

新 型 高分子材料

新型高分子材料聚砜类共聚物

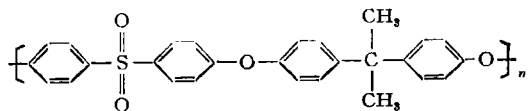
丁 有 骏

(北京大学, 北京, 100871)

摘要 本文介绍了聚砜类共聚物的合成方法和表征手段。报道了这类材料的结构和性能。指出了由硬的无定型热塑性链段和结晶链段共聚得到的新材料的优异功能, 结晶链段的存在提高了材料的耐溶剂性能和耐应力开裂性。嵌段共聚物(AB或A-B-A)可作为不相容聚合物之间或溶剂之间的相容剂。

关键词 聚砜、共聚物、共聚反应、共聚物的表征

聚砜是60年代问世的新型热塑性工程塑料, 是非晶型聚合物, 呈透明状琥珀色。其结构式表示如下:



它是以苯环为骨架用砜桥($\text{O}=\text{S}=\text{O}$), 醚

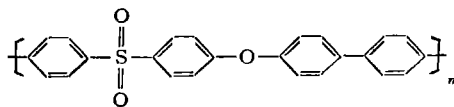
键(—O—)及异丙基($\text{CH}_3\text{—C—CH}_3$)共同

键合而成, 因而赋予聚砜分子有良好的热、电、机械及尺寸稳定等特性, 可以在 $-100\sim+150^\circ\text{C}$ 温度范围内长期使用。但是随着应用的深入(如电子电器、精密机械、汽车工业、航空航天、医疗卫生、食品、化工等)和对材料性能要求的提高, 发现聚砜对酮、酯、卤代烃等有机溶剂抵抗能力较差, 易产生环境应力开裂以及对缺口比较敏感的缺陷^[1,2], 而这些缺陷可能与聚砜的非晶型结构有关。围绕聚砜的改性自70年代以来国内外已陆续有些报道^[3~6], 其改进方法有:(a)增加结晶度;(b)交联;(c)填充增强;(d)改变化学组成;(e)与其它聚合物共混等。本文着重介绍聚砜的化学改性, 亦叫结构改性或分子设计改性。有关聚砜分子设计改性的报道有下述两个方面。

一、分子主链上用其它芳基代替异丙基或减少异丙基的含量^[7~14]

1. “Radel”聚芳砜(P360)

这是美国联合碳化物公司70年代开发的, 其结构式是:



这是用联苯二酚取代聚砜中的双酚A而制得的。由于聚芳砜主链上引入了联苯结构从而增加了分子的刚性和对称性, 提高了耐热



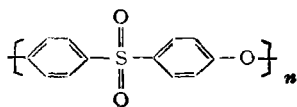
丁有骏 1935年9月生, 上海市人。副教授, 1958年毕业于北京大学化学系高分子专业, 毕业后留校至今。一直从事有机化学、高分子检测中有关核磁共振在有机高分子中的应用、新型高分子材料的合成等教学和科研工作。

并与人合作编写了“有机化学”教科书, 已由北京大学出版社出版, 还先后在国内外杂志上发表论文30多篇。自1989年以来又从事高分子材料科学方面的情报研究。

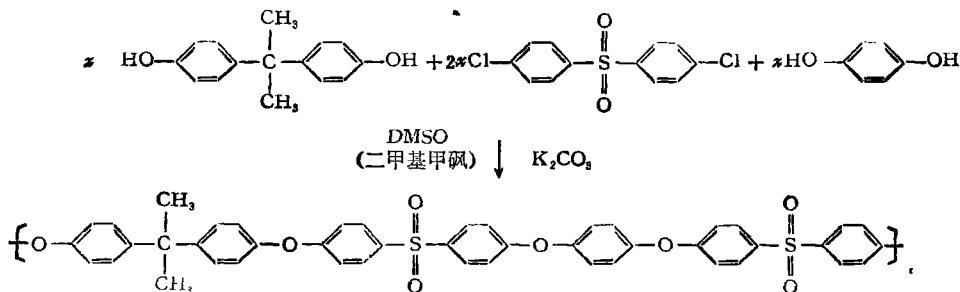
性,其连续使用温度为190℃,且具有高冲击强度,耐环境应力开裂性大大优于聚砜,耐化学试剂能力也有明显提高。

2. “Vitrex”聚醚砜(P200)

这是英国“ICI”公司开发的。其结构式是:



它是由双酚S(即4,4'-二羟基二苯砜)代替双酚A与4,4'-二氯二苯砜缩合而成。其连续使用温度高达180~200℃。目前已有四个等级商品化。200P通用级,300P高分子量级,420P20%玻璃纤维增强级,430P30%玻璃纤维增强级。我们实验室也在70年代中期曾用溶液共缩聚法,溶液自缩聚法及熔融自缩聚法制得了聚醚砜。其反应式见右上。



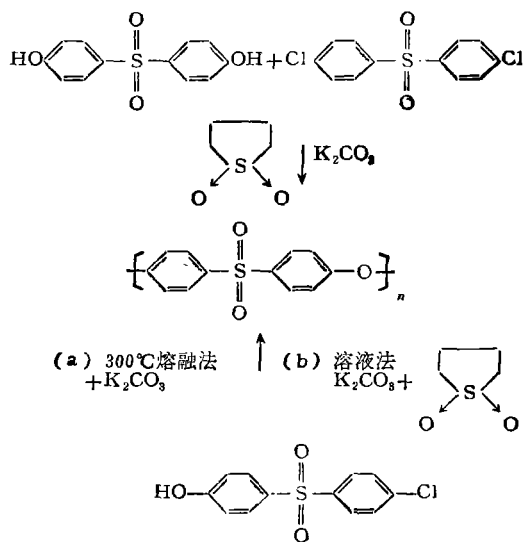
实验证明三元共聚物的 T_g 随着共聚物中对苯二酚含量的增加而直线上升,而熔融指数是下降的;拉伸实验发现三元共聚物在拉伸过程中出现“颈部”现象,而且这种现象随着对苯二酚含量的增加而愈明显;偏光显微镜观察表明三元共聚物是一种部分结晶的高聚物。三元共聚物耐溶剂性能优于聚砜,而且随着对苯二酚含量增加其耐溶剂性能提高。

4. 分子主链上用其它芳基取代 异丙基

表1列出了联苯基二砜的聚芳醚的性能。

表2列出的是主链上R结构对聚砜的 T_g 和韧性的影响。

5. 含苯炔基的树脂^[10] (Acetylene Containing Arylsulfone Resin)

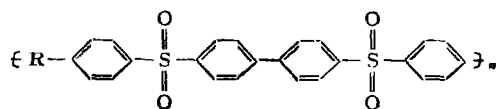


3. 双酚A-4,4'-二氯二苯砜-对苯二酚三元共聚物

这是用对苯二酚取代一部分双酚A与4,4'-二氯二苯砜缩合而成:

表1 联苯基二砜的聚芳醚性能

通式为



R	$T_g, ^\circ\text{C}$	韧性
$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	250	高
$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	270	高
$-\text{O}-$	290	高

这是美国1980年新研制的一种高聚物。其功效优于环氧树脂。结构式如下：

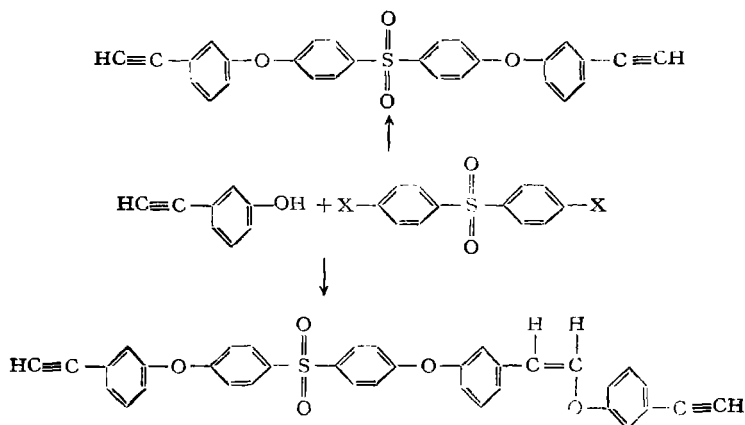
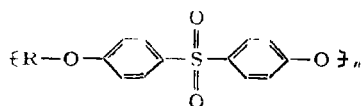


表 2 PSF的结构对 T_g 和韧性的影响

通式为

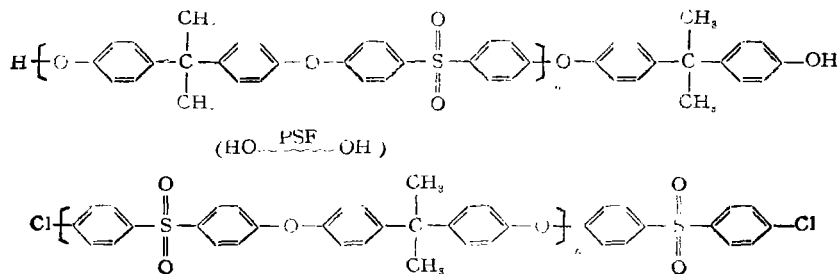


R	T_g ℃	韧 性	商品牌号	R	T_g ℃	韧 性	商品牌号
	190	高	(P1700)		230	低	
	180	很高			210	高	
	205	低			210	很高	(Radel)
					245	中等	(Victrex)

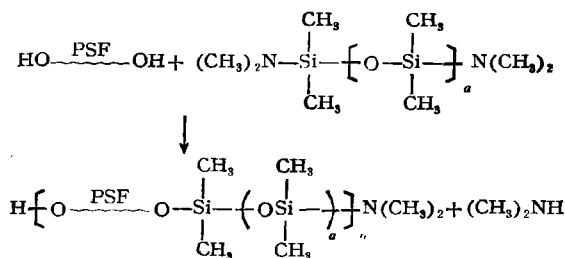
二、嵌段共聚改性^[11]

取具有活性端基的聚砜（如羟端基或氯端基）如下所示：

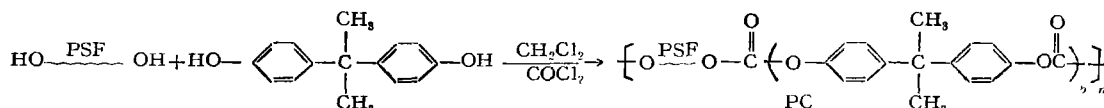
这类改性的研究工作采用的途径是先制



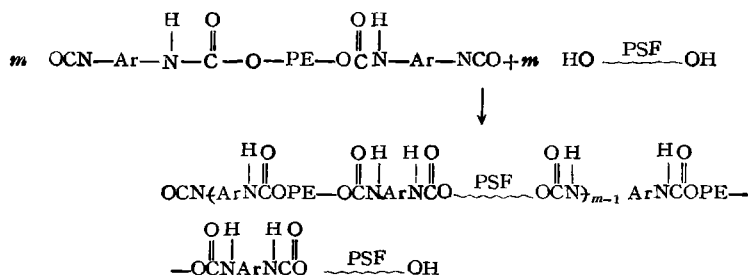
(5) 聚砒-聚二甲基硅烷嵌段共聚物 甲基硅烷二个齐聚物相互反应而成:
此共聚物可由羟端基聚砒和二甲基胺端基聚二



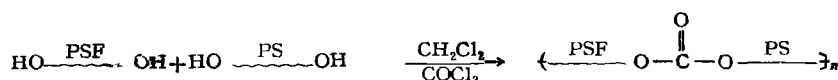
(6) 聚砒-聚碳酸酯(PC)嵌段共聚物 这种方法是由羟端基聚砒与双酚A用光气法合成:
这种共聚物可有几种合成方法, 比较好



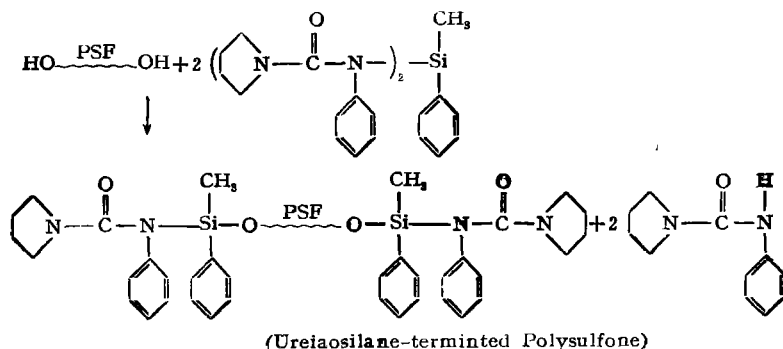
(7) 聚砒-聚醚氨酯嵌段共聚物 这种共聚物系用羟端基聚砒与二异腈酸酯端基聚醚氨酯齐聚物通过氢转移加成聚合或再经乙二胺扩链而获得。其主要反应式如下:

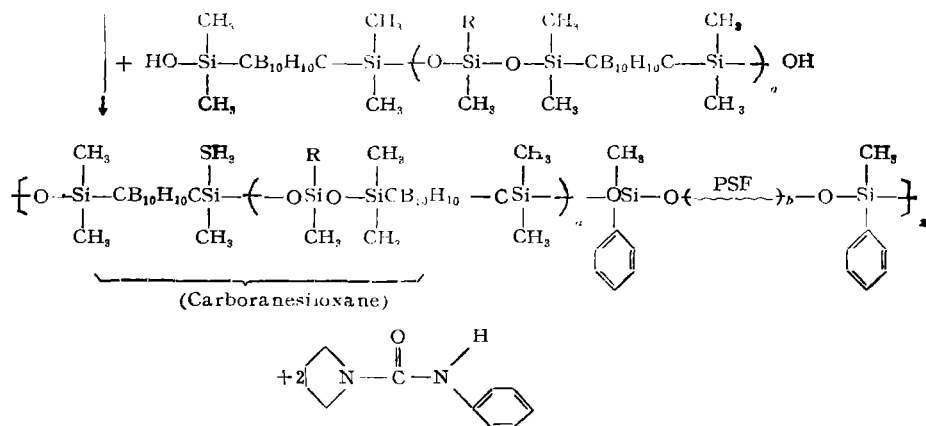


(8) 聚砒-聚苯乙烯(PS)嵌段共聚物 苯乙烯两种齐聚物用光气化反应偶联而成:
这种共聚物是由羟端基聚砒和羟端基聚



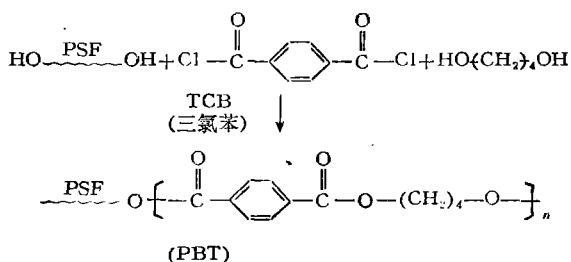
(9) 聚砒-碳硼硅烷交替嵌段共聚物 硼硅烷反应而得到。这是一种在400℃有优异热稳定性的热塑性弹性体。
这种共聚物由羟端基聚砒同脲基硅烷反应制得脲基硅烷端基的聚砒, 再同羟端基的碳





(10) 聚砒-聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 嵌段共聚物 这是一种由PBT和PSF两种硬链段组成的嵌段共聚物。是用羟端基

聚砒同丁二醇和对苯二甲酰氯相互反应而成:

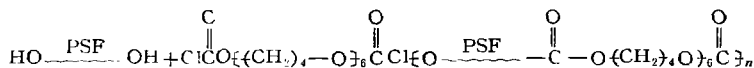


此共聚物提高了耐溶剂性能。

这是一种橡胶状嵌段共聚物,是由氯甲

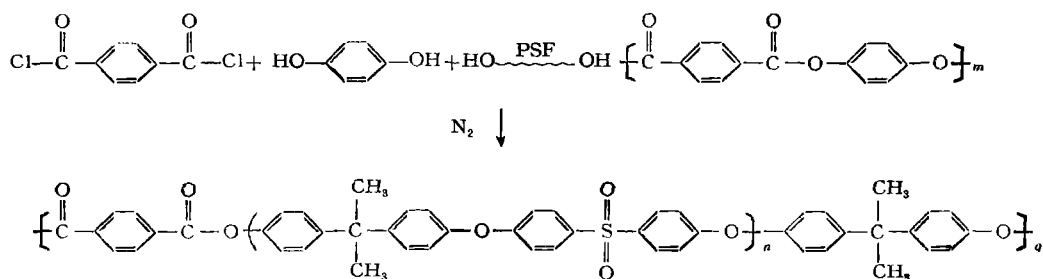
(11) 聚砒-聚四次甲基氧嵌段共聚物

酰端基聚醚同羟端基聚砒相互反应而成:



(12) 聚砒-聚芳酯嵌段共聚物 聚砒-聚芳酯嵌段共聚物是由对苯二甲酰氯、对

苯二酚及不同分子量的羟端基聚砒为原料经熔融法缩合而成:



这是一种具有液晶性的共聚物,不溶于三氯甲烷、四氯乙烷、对氯苯酚及三氯乙酸等有机溶剂,共聚物的分解温度都在450℃以上。由于熔体为非结晶结构,因此在偏光显微镜下观察到的双折射现象是由样品的液晶性

所致。

三、嵌段共聚体的表征^[33,35,37,38]

合成嵌段共聚物已为许多高分子科学家

所关注。如何确定反应产物既不是均聚物的混合物、又不是无规共聚物、而是嵌段共聚物呢？据现有文献报道区别嵌段共聚物与共聚物、均聚物混合物的方法可采用溶解度、薄膜透明度、溶液相容性、分子量分布、溶液粘度变化、流变性等方法；区别无规共聚物和嵌段共聚物的方法可用核磁共振、红外光谱、紫外光谱、动态力学谱、差热分析、电子显微镜、结晶性、小角X射线衍射、热力学分析等手段。但是这些表征手段和方法对共缩聚物体系来讲并不是都适用的，其次是这些方法有时需要结合起来使用互相补充，相互佐证。

聚砜类嵌段共聚物是属于共缩聚物类型，我们实验室对已经合成的共聚物分别用溶解度试验、粘度变化、薄膜透明度、溶液相容性、红外光谱、核磁共振、差热分析、电子显微镜等手段与方法对其结构与性能进行了检测与分析，分别举例如下。

例 1 共缩聚物的溶解度 共聚物 A 和均聚物混合物 B，两者的溶解度是不同的。将 A 与 B 两种试样经萃取或重沉淀后如发现两者仍显示出不同的性质则可表明 A 不是均聚物的混合物。但是 A 有三种可能性：一种是嵌段共聚物；一种是含有嵌段共聚物的混合物；另一种则是无规共聚物。以聚砜-尼龙 6 嵌段共聚物为例，当用聚砜良溶剂氯仿萃取 20 小时后发现试样重量几乎不变，如表 3 所列。

表 3 PSF-N6嵌段共聚物萃取前后重量变化⁽³⁹⁾

数据 编号	项目	萃 取 前		萃 取 后	
		样品重量 g	样品中 PSF含量 %	甲醇洗后 g	氯仿萃 取后 g
7811019		10.0	17.2	9.95	9.95
7811020		10.0	17.8	9.98	9.85
7811023		10.0	2.2	9.95	9.95
7811021		10.0	18.5	9.90	9.80

由表 3 数据可见体系中已不存在聚砜低聚物，如果有聚砜低聚物则萃取前后的试样重量应有明显变化，由此表明聚砜与尼龙 6 已不是混合物了。

例 2 共缩聚物的薄膜透明度 薄膜透明度也是一种辨别嵌段共聚物和均聚物混合物的简易可行的方法。尤其对两种完全不相容的均聚物，由于在两相之间的高度的光散射而产生不透明薄膜。嵌段共聚物通常是以微相分离形态存在，其分离的大小在光散射下是可见的，从而使其产生透明的薄膜。这种光学特性在非晶相体系中可用于快速识别嵌段共聚物和均聚物混合物，对于晶相体系则可在熔化情况下使用也是适合的。另外，亦从聚合物溶液的透明度区别，由于嵌段共聚物产生透明的单相溶液而不相容的均聚物混合物则产生混浊的两相溶液。例如聚砜-尼龙 6 嵌段共聚物的邻氯酚溶液是均相的透明溶液，而聚砜与尼龙 6 的邻氯酚溶液混合后，出现明显的反混相现象并分离成二相。

例 3 粘度的变化 嵌段共聚合反应前后体系的粘度变化也是快速证明存在嵌段共聚物的方法之一。以双酚 A-聚砜与对苯二酚-聚砜的嵌段共聚物为例，将其共聚反应前后体系的比浓粘度的变化列于表 4 中。

表 4 共聚反应前后比浓粘度的变化⁽¹⁴⁾

数据 项目	编号 82-0-01	82-0-02	82-0-03	82-0-04
R_0V_0	0.25	0.11	0.13	0.12
R_1V_1	0.47	0.34	0.39	0.29
$R_1V_1 - R_0V_0$	0.22	0.20	0.26	0.17

R_0V_0 为起始时双酚 A-聚砜的比浓粘度；

R_1V_1 为嵌段共聚反应后产物的比浓粘度。

由表 4 数据可见，体系粘度提高值 $R_1V_1 - R_0V_0$ 分别由 0.17 增加到 0.26。由于比浓粘度是在双酚 A-聚砜的良溶剂中进行测定的，而对苯二酚-聚砜是不溶于二氯甲烷或四氢

咪喃的,如果共聚物中有对苯二酚-聚砒则必然生成沉淀而被滤去,所以从粘度数值的增加可以肯定在双酚A-聚砒链上是接上了对苯二酚-聚砒链。

也可用凝胶透色谱法测定聚合物的分子量分布的图形的差别来区别嵌段共聚物和均聚物混合物。因为嵌段共聚物的分子量分布图形是单峰,而均聚物混合物的图形是双峰。

例4 从红外光谱分析 红外光谱必须与溶解度方法相结合才可用于表征共聚物的结构特征。因为嵌段共聚物的振动波一般是相当于均聚物振动波的叠加,因此只有在确定不是均聚物混合物的前提下其测定结果有实际意义。例如聚砒-尼龙6共聚物中其相应的二个均聚物聚砒和尼龙6其能溶的溶剂是不同的。尼龙6溶于甲酸不溶于氯仿而聚砒则溶于氯仿不溶于甲酸。因此当将共聚物用氯仿萃取后再拍红外光谱,其结果在谱图中

有明显的聚砒的特征峰吸收带,从而表明聚砒链段是键合在尼龙6链上形成嵌段共聚物。表5列出的是共聚物和二个均聚物的各自的红外吸收特征峰的频率。

例5 动力学谱图分析 高聚物的各种转变是由其结构和结构单元所决定的,所以不同结构的高聚物应有不同的转变温度。而且嵌段共聚物和均聚物的混合物在力学谱图显出有很大的差异。前者只有一个玻璃化转变温度是单相形态,而后者有二个玻璃化转变温度呈现出二相形态。例如聚砒-聚羟基醚嵌段共聚物^[18]和相应的二种均聚物的混合物的力学谱图(图1)和聚砒-聚碳酸酯^[11]体系的比较(图2)。

从图1和图2这二组力学谱图的比较可见,嵌段共聚物都呈现出一个 T_g ,而共混物有二个 T_g 。当然 T_g 也与两个链段的长短及相互的相容性有关系。如果两个链段之间相容性差或当某个链段的分子量较大时,也会在嵌

表5 聚合物的红外吸收特征峰比较(cm^{-1})^[18]

频率 聚合种类	基团 ($\nu_{\text{O-H}}$) $\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{-CH}_2-}$ —	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-N}}$ $\delta_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C-O}}$ (Ar—O—Ar)	$\nu_{\text{S=O}}$
N6	3300	2940 2867	1638	1540	1465	
PSF	(3400)	2930			1245 1165	1145 1105
PSF-N6	3300	2950 2870	1640	1540	1465 1240 1165	1145 1105

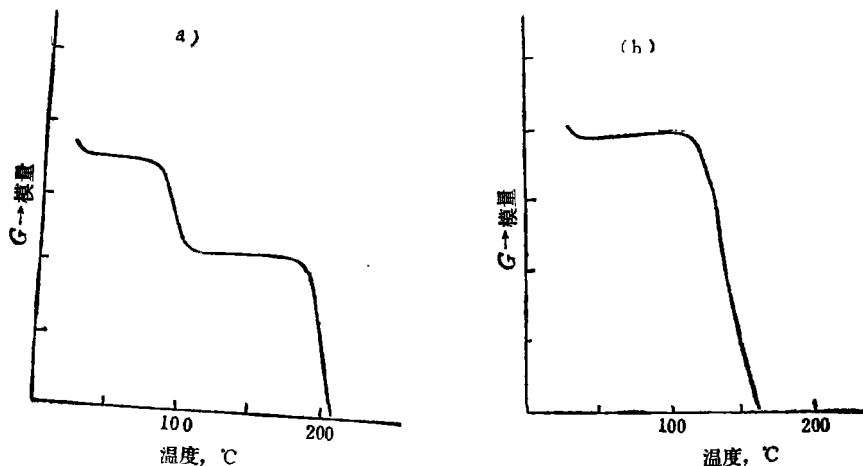


图1 PSF+PHE共混物(a)和PSF-PHE嵌段共聚物(b)的模量与温度对应图

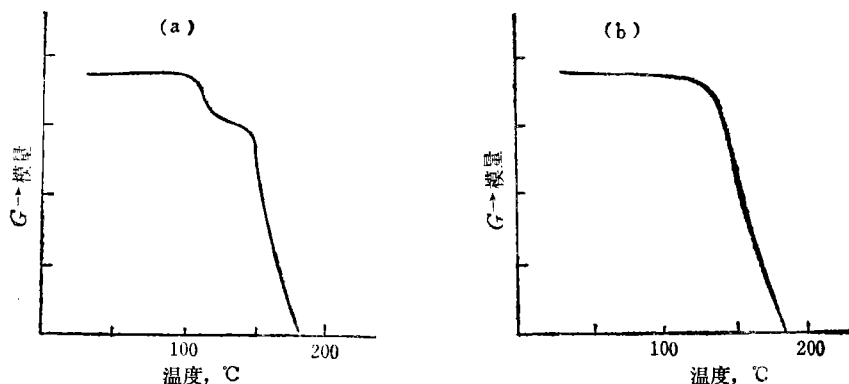


图 2 PSF+PC共混物 (a) 和PSF-PC嵌段共聚物 (b) 的模量与温度对应图

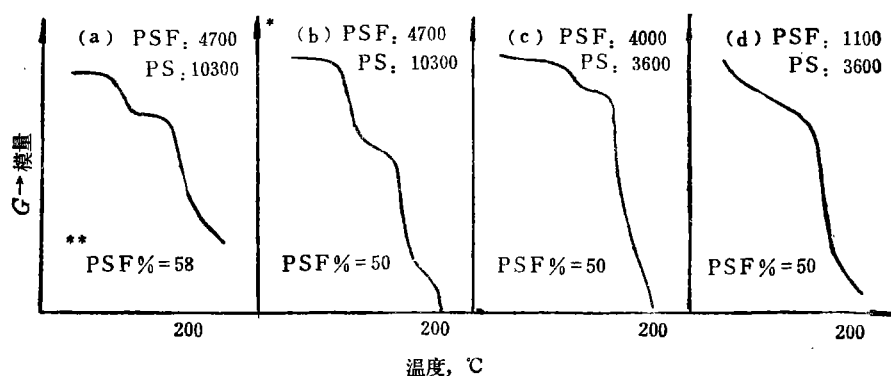


图 3 聚砜(PSF)-聚苯乙烯(PS)嵌段共聚物的力学谱图

* 表示分子量; ** 表示共聚物中聚砜含量

段共聚物的力学谱图上出现二个转变。例如聚砜与聚苯乙烯的嵌段共聚物体系中当聚苯乙烯分子量在3600, 聚砜分子量在约1100时, 共聚物呈现一个 T_g , 而当分子量提高则产生二个 T_g 的二相体系如图3所示。

例 6 从核磁共振谱图分析 Yama-

dera和Murano^[35], Korshak^[36]等人先后用NMR方法测定了共缩聚酯的组成、序列长度、序列分布以及无规度 B 值。并指出可用 B 值的大小来表征共聚物的类型以及区别共聚物和共混物。他们定义 $B=1$ 是无规共聚物; $B=2$ 是交替共聚物; $B=0$ 是均聚物的

表 6 PSF-PBT共聚物的 B 值^[37]

数值 编号	项目	PBT含量		P_F	P_G	P_{GF}	P_{FG}	B	L_{FT}	L_{GT}
		投料量	实测量							
540628		55	23	0.12	0.88	0.07	0.52	0.59	1.93	13.8
840620		38	20	0.20	0.80	0.14	0.5	0.70	1.77	7.30
840627		24	16	0.30	0.70	0.19	0.44	0.63	2.29	5.29
840626		11	11	0.41	0.59	0.25	0.35	0.60	2.85	4.08

混合物； $0 < B < 1$ 是嵌段共聚物。以聚砜-聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)测得的 B 值(见表 6 所示)均在 $0.59 \sim 0.70$ 之间,说明亦是符合 B 值是 $0 < B < 1$ 的嵌段共聚物的定义,与 PSF-PBT 表征的其它方法的结论是一致的。

四、嵌段共聚物的结构和性能^[36,39~43]

上述嵌段共聚物都有一些特殊性能。如聚砜-聚二甲基硅烷和聚砜-聚醚氨酯以及聚砜-碳硼硅烷交替嵌段共聚物等都是热塑性弹性体,具有良好的热稳定性、很宽的使用温度。其它几种均是热塑性工程塑料,其突出的优点是由于在非晶形聚砜链上引入了结晶形链段如尼龙 6、聚酯、对苯二酚聚砜链等大大提高了材料的耐溶剂性能。例如,将

这些共聚物薄膜与聚砜均聚物薄膜都放入丙酮中浸泡 2 小时后发现前者完好无损而后者严重变形甚至断裂。

嵌段共聚物还能作为不相容的两种均聚物的相容剂亦能作为互不相混的两种有机溶剂的乳化剂(或称小分子的粘合剂),生成的乳浊液的稳定性与混合溶剂比例和共聚物的组成有关。例如 PSF-N6 嵌段共聚物能使 PSF 和 N6 两个不相混合的聚合物溶液很好的相混合生成乳状液。

嵌段共聚物的吸水性、流动性、热性能及力学性能等与共聚物中聚砜链段和其它链段的长度及组成多少等有明显影响。例如 PSF-N6 共聚体的熔融指数随聚砜含量增大而明显下降;而玻璃化转变温度随着聚砜含量增加而单调上升;模量明显下降;共聚体的吸水率随着其中 PSF 链段分子量的增大而

表 7 嵌段链的 $\overline{M}_n$ 对共聚物性能的影响^[17]

嵌段链的 $\overline{M}_n$		硅氧烷含量 %	R.V.	拉伸模量 $\times 10^5 \text{Pa}$	拉伸强度 $\times 10^5 \text{Pa}$	伸长率 %	$T_g, ^\circ\text{C}$
PSF	聚二甲基 硅氧烷						
4700	350	10	0.4	16800	420	5	+125
4700	1700	28	1.1	11900	329	12	+140
9300	4900	41	0.4	2030	189	150	-110; +170
4700	5100	55	0.8	1400	168	350	-120; +160
4700	9200	67	1.5	140	91	500	-120; +160
6500	25000	79	1.3	21	63	550	-120; +160

降低;而拉伸强度随着共聚体中聚砜含量增加而下降。再如聚砜-聚二甲基硅烷嵌段共聚物中嵌段链的数均分子量 $\overline{M}_n$ 对共聚体的拉伸模量、拉伸强度、伸长率及玻璃化转变温度 T_g 都有明显影响。具体数据如表 7 所示。

聚砜-环氧树脂嵌段共聚物比环氧树脂有更好的粘接性能,尤其是在较高温度下如 150°C 则更显突出见表 8。由表 8 数据表明共聚胶的粘接强度无论是室温还是高温下均比环氧树脂要大而且温度在 150°C 时粘接性能相差 1 倍。

表 8 共聚物与环氧树脂粘接性能比较^[16]

数据 项目 编号	剪切强度, $\times 10^5 \text{Pa}$		
	18.5 $^\circ\text{C}$	100 $^\circ\text{C}$	150 $^\circ\text{C}$
环氧 618	161	149	56.2
PSF-EP618 嵌段共聚物	220	198	112.7

五、应用前景^[44~54]

关于这类新材料的应用前景,除了作为 H 级绝缘材料、精密机械零件、医用器材、供食餐具等方面外,在当前能源紧缺的情况

下,化学工业部门需要高效率的高分子分离膜,这种膜分离技术所需能量少,可连续,装置紧凑等。而聚砜类嵌段共聚物则是膜分离技术所需的高分子分离膜的素材已成为世界各国科学家们所关注的新型材料之一。可预见随着应用领域的不断扩大,聚砜改性技术的研究也将日益深入,更多的新型的改性聚砜将会不断出现,以满足当前科学技术飞速发展时代的需求。

参 考 文 献

- [1] Johnson, R. N., Farnham, A. G., Clendinning, R. A., Hale, W. F., Merriam, C. N., *J. Poly. Sci.*, 1967, A-1, 5, 2375.
- [2] MacNulty, B. J., *J. Poly. Sci.*, 1969, Vol. 7, No. 10, 3038.
- [3] Walton, R. K., "The Seventh Annual, New Polymeric Materials; Structure, Properties, Applications;" The 7th Annual Washington State Univ. Pacific Northwest Plastics Short Course, Aug. 19~21, 1970, Vancouver, B. C., Canada.
- [4] Noshay, A., McGrath, J. E., "Block Copolymer" Academic, New York, 1977.
- [5] Goodman, I., in "Developments in Polymerization-2", Ed., R. N. Haward, Applied Science Publishers, London, 1979, Chapt. 4.
- [6] Goodman, I., "Developments in Block Copolymers-1" Applied Science Publishers, London and New York, 1982, p127~216.
- [7] Robeson, L. M., Matzner, M., Fetters, L. J., McGrath, J. E., "Recent Advances in Polymer Blends Grafts and Blocks" Plenum Press, New York, 1974, p281.
- [8] Sperling, L. H., "Recent Advances in Polymer Blends Grafts and Blocks" ACS Division of Polymer Chemistry, Plenum Press, New York, 1974, p51.
- [9] Kwiatkowski, G. T., Walton, R. K., Farnham, A. G., in "High Performance Plastics" National Technical Conference SPE, Oct. 5~7, 1976, Cleveland Ohio, p59~61.
- [10] Gerard, A. Longhran and Fred, E. Arnold, *Polymer Preprints.*, 1980, Vol. 21, No. 1, p199.
- [11] Rose, J. B., *Polymer*, 1974, 15, p456.
- [12] Rose, J. E., *Chimia*, 1974, 28, p561.
- [13] 丁有骏、王锡烈 "高等学校化学学报" 1985, 6(2).
- [14] 丁有骏、王寅力 "北京大学学报" (自然科学版) 1984, 3.
- [15] 丁有骏、田希尚 "高分子通讯" 1980, 5.
- [16] 丁有骏等 "北京大学学报" (自然科学版) 1984, 3.
- [17] 丁有骏、雷玉清、王新荣 "应用科学学报" 1985, 3, 1.
- [18] 丁有骏、邢佳朴 "应用化学" 1986, 2.
- [19] Noshay, A., Matzner, M. and Merriam, C. N., *J. Poly. Sci.*, 1971, Vol. 9, 3147~3159.
- [20] Noshay, A., Matzner, M. and Williams, T. C., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 1973, 12, 268.
- [21] Robeson, L. M., Noshay, A., Matzner, M. and Merriam, C. N., *Angew. Makromol. Chem.*, 1973, 29/30, 47.
- [22] McGrath, J. E., Ward, T. C., Shchori, E. and Wnuk, A. J., *Polym. Eng. Sci.*, 1977, 17, 647.
- [23] McGrath, J. E., Matzner, M., Roberson, L. M. and Barclay, R., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1977, 60, 29.
- [24] Ward, T. C., Wnuk, A. J., Shchori, E., Wiswanathan, R. and McGrath, J. E., in "Multiphase Copolymers" Eds. S. L. Cooper and G. M. Ester, Am. Chem. Soc., Adv. Chem. Ser., No 176, 1979, p293.
- [25] Stewart, D. D., Peters, E. N., Beard, C. D., Moffitt, R. B., Kwiatkowski, G. T., Bohan, J. J. and Hedaya, E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, 24, 115.
- [26] Farbenfabriken Bayer AG, French Patent 1577171.
- [27] McGrath, J. E., Robeson, L. M. and Matzner, M., *Polymer Preprints, Am Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, 1973, 14, 1032.
- [28] McGrath, J. E., et. al., *Polymer Preprints.*, 1977, 18(1), 346.
- [29] 郑国栋等人 "高分子通讯" 1983, 2, p155.
- [30] Stewart, D. D., Peters, E. N., et al., *J. Appl. Poly. Sci.*, 1979, Vol. 24, 115.
- [31] 丁有骏、陈琦、李芸、张广利 "北京大学学报" (自然科学版), 1987(2).
- [32] Noshay, A., McGrath, J. E., "Block Copolymer" Academic, New York, 1977.
- [33] Bollinger, J. Cl., *J. Macromol. Sci. -Rev. Macromol. Chem.*, 1977, C16(I), 23~38.
- [34] 张志斌、张鸿志 "高分子学报" 1990, 4, 420.
- [35] Ding Youjun, Chen Qi, "Science Bulletin", 1986, Vol. 31, No. 7, p501.
- [36] 丁有骏、林霞、邓卓 "高分子通讯" 1984, 4.
- [37] Reizo, Yamadera and Masao Murano, *J. Poly. Sci., Part A-1*, 1967, Vol. 5, 2259.
- [38] Korshak, V. V., et al., *J. Poly. Sci., Polymer Chemistry Edition*, 1973, Vol. 11, 2269.
- [39] 丁有骏、陈琦、潘景歧 "高等学校化学学报" 1986, Vol. 7, No. 3.

- [40] 邓卓、张燕、丁有骏、罗传秋“高分子通讯”, 1984, No. 4.
- [41] 丁有骏、钱久信、纪桂君、熊伟“应用科学学报”, 1987, 5(2).
- [42] 邓卓、刘志国、李英华、丁有骏“高等学校化学学报”, 1985, 6, (4).
- [43] Noshay, A., C. A. 72, 22289q; Ger. Offen. 1,913,908(C1, CO8g)16, Oct. 1969, U. S. Appl., 21, Mar. 1968.
- [44] Ding Youjun and Qi Daquan, “Chinese Journal of Polymer Science”, 1988, Vol. 6, p314~324.
- [45] 丁有骏、潘景歧“北京大学学报”(自然科学版), 1986, (2), 37.
- [46] プラスチックス 1979, 30(9), 88~91; 1980, 31(4), 61; 1982, 33(1), 127~129; 1983, 34(4), 53~58; 1984, 35(8), 91~95.
- [47] Mod. Plast. Encyc., 1980~1981, 120~124; 1981~1982, 112~114; 1983~1984, 94~95.
- [48] “ポリマーダイジェスト” 1983, 35(10), 2~12; 1983, 35(11)31~47.
- [49] “化学工业日报”(日文)1983, 4月25日, p4.
- [50] “Chemical Engineering” 1983, 90(21), 10.
- [51] “Chemical Engineering” 1983, Aug. 22, p22~27.
- [52] “化学工业时报” 1983, No. 1838, p4(日文).
- [53] “膜”(日文)1983, 8(2), p75~86.
- [54] “ポリマーダイジェスト” 1983, 35(8), p2~10.

New High Performance Plastics—Copolymers of Polysulfone

Ding Youjun

(Peking University, Beijing 100871)

Summary The preparation and characterization of the block copolymers of polysulfone were described in this paper. It was clearly of interest to investigate this area to establish structure-property relationships and the potential usefulness of such materials. It was reasoned that block copolymers prepared from such rigid amorphous engineering thermoplastics with a second crystalline segment would lead to vastly improved material performance. Such a system possessing an A-B-A(or A-B) structure in which the B represent a Polysulfone segment(PSF) and A represent crystalline segment e. g. PBT, N6, HQ-PSF etc. The presence of the crystalline segment should result in an overall enhanced solvent and stress crack resistance. The results show, that A-B-A(or A-B)block copolymers can be a compatible agent for polymer-polymer system and solvent-solvent system.

Key words Polysulfone, Copolymer, Block copolymer, Copolymerization, Characterization of copolymer