

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.05.002

N-酰化咪唑啉-2-亚胺镍催化剂制备环烯烃共聚物

李彦青^{1,2}, 肖茹¹, 蔡正国¹

(1. 东华大学材料科学与工程学院, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620; 2. 广西科技大学生物与化学工程学院, 广西柳州 545006)

摘要:在助催化剂二氯乙基铝(EtAlCl₂)活化作用下,以N-酰化咪唑啉-2-亚胺镍配合物有效催化了降冰片烯/1-己烯共聚,制备出含1-己烯柔性支链的聚(降冰片烯/1-己烯)环烯烃共聚物,研究了助催化剂用量、反应温度及1-己烯反应单体用量对催化剂催化活性及所得聚合物结构和性质的影响。结果表明,N-酰化咪唑啉-2-亚胺镍配合物不仅可高活性催化降冰片烯/1-己烯共聚[催化活性最高达 3.88×10^5 g/(mol·h)],且即使在120℃下仍可有效催化合成出高1-己烯含量的环烯烃共聚物,热稳定性良好;同时,随着EtAlCl₂用量和1-己烯反应单体用量增加,聚合物中1-己烯单体插入率逐渐增大,最高可达7.11%(物质的量分数),但配合物催化活性、聚合物数均分子量及玻璃化转变温度呈下降趋势;另外,升高聚合温度有助于提高催化活性及1-己烯单体插入率,但易导致聚合物分子量减小。由此可见,在该催化体系下通过调整EtAlCl₂用量,反应温度及1-己烯反应单体用量,即可实现对环烯烃共聚物的结构性能进行有效调控。

关键词:镍配合物;降冰片烯;1-己烯;环烯烃共聚物;高活性;热稳定性

中图分类号: TQ3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)05-0006-05

Synthesis of Cyclic Olefin Copolymers Using Nickel Complexes with N-Acylated Imidazolin-2-imine Ligands

Li Yanqing^{1,2}, Xiao Ru¹, Cai Zhengguo¹

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. College of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China)

Abstract: The prepared nickel complexes with N-acylated imidazolin-2-imine ligands were used for copolymerizing norbornene with 1-hexene with high catalytic activity to produce cyclic olefin copolymers (COCs) bearing flexible branched chain of 1-hexene in the presence of EtAlCl₂, and the effects of EtAlCl₂ dosage, polymerization temperature and 1-hexene amount on the catalytic activities of the catalyst system and the structure and performances of the polymer were investigated. The results indicate that the nickel complexes exhibited high catalytic activities [3.88×10^5 g/(mol·h)] for copolymerization of norbornene and 1-hexene. In particular, the active species is thermally stable and shows high polymerization activities even at 120℃ for preparing COCs with high 1-hexene incorporation rate. Moreover, the copolymerization activity, polymer molecular weight (M_n) and glass transition temperature decrease with the raising of EtAlCl₂ dosage and 1-hexene amount, on the contrary, 1-hexene incorporation rate increases up to 7.11 mol%. Furthermore, raising polymerization temperature is favorable to copolymerization activity and 1-hexene incorporation rate in the copolymerization but goes against M_n . So structure and properties of COCs can be controlled in a wide range by the variation of Al/Ni molar ratio, polymerization temperature and 1-hexene amount.

Keywords: nickel complex; norbornene; 1-hexene; cyclic olefin copolymers; high activity; thermal stability

环烯烃共聚物(COCs)因其热稳定性好、耐腐蚀性强、介电常数低、无吸湿性、透光性高、抗紫外线等优势在医药、微电子、光学、包装材料等领域具有

重要应用^[1-3]。与开环易位聚合工艺不同,以降冰片烯及其衍生物为原料的乙烯基加成聚合物分子链中不含C=C双键,其化学性能更加稳定,应用性

基金项目: 国家自然科学基金项目(21774018)

通讯作者: 蔡正国,教授,主要研究方向为配位聚合与大分子设计 E-mail: caizg@dhu.edu.cn

收稿日期: 2020-04-09

引用格式: 李彦青,肖茹,蔡正国. N-酰化咪唑啉-2-亚胺镍催化剂制备环烯烃共聚物[J]. 工程塑料应用,2020,48(5): 6-10.

Li Yanqing, Xiao Ru, Cai Zhengguo. Synthesis of cyclic olefin copolymers using nickel complexes with N-acylated imidazolin-2-imine ligands[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(5): 6-10.

能更优^[4-5]。目前,在降冰片烯与 α -烯烃二元、三元共聚研究中,通过引入不同性能单体,不但有效改善了聚降冰片烯脆性大、玻璃化转变温度(T_g)高、溶解性差等不足,而且可根据共聚单体种类和聚合物不同结构合成出具有优异物理力学性能的功能化COCs^[6-7]。

随着人们对环烯烃材料应用化需求,用于催化合成功能性环烯烃材料的新型催化剂不断得到发展,并很好地用于催化降冰片烯与乙烯、丙烯共聚,但在制备降冰片烯/高级 α -烯烃共聚物方面仍相对有限。与前过渡金属催化剂相比,后过渡金属催化剂因其合成简单、稳定性好、亲氧性弱、对杂原子容忍性强等优势已成为烯烃聚合催化剂领域的研究热点,且镍催化剂较钯催化剂廉价易得,工业应用前景良好,在催化合成环烯烃共聚物方面具有独特性能^[8-10]。但由于镍配合物在催化烯烃聚合过程中易于高温下(60℃以上)减活甚至失活,耐高温性能普遍较差,所以还需进一步对配体空间位阻和电子效应进行设计,以合成出催化活性高、热稳定性好的镍催化剂,并有效催化降冰片烯与高级 α -烯烃共聚。

研究表明咪唑啉-2-亚胺具有内消旋构型(图1),可提供较强的 $2\sigma, 4\pi$ -供电子效应,当咪唑啉N原子与金属中心(M)成键时,可形成稳定的N—M键,同时有助于削弱金属活性中心亲电性,提高催化剂热稳定性^[11-13]。近期,笔者所在课题组已成功合成了含咪唑啉(或咪唑)-2-亚胺结构配体的镍催化剂(图2a),证实了该类催化剂不仅可有效催化降冰片烯均聚[催化活性可达 $2.6 \times 10^7 \text{ g}/(\text{mol} \cdot \text{h})$],且可有效催化降冰片烯与极性 α -烯烃共聚,并合成出高分子量聚降冰片烯和高极性单体插入率的功能化COCs,同时催化体系耐热性良好^[14-15]。

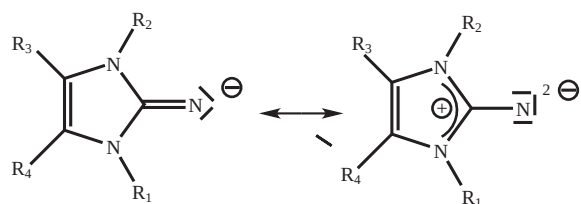


图1 咪唑啉-2-亚胺内消旋结构

与此同时,本课题组报道的*N*-酰化咪唑啉-2-亚胺镍催化剂(图2b)在催化乙烯均聚和乙烯/乙酸5-己烯基酯共聚方面性能优异,并具有良好的耐热性和对极性官能基团容忍性^[19],所以笔者在该类催化剂优异性能基础上,结合助催化剂二氯乙基铝(EtAlCl_2)低成本优势,进一步实现高活性催化降冰

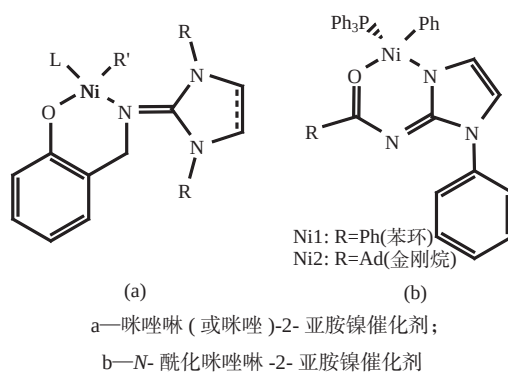


图2 咪唑啉-2-亚胺配体镍配合物

片烯/1-己烯共聚,研究了 EtAlCl_2 用量、聚合温度和1-己烯反应单体用量对催化剂催化活性和共聚物结构与性质的影响,从而制得1-己烯含量可控的降冰片烯类COCs。

1 实验部分

1.1 主要原料

降冰片烯:99%,百灵威科技有限公司;

1-己烯:97%,安耐吉化学有限公司;

EtAlCl_2 :安耐吉化学有限公司;

N-(1-苯基-1*H*-咪唑-2-基)苯甲酰亚胺镍配合物(Ni1)和*N*-(1-苯基-1*H*-咪唑-2-基)金刚烷甲酰亚胺镍配合物(Ni2):自制;

其它所用试剂均为工业级或分析纯级,市售。

1.2 主要设备和仪器

600兆超导核磁共振波谱仪:Bruker advance HD III型,美国布鲁克公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC Q2000型,美国TA公司;

高温凝胶渗透色谱(GPC)仪:PL GPC-220型,美国安捷伦公司。

1.3 实验过程

所有对空气、水分敏感的实验操作均在高纯氮气氛围下采用标准的Schlenk技术或者在干燥手套箱中进行。

(1) 原料预处理。

单体降冰片烯先溶于一定量甲苯溶液,配制成7.0 mol/L溶液,经氢化钙除水后,在氮气保护下减压共沸蒸馏,并存放于装有4Å分子筛的密闭溶剂瓶中;甲苯采用钠/二苯甲酮体系除水,并于氮气氛围下蒸馏;1-己烯经氢化钙除水后,于氮气氛围下减压蒸出,高纯氮氛围下密封保存(用时现蒸)。

(2) 降冰片烯共(均)聚。

降冰片烯共(均)聚合在装有磁力搅拌子的

100 mL 单口反应瓶中进行。于氮气保护下加入甲苯溶液,并在设定温度下依次加入助催化剂 EtAlCl_2 甲苯溶液 (浓度 1.8 mol/L) 和不同配比的降冰片烯/1-己烯混合溶液或降冰片烯,在搅拌速率 300 r/min 下迅速用注射器加入含催化剂的甲苯溶液。按规定时间反应后,以酸化乙醇溶液 (乙醇/盐酸体积比 90:10) 终止反应,充分搅拌后过滤,并以乙醇洗涤 3 次后于 80℃ 真空烘箱中烘至恒重。

1.4 测试与表征

核磁共振碳谱 (^{13}C NMR) 分析: 室温下以氘代氯仿 (CDCl_3) 为溶剂,采用四甲基硅烷为内标对比物。

DSC 分析: 聚合物的 T_g 由 DSC 法测定,于 N_2 保护下以 10℃/min 的升、降温速率在 40~380℃ 范围内进行测试,样品质量 3~6 mg。

GPC 分析: 聚合物数均分子量 (M_n) 及分布 (PDI) 采用高温 GPC 仪测定,流动相为 1,2,4-三氯苯,并以聚苯乙烯标准品进行精度校准。

2 结果与讨论

2.1 EtAlCl_2 用量的影响

为对比分析共聚单体 1-己烯对聚合体系结构与性能的影响,在助催化剂 EtAlCl_2 烷基化作用下,首先以 Ni1 催化体系制备出降冰片烯均聚物 (催化剂 Ni1 用量为 1 μmol ,降冰片烯用量为 14 mmol,反应总体积为 10 mL,反应时间为 40 s),相应结果见表 1,表中的 Al/Ni 为 $\text{EtAlCl}_2(\text{Al})$ 与 Ni 催化剂 (Ni) 物质的量之比, H 为 1-己烯反应单体用量 (物质的量分数), Y 为产率, A 为催化活性, f_H 为 1-己烯单体插入率 (物质的量分数)。

表 1 不同助催化剂用量下降冰片烯/1-己烯共聚结果

序号	Al/Ni	$H/\%$	Y/g	$A^{1)}/(\times 10^5)$	$M_n/(\times 10^4)$	PDI	$T_g/^\circ\text{C}$	$f_H^{2)}/\%$
1	2000	0	0.35	630	26.3	2.91	- ³⁾	0
2	1200	40	1.93	3.86	2.4	2.56	319	1.83
3	1600	40	1.82	3.64	2.5	2.73	310	2.62
4	2000	40	1.54	3.08	2.2	2.64	286	4.02
5	2400	40	1.44	2.88	2.0	2.81	276	4.49

注: 1) 单位为 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 下表同; 2) f_H 依据 ^{13}C NMR 计算, 下表同; 3) 于 380℃ 下无法测到 T_g 峰值。

由表 1 中的序号 1 可知, Ni1 在催化降冰片烯均聚时, 40 s 聚合物产率可达 0.35 g, 具有较高的催化活性 [$6.30 \times 10^7 \text{ g}/(\text{mol} \cdot \text{h})$], 且所得聚降冰片烯分子量较高 (2.63×10^5), 但由于其分子主链为刚性结构, 聚合物的 T_g 较高 ($T_g > 380^\circ\text{C}$), 不利于后期加工、应用, 所以有必要引入一定量长支链结构的柔性基团如 1-己烯以实现功能化改性。

在降冰片烯与 1-己烯共聚合研究中, 在 1-己烯反应单体用量为 40% 条件下, 首先考察了 Al/Ni 对催化剂催化活性和共聚物结构与性质的影响, 结果见表 1。各共聚体系的催化剂 Ni1 用量 5 μmol , 溶剂为氯苯, 反应总体积 20 mL, 反应体系中单体总物质的量浓度为 2 mol/L, 反应时间 60 min, 反应温度 40℃。由表 1 可以看出, 随着 Al/Ni (1200~2400) 增加, 催化剂催化活性和共聚物 T_g 呈减小趋势, 且聚 (降冰片烯/1-己烯) 分子量较聚降冰片烯分子量下降了近 1 个数量级, 最高仅为 2.5×10^4 , 可见共聚单体 1-己烯的引入对共聚物分子量影响显著; 相比而言, 1-己烯单体插入率则逐渐增大至 4.49%, 所以在高的 1-己烯单体插入率要求下, 取 Al/Ni=2400 为优化条件。

2.2 聚合温度的影响

鉴于镍系催化剂高温下易失活, 研究进一步探究了聚合温度对 Ni1 催化体系的影响, 结果见表 2。表 2 中各聚合体系的催化剂 Ni1 用量 5 μmol , Al/Ni=2400, 溶剂为氯苯, 反应总体积 20 mL, 反应体系中单体总物质的量浓度为 2 mol/L, 1-己烯反应单体用量为 40%, 反应时间 60 min。表 2 结果表明, 当聚合温度由 20℃ 升至 100℃ 时, 催化活性和 1-己烯单体插入率不仅没有降低, 反而呈逐渐增加趋势, 当聚合温度达到 100℃ 时, 两者分别高达 $3.04 \times 10^5 \text{ g}/(\text{mol} \cdot \text{h})$ 和 5.45%。当聚合温度升高到 120℃ 时, 催化活性和 1-己烯单体插入率虽有所降低, 但仍达到 $2.98 \times 10^5 \text{ g}/(\text{mol} \cdot \text{h})$ 和 5.20%, 该现象有力证实了咪唑啉-2-亚胺配体的引入可显著提高镍催化剂热稳定性, 与催化剂设计预期相符。但由于温度升高加快了聚合体系链转移速率, 导致聚合物分子量随聚合温度升高由 2.1×10^4 下降至 0.6×10^4 , 所以高温聚合不利于高分子量聚 (降冰片烯/1-己烯) 的生成。

表 2 不同聚合温度下降冰片烯/1-己烯共聚结果

序号	聚合温度/ ℃	Y/g	$A/(\times 10^5)$	$M_n/(\times 10^4)$	PDI	$T_g/^\circ\text{C}$	$f_H/\%$
6	20	1.29	2.58	2.1	2.76	263	4.00
7	40	1.44	2.88	2.0	2.81	276	4.49
8	60	1.47	2.94	1.6	2.83	253	4.99
9	80	1.45	2.90	1.1	3.33	254	4.70
10	100	1.52	3.04	0.8	3.66	249	5.45
11	120	1.49	2.98	0.6	3.87	251	5.20

2.3 1-己烯反应单体用量的影响

在综合考虑催化活性和 1-己烯单体插入率情况下, 以聚合温度 100℃ 进一步对 1-己烯反应

单体用量进行考察,结果见表3。表3中各聚合体系的催化剂 Ni1, Ni2 用量分别为 5 μmol , Al/Ni=2 400,溶剂为氯苯,反应总体积 20 mL,反应体系中单体总物质的量浓度为 2 mol/L,反应时间 60 min,反应温度 100 $^{\circ}\text{C}$ 。表3结果表明,当 1-己烯反应单体用量由 20% 增加至 80% 时,催化活性和聚合物分子量均呈下降趋势,分别由 $3.88 \times 10^5 \text{ g}/(\text{mol} \cdot \text{h})$ 和 3.1×10^4 下降至 $0.52 \times 10^5 \text{ g}/(\text{mol} \cdot \text{h})$ 和 0.5×10^4 ;而共聚物中 1-己烯单体含量(即 1-己烯单体插入率)由 2.73% 增加至 7.11%,并且 1-己烯单体插入率与共聚物的 T_g 基本呈线性关系(图3),即随着 1-己烯单体插入率增加,共聚物的 T_g 大体呈线性下降。

表3 不同 1-己烯反应单体用量下降冰片烯/1-己烯共聚结果

序号	催化剂类型	H/%	Y/g	A/ ($\times 10^5$)	M_n / ($\times 10^4$)	PDI	T_g / $^{\circ}\text{C}$	f_H / %
12	Ni1	20	1.94	3.88	3.1	3.61	291	2.73
13	Ni1	40	1.52	3.04	0.8	3.66	249	5.45
14	Ni1	60	0.85	1.70	1.0	3.87	225	5.98
15	Ni1	80	0.26	0.52	0.5	3.79	211	7.11
16	Ni2	40	0.98	1.96	0.7	3.67	284	4.99

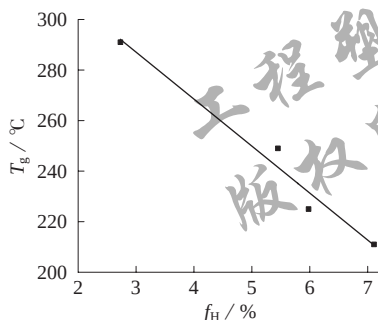
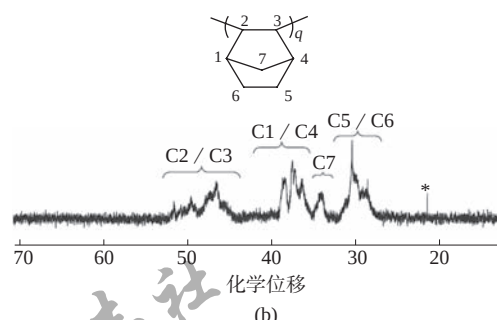
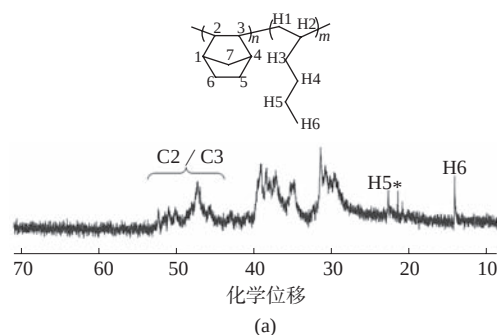


图3 聚合物 T_g 与 1-己烯单体插入率关系图

与此同时,对比分析了不同取代基对催化剂性能的影响(表3中的序号13和序号16),与含有金刚烷酰基的 Ni2 相比,含有苯酰基的 Ni1 在催化降冰片烯/1-己烯共聚时表现出更好的催化活性,该现象表明兼具供电子效应和合理空间位阻效应的苯基取代基更有助于提高催化剂应用性能^[16]。

利用 ^{13}C NMR 对聚(降冰片烯/1-己烯)和聚降冰片烯结构进行分析,结果如图4所示(图4中的 H 代表 1-己烯的烷基基)。从图4a可知,聚合物中降冰片烯结构单元中 C2, C3 对应化学位移为 44~53,而 1-己烯支链中端基甲基 H6 和亚甲基 H5 对应的化学位移分别为 14.20 和 22.77,所得聚合物各典型特征峰与前期研究基本一致^[17-18]。

基于上述分析,共聚物中 1-己烯单体含量可依据降冰片烯、1-己烯结构单元中碳原子峰面积进行



a—聚(降冰片烯/1-己烯); b—聚降冰片烯

图4 聚合物 ^{13}C NMR 谱图 (* 代表甲苯中甲基 CH_3 峰) 计算,其计算公式见式(1)。

$$f_H = \frac{I_{H6} + I_{H5}}{I_{C2/C3} + (I_{H6} + I_{H5})} \times 100\% \quad (1)$$

式中: f_H ——1-己烯单体插入率, %;

I_{H6}, I_{H5} ——分别为 1-己烯单元支链中端基甲基、亚甲基峰面积;

$I_{C2/C3}$ ——降冰片烯单元 C2, C3 峰面积。

所以,根据上述公式,计算不同条件下所得共聚物中 1-己烯单体含量为 1.83%~7.11% (如表1~表3所示),表明 1-己烯单体插入率可通过改变 Al/Ni、反应温度和 1-己烯反应单体用量进行调控。

综合表1~表3可以发现,聚降冰片烯在 380 $^{\circ}\text{C}$ 内无明显的 T_g 特征峰,而所得聚(降冰片烯/1-己烯)的 T_g 则低于 320 $^{\circ}\text{C}$,可见共聚单体 1-己烯的引入对共聚物 T_g 影响显著,同时各峰均呈单峰分布,具有明显的均一共聚物特征,而非聚降冰片烯与聚 1-己烯的共混物。另外,GPC 测试结果表明,所得聚合物分子量分布曲线为单峰分布,所以该聚合体系具有单活性中心聚合特征。

3 结论

采用镍配合物/EtAlCl₂聚合体系,高活性催化合成了聚(降冰片烯/1-己烯)环烯烃功能材料,并通过引入咪唑啉-2-亚胺配体,显著改善了镍配合物热稳定性,即使于 120 $^{\circ}\text{C}$ 下仍可有效催化降冰片烯与 1-己烯共聚;同时,通过改变反应条件和反

应单体用量,实现了对共聚物中 1-己烯单体含量的有效调控,明显改善共聚物可加工性能。

参考文献

- [1] Cheng H L, Wang H J, Li Y Q, et al. Structurally simple dinuclear nickel catalyzed olefin copolymerization with polar monomers[J]. *J Catal*, 2018, 368:291–297.
- [2] Li M Y, Cai Z G, Eisen M S. Neutral nickel(II) complexes bearing aryloxy imidazolin-2-imine ligands for efficient copolymerization of norbornene and polar monomers[J]. *Organometallics*, 2018, 37:4753–4762.
- [3] Li X F, Hou Z M. Organometallic catalysts for copolymerization of cyclic olefins[J]. *Coord Chem Rev*, 2008, 252:1842–1869.
- [4] Walsh D J, Hyatt M G, Miller S A, et al. Recent trends in catalytic polymerizations[J]. *ACS Catal*, 2019, 9:11153–11188.
- [5] Janiak C, Lassahn P G. Metal catalysts for the vinyl polymerization of norbornene[J]. *J Mol Catal A:Chem*, 2001, 166:193–209.
- [6] Zanchin G, Vendier L, Pierro I, et al. Homo- and co-polymerization of ethylene with cyclic olefins catalyzed by phosphine adducts of (imido)vanadium(IV) complexes[J]. *Organometallics*, 2018, 37, 3181–3195.
- [7] Song X Y, Cao L X, Tanaka R, et al. Optically transparent functional polyolefin elastomer with excellent mechanical and thermal properties[J]. *ACS Macro Lett*, 2019, 8:299–303.
- [8] Wang F Z, Chen C L. A continuing legend: The Brookhart-type α -diimine nickel and palladium catalysts[J]. *Polym Chem*, 2019, 10:2354–2369.
- [9] Nakamura A, Ito S, Nozaki K. Coordination-insertion copolymerization of fundamental polar monomers[J]. *Chem Rev*, 2009, 109:5215–5244.
- [10] Guo L H, Liu W J, Chen C L. Late transition metal catalyzed α -olefin polymerization and copolymerization with polar comonomers[J]. *Mater Chem Front*, 2017, 1:2487–2494.
- [11] Nomura K, Bahuleyan B K, Zhang S, et al. Synthesis and structural analysis of (imido)vanadium(V) dichloride complexes containing imidazolin-2-iminato- and imidazolidin-2-iminato ligands, and their use as catalyst precursors for ethylene (co) polymerization[J]. *Inorg Chem*, 2014, 53:607–623.
- [12] Nomura K, Fukuda H, Matsuda H, et al. Synthesis and structural analysis of half-titanocenes containing 1,3-imidazolidin-2-iminato ligands: Effect of ligand substituents in ethylene (co) polymerization[J]. *J Org Chem*, 2015, 79:375–383.
- [13] Shoken D, Shimon L J W, Tamm M, et al. Synthesis of imidazolin-2-iminato titanium complexes containing aryloxy ligands and their catalytic performance in the polymerization of α -olefins[J]. *Organometallics*, 2016, 35:1125–1131.
- [14] Li M Y, Shu X, Cai Z G, et al. Synthesis, structures, and norbornene polymerization behavior of neutral nickel(II) and palladium(II) complexes bearing Aryloxy imidazolidin-2-imine ligands[J]. *Organometallics*, 2018, 37:1172–1180.
- [15] Li M Y, Cai Z G, Eisen M S. Neutral nickel(II) complexes bearing aryloxy imidazolin-2-imine ligands for efficient copolymerization of norbornene and polar monomers[J]. *Organometallics*, 2018, 37:4753–4762.
- [16] Song D P, Shi X C, Wang Y X, et al. Ligand steric and electronic effects on β -ketiminato neutral nickel(II) olefin polymerization catalysts[J]. *Organometallics*, 2012, 31:966–975.
- [17] Shiono T, Sugimoto M, Hasan T, et al. Random copolymerization of norbornene with high 1-alkene with ansa-fluorenylamidodimethyltitanium catalyst[J]. *Macromolecules*, 2008, 41:8292–8294.
- [18] Zhao W Z, Nomura K. Copolymerizations of norbornene and tetracyclododecene with α -olefins by half-titanocene catalysts: Efficient synthesis of highly transparent, thermal resistance polymers[J]. *Macromolecules*, 2016, 49:59–70.
- [19] Li Y Q, Cheng H L, Xiao R, et al. Rational design of nickel catalysts containing *N*-acylated imidazolin-2-imine ligand for ethylene copolymerization with polar monomer[J]. *J Catal*, 2020, 383:117–123.

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 3600 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》杂志社

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>