估,以对比不同聚合物的熔体稳定性,并以熔体黏度变化率来反映其热稳定性^[14-16]。图 2 显示,成盐剂 K/Na 比例=0:1,1:50,1:20,1:10,1:5,1:2 的聚合体系在上述反应条件下,熔体黏度变化率依次为 -5.7%, -4.8%, -4.5%, -3.9%, -2.1% 和 -2.9%。聚合物熔体黏度均呈现减小现象,聚合物在高温长时间加热下树脂分子链出现少量的降解,熔体黏度变化率的绝对值越大,其降解程度越大,热稳定性越差,聚合物耐热性越差。对比六种聚合物可以发现,随着 K_2CO_3 比例的提高,熔体黏度变化率绝对值逐渐减小,当 K/Na 比例=1:5 时,熔体黏度变化率绝对值最小,而当 K/Na 比例=1:2 时,熔体黏度变化率绝对值稍有增大。

表 2 为不同 K/Na 比例下 PESU 树脂的 YI 值。由表 2 可以发现, YI 值具有与熔体黏度变化率相同的变化规律, YI 值由 PESU-1 的 26.5 逐渐降低至 PESU-5 的 23.2, PESU-6 的 YI 值则稍有增大,为 24.1,与其熔体黏度变化率具有较强的一致性。随着成盐剂中 K_2CO_3 比例的提高,成盐反应时间缩短,考虑到溶剂 TMS 会在高温下发生微量分解,且温度越高、时间越长,分解程度越大,分解产物如 SO_2 、醛类或烯烃类等杂质对聚合产生不利影响^[17],进而最终影响聚合物热稳定性和 YI。因此,成盐反应时间

的缩短有利于聚合物热稳定性的提高和 YI 的降低。PESU-6 的成盐反应时间与 PESU-5 接近,而 YI 偏高可能归结于 K_2CO_3 比例提高、体系碱性较大对聚合物主链降解可能存在不利作用。通过对比 PESU 热稳定性和 YI,在成盐剂平均粒径和过量比相同条件下,优选成盐剂 K/Na 比例=1:5 的复合成盐剂体系。

表 2 不同 K/Na 比例 PESU 树脂 YI

批次	K/Na 比例	YI
PESU-1	0:1	26.5
PESU-2	1:50	24.7
PESU-3	1:20	24.6
PESU-4	1:10	23.4
PESU-5	1:5	23.2
PESU-6	1:2	24.1

2.3 成盐剂过量比的影响

在优选的复合成盐剂体系下,考虑到弱酸弱碱的成盐反应的化学平衡过程中反应物用量对反应速率有直接影响,在成盐剂平均粒径 109 μm 、成盐剂 K/Na 比例=1:5 条件下,详细研究对比了不同成盐剂过量比(5%,6%,7%,8%,9% 和 10%)对成盐反应时间、热稳定性和 YI 的影响。

成盐剂过量比与成盐反应时间和熔体黏度变化率的关系如图 3 所示。

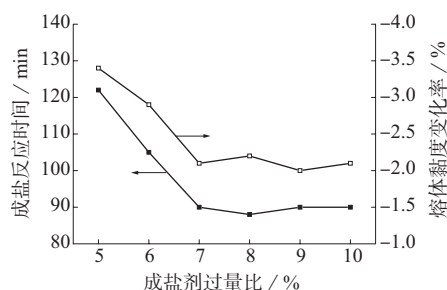


图 3 成盐剂过量比与成盐反应时间和熔体黏度变化率关系曲线

成盐剂过量比反映酸碱反应中弱碱性成盐剂的用量。图 3 显示,成盐剂过量比对成盐反应时间影响较大。成盐剂过量比由 5% 增大至 7% 后,成盐反应时间由 122 min 逐渐降低至 90 min,成盐剂过量比为 7%~10% 时,成盐反应时间基本在 90 min 左右,整体反应速率维持相对稳定。同时,成盐剂过量比并不影响树脂的比浓对数黏度,但不同过量比下成盐反应时间与熔体黏度呈现同样规律性变化。成盐剂过量比分别为 5% 和 6% 时,熔体黏度变化率分别为 -3.4% 和 -2.9%,而成盐剂过量比为 7%~10% 时,熔体黏度变化率相对较小,仅在 -2.0% 左右,反映出成盐剂过量比与树脂热稳定性的关联性。同样地,通过高温注塑对树脂 YI 值进行

评估,结果列于表3。由表3可以看出,YI值虽然变化并不大,但仍呈现与熔体黏度变化率较为一致的规律。其中,PESU-7~PESU-9的YI值相对较小,即成盐剂过量比为7%~9%时,树脂体系具有较浅的颜色。因此,在成盐剂平均粒径109 μm 、成盐剂K/Na比例=1:5条件下,优选7%作为较优的成盐剂过量比。

表3 不同成盐剂过量比的 PESU 树脂 YI

批 次	成盐剂过量比 / %	YI
PESU-5	10	23.2
PESU-7	9	22.6
PESU-8	8	22.8
PESU-9	7	22.5
PESU-10	6	23.1
PESU-11	5	23.7

2.4 成盐剂平均粒径的影响

在固液界面成盐反应过程中,成盐剂粒径会对成盐反应过程有较大的影响。在复合成盐剂K/Na比例=1:5、成盐剂过量比7%条件下,研究了五种不同成盐剂平均粒径(109,74,57,31,10 μm)对成盐反应时间、热稳定性和YI的影响。

成盐剂平均粒径与成盐反应时间和熔体黏度变化率的关系如图4所示。图4显示,随着成盐剂平均粒径由109 μm 逐渐减小到10 μm ,成盐反应时间由90 min逐步降低至65 min。成盐剂粒径越小,比表面积越大,成盐反应的固液界面面积相对较大,4,4'-二羟基二苯砜(双酚)与成盐剂的成盐反应速率越大,如图5所示。同样地,熔体黏度变化率尽管变化不大,但与成盐反应时间仍具有较一致的变化趋势,其绝对值随粒径减小而减小,而在平均粒径31 μm 时,熔体黏度变化率绝对值最小,达到-1.5%。同时,研究了树脂YI值与成盐剂平均粒径的相关性,结果见表4。由4可知,YI值与熔体黏度变化率呈现相似的变化规律,但相对变化较小,即反映平均粒径对树脂YI影响程度相对不大,平均粒径降至57 μm 时,YI值即低于22。综合来说,优选成盐剂平均粒径 ≤ 31 μm 。

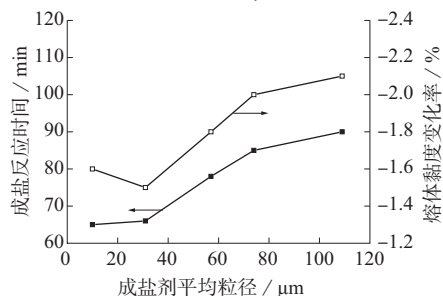


图4 成盐剂平均粒径与成盐反应时间和熔体黏度变化率关系曲线

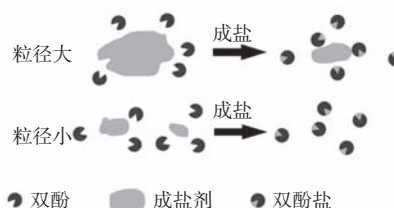


图5 成盐剂粒径大小对成盐反应影响示意图

表4 不同成盐剂平均粒径的 PESU 树脂 YI

批 次	成盐剂平均粒径 / μm	YI
PESU-9	109	22.5
PESU-12	74	22.1
PESU-13	57	21.8
PESU-14	31	21.5
PESU-15	10	21.6

3 结论

(1) 采用溶液缩聚的方法对比了不同成盐剂组成、成盐剂过量比和成盐剂平均粒径对 PESU 聚合反应时间和溶液黏度的影响,并利用高压毛细管流变仪和高温注塑系统评估了不同成盐剂体系对 PESU 热稳定性和YI的影响,结果显示,所优化的成盐剂体系配方为:复合成盐剂体系中 $\text{K}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{CO}_3$ 物质的量之比1:5、成盐剂过量比7%、成盐剂平均粒径31 μm ,在优化的成盐剂体系配方下,合成的 PESU 树脂成盐反应时间降至66 min,熔体黏度变化率降至-1.5%,YI值降至21.5。

(2) 通过研究成盐剂组成、用量和粒径对 PESU 聚合过程和树脂性能的影响,获得了较优的成盐剂配方体系,可制备得到高热稳定性、浅色的 PESU 树脂,对 PESU 树脂的实际产业化生产应用具有较大的指导意义。

参考文献

- [1] 刘朝艳. 2018~2019年世界塑料工业进展(II)[J]. 塑料工业, 2020, 48(4):1-14.
Liu Chaoyan. Progress of the world's plastics industry from 2018 to 2019(II)[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(4):1-14.
- [2] 冯刚. 我国特种工程塑料产业化发展的问题与对策[J]. 现代化工, 2019, 39(8):11-15.
Feng Gang. Problems in industrialization of special engineering plastics in China and countermeasures[J]. Modern Chemical Industry, 2019, 39(8):11-15.
- [3] 肖周杰, 赵建青, 刘述梅, 等. 砜聚合物及其复合材料的研究进展[J]. 广东化工, 2018, 45(1):75-78.
Xiao Zhoujie, Zhao Jianqing, Liu Shumei, et al. Research development of polyarylsulfone and its composites[J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(1):75-78.
- [4] Zheng Xiaoyi, Pu Zejun, Hu Linqing, et al. Synthesis and properties of high performance polysulfone resin with low dielectric constant

- and dielectric loss[J]. Journal of Materials Science:Materials in Electronics,2019,30:18 168-18 176.
- [5] Zhao Nan, Liu Tao, Liu Zhongzhu, et al. Synthesis and properties of sulfonated biphenyl poly (ether sulfone) and its mixed-matrix membranes containing carbon nanotubes for gas separation[J]. Journal of Applied Polymer Science,2017,134(29):44 995-45 003.
- [6] Zhang Yunhe, Geng Zhi, Niu Sen, et al. Preparation and applications of low-dielectric constant poly aryl ether[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research,2020,3(4):175-185.
- [7] 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 :CN102498158[P].2014-04-30.
- Weber M, Maletzko C, Lange G, et al. Method for producing low-halogen polybiphenylsulfone polymers:CN102498158[P].2014-04-30.
- [8] 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 poly(phenylene sulfone) with high thermostability[J]. Engineering Plastics Application, 2018,46(11):25-29.
- [9] 石婉玲,张守海,步肖曼,等. 含二侧苯基杂萘联苯聚芳醚砜的合成与性能 [J]. 高分子材料科学与工程,2019,35(3):32-36.
- Shi Wanling, Zhang Shouhai, Bu Xiaoman, et al. Synthesis and properties of poly(phthalazinone ether sulfone)s containing pendant diphenyl groups[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019,35(3):32-36.
- [10] 张梦晗,杜垠龙,栾加双,等. 侧链含卟啉的聚芳醚砜共聚物的制备及表征 [J]. 中国科技论文,2016,11(18):2087-2090.
- Zhang Menghan, Du Yinlong, Luan Jiashuang, et al. Preparation and characterization of poly(arylene ether sulfone)s bearing porphyrin pendants[J]. China Sciencepaper,2016,11(18):2087-2090.
- [11] Nagane S S, Kuhire S S, Mane S R, et al. Partially bio-based aromatic poly(ether sulfone)s bearing pendant furyl groups: Synthesis, characterization and thermo-reversible cross-linking with a bismaleimide[J]. Polymer Chemistry,2019,10:1 089-1 098.
- [12] Kawaguchi Y, Matsumoto K, Jikei Mitsutoshi. Synthesis and healing properties of poly(arylene ether sulfone)-poly(alkyl disulfide) multiblock copolymers[J]. Journal of Polymer Science Part A:Polymer Chemistry,2018,56(13):1 358-1 365.
- [13] 卜小蒙. 聚醚砜合成工艺的再研究 [D]. 淄博: 山东理工大学, 2013.
- Bu Xiaomeng. Reinvestigation of the synthesis process of polyethersulfone[D]. Zibo:Shandong University of Technology, 2013.
- [14] 高红军,章明秋,曹民,等. 新型聚芳醚砜共聚物的制备及其性能 [J]. 工程塑料应用,2016,44(10):1-5.
- Gao Hongjun, Zhang Mingqiu, Cao Min, et al. Synthesis and property of novel poly(aryl ether sulfone) copolymers[J]. Engineering Plastics Application,2016,44(10):1-5.
- [15] Yan Guangming, Hu Quan, Zhang Gang, et al. Copolymers of poly(arylene sulfide sulfone) / poly(ether sulfone):Synthesis, structure, and rheology properties[J]. Journal of Applied Polymer Science,2018,135(29):46 534-46 539.
- [16] Feng Yingnan, Han Gang, Zhang Liling, et al. Rheology and phase inversion behavior of polyphenylenesulfone (PPSU) and sulfonated PPSU for membrane formation[J]. Polymer,2016,99(2):72-82.
- [17] 王峰. 芳烃抽提环丁砜降解问题分析及对策 [J]. 炼油与化工, 2012,23(2):27-29.
- Wang Feng. Analysis on sulfolane degradation during aromatic extraction and countermeasures[J]. Refining and Chemical Industry,2012,23(2):27-29.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2019 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会,共编辑、出版了 20 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,现以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 2004~2019 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》,优惠价 400 元/套。

2. 2000~2019 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘,优惠价 300 元/盘。本光盘除收录 2000~2019 年 20 本《论文集》的全部内容外,还包括约 3 600 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址:山东济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位:《工程塑料应用》编辑部

邮 编:250031

电 话:(0531)85878223 85878057 85878278

传 真:(0531)85947355

银行汇款

户 名:山东非金属材料研究所

开户银行:中国工商银行济南市经十一路支行

帐 号:1602001229014425546

网上订购:<http://www.epa1973.com>