

# 聚环氧琥珀酸的改性及其阻垢分散性能研究

高美玲<sup>1,3</sup>, 李海花<sup>2,3</sup>, 张利辉<sup>2,3</sup>, 白 薛<sup>1,3</sup>, 刘振法<sup>2,3\*</sup>

(1. 河北工业大学化工学院, 天津 300130; 2. 河北省科学院能源研究所, 河北 石家庄 050081;  
3. 河北省工业节水工程技术研究中心, 河北 石家庄 050081)

**摘要:**以马来酸酐(MA)为原料合成环氧琥珀酸(ESA),以过硫酸铵为引发剂,将ESA与衣康酸(IA)和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)共聚,得到同时含羧基和磺酸基的ESA/IA/AMPS三元共聚物。通过单因素试验和正交试验筛选出ESA/IA/AMPS的最佳合成条件: $m(\text{MA}):m(\text{IA}):m(\text{AMPS})=3:1:1$ ,引发剂质量占单体总质量的12%,反应温度为95℃,反应时间为4 h。并对ESA/IA/AMPS的阻垢分散性能进行了研究。结果表明:ESA/IA/AMPS三元共聚物的阻 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和分散 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 性能与ESA/AMPS共聚物基本相当,但阻 $\text{CaCO}_3$ 效果明显优于ESA/AMPS和PESA。在加药质量浓度为30 mg/L时,ESA/IA/AMPS对 $\text{CaCO}_3$ 阻垢率为80.9%,对 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 阻垢率为100%。

**关键词:**合成;ESA/IA/AMPS共聚物;阻垢分散性能

中图分类号:TQ085

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)09-0067-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.09.016

## Modification of polyepoxysuccinic acid and its scale inhibition and dispersion performances

GAO Mei-ling<sup>1,3</sup>, LI Hai-hua<sup>2,3</sup>, ZHANG Li-hui<sup>1,3</sup>, BAI Xue<sup>1,3</sup>, LIU Zhen-fa<sup>2,3\*</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

2. Institute of Energy Sources, Hebei Academy of Science, Shijiazhuang 050081, China;

3. Industrial Water-saving Engineering and Technology Center of Hebei Province, Shijiazhuang 050081, China)

**Abstract:** A tercopolymer (ESA/IA/AMPS) containing carboxylic acid and sulphonic acid groups is synthesized by using epoxysuccinic acid (ESA) from maleic anhydride (MA), itaconic acid (IA) and 2-acrylamide-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS) as monomers, and ammonium persulfate as initiator. The optimum reaction condition is determined as follows by single factor tests and orthogonal experiments; 3:1:1 mass ratio of MA, IA and AMPS, 12% of the dosage of the initiator (with respect with the total monomers), 95℃ of the reaction temperature and 4 hours of the reaction time. The scale inhibition and dispersion performances of ESA/IA/AMPS are also studied. The results show that the effects of ESA/IA/AMPS and ESA/AMPS on the resistance of  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  and the dispersion performance of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  are basically equivalent, but the resistance of  $\text{CaCO}_3$  is observably better than that of ESA/AMPS and PESA. The efficiency of scale inhibition against  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  are 80.9% and 100%, respectively, when the amount of ESA/IA/AMPS is 30 mg/L.

**Key words:** synthesis; ESA/IA/AMPS copolymer; scale inhibition and dispersion performances

目前,水处理阻垢剂产品朝着绿色、高效、多功能化方向发展,采用清洁生产工艺合成无磷、非氮、易生物降解的环境友好型阻垢剂是目前研究的热点<sup>[1-4]</sup>。聚环氧琥珀酸(PESA)最初是由Brown J M等开发出的一种无磷、非氮的绿色水处理剂,具有良好的阻 $\text{CaCO}_3$ 性能,但阻 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 性能差<sup>[5-7]</sup>。对PESA进行改性,在其分子结构中引入磺酸基团,可大大提高其阻磷酸钙和分散氧化铁的性能。磺酸基对磷酸钙垢有良好的抑制作用,在羧酸类聚合物的基础上引入磺酸基团可以提高其阻磷酸钙垢性能。2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)是一

种多功能水溶性阴离子表面活性剂单体,其中酰胺基团使其具有很好的水解稳定性、抗酸、碱及热稳定性,活泼的碳碳双键又有利于使其与各种烯类单体生成共聚物<sup>[8]</sup>。衣康酸(IA)是一种生物发酵产品,具有较好的生物降解性能,其双键上连有2个羧基。为制备出同时具有良好的阻 $\text{CaCO}_3$ 垢和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 垢性能的多功能阻垢剂,笔者以马来酸酐、IA、AMPS为原料,先将MA经环氧化反应制备ESA,再将ESA与IA和AMPS进行共聚,合成出分子结构中同时含有一 $\text{COOH}$ 、一 $\text{SO}_3\text{H}$ 的新型绿色高效水溶性三元共聚物阻垢剂。同时根据相关文献合成出PESA和

收稿日期:2016-05-30

基金项目:国家自然科学基金(21376062);河北省自然科学基金(B20153020089)

作者简介:高美玲(1990-),女,硕士生,研究方向为水处理技术,gao\_ml@163.com;刘振法(1963-),男,博士,研究员,研究方向为工业节水及污水资源化,通讯联系人,lzf63@sohu.com。

ESA/AMPS,并对这 3 种共聚物的阻垢性能进行了比较。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料与仪器

马来酸酐(MA)、衣康酸、AMPS、钼酸钠、过硫酸铵、30%的双氧水、氢氧化钠、氢氧化钙、六水合硫酸亚铁铵、二水合氯化钙、碳酸氢钠、四硼酸钠、EDTA 等,均为分析纯。

SP100 型红外光谱仪,美国 PerKinElmer 公司生产;TU-1900 双光束紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司生产。

### 1.2 ESA、PESA、ESA/AMPS 的合成

#### 1.2.1 ESA 的合成<sup>[9]</sup>

在装有回流冷凝管、温度计、滴液漏斗的 250 mL 四口烧瓶中加入 18.375 g 马来酸酐和 40 mL 去离子水,磁力搅拌使其完全溶解,在一定搅拌速度下将 10 mol/L 氢氧化钠溶液缓慢滴加到溶液中,控制反应温度在 55℃ 以下,此时马来酸酐水解为马来酸盐。待温度升高至 55℃,加入钼酸钠催化剂 0.45 g,随后开始缓慢加入 8 mL 30% 的双氧水(滴加时间约为 0.5 h),滴加完毕后将温度升高至 65℃,进行环氧化 0.5 h,即得到反应中间产物 ESA。

#### 1.2.2 PESA 的合成<sup>[10]</sup>

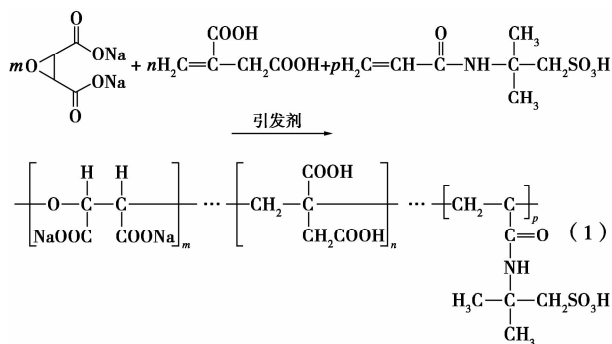
水浴升温至 80 ~ 85℃,在 ESA 溶液中分批加入引发剂 Ca(OH)<sub>2</sub>,恒温反应 3 h,得到无色液体即为 PESA。

#### 1.2.3 ESA/AMPS 的合成<sup>[11]</sup>

在 ESA 溶液中加入 6.125 g AMPS,升温至 85℃,滴加引发剂过硫酸铵,恒温共聚 3 h,得到淡棕色 ESA/AMPS 共聚物溶液。

### 1.3 ESA/IA/AMPS 的合成

在 ESA 溶液中加入一定量的 IA 和 AMPS,水浴升温至 90 ~ 95℃,然后滴加引发剂过硫酸铵,共聚 4 h,得到棕黄色的 ESA/IA/AMPS 共聚物溶液。反应式为:



在聚合反应产物体系中加入一定体积的无水乙醇,搅拌静置沉析,待溶液分层后,滤出下方黄色油状液体,该黄色油状液体即为提纯后的 ESA/IA/AMPS 共聚物。将其放入 80℃ 烘箱中进行干燥备用。

### 1.4 阻垢性能评定

#### 1.4.1 静态阻碳酸钙性能测试

按照 GB/T 16632—2008<sup>[12]</sup> 标准“水处理剂阻垢性能的测定 碳酸钙沉积法”测定阻 CaCO<sub>3</sub> 的阻垢率。

#### 1.4.2 静态阻磷酸钙性能测试

按照 GB/T 22626—2008<sup>[13]</sup> 标准“水处理剂阻垢性能的测定 磷酸钙沉积法”测定阻 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 的阻垢率。

#### 1.4.3 分散 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 性能的测定<sup>[14]</sup>

以分析纯无水氯化钙和硫酸亚铁铵为试剂,配制成以下实验水样:Ca<sup>2+</sup> 质量浓度为 150 mg/L(以 CaCO<sub>3</sub> 计),Fe<sup>2+</sup> 质量浓度为 10 mg/L。在 500 mL 水样中加入一定量的共聚物,溶液 pH=9(用硼砂缓冲液调节),经强烈搅拌 15 min 后,于 50℃ 的恒温水浴中放置 5 h,冷却至室温后取上层溶液,利用 TU-1900 型双光束紫外可见分光光度计在 450 nm 下测定其透光率 T,透光率越小分散效果越好(以蒸馏水作参比,其透光率为 100%)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成条件的初步筛选

采用四因素三水平正交试验,首先将 AMPS 的质量固定为单体总质量的 20%,以共聚物对 CaCO<sub>3</sub> 的阻垢性能为评价标准,考察 MA/IA 质量比、引发剂质量分数、反应时间、反应温度等因素对 ESA/IA/AMPS 共聚物阻垢性能的影响。正交试验的四因素三水平设计表如表 1 所示。

表 1 ESA/IA/AMPS 共聚物四因素三水平设计

水平	因素			
	m(MA)/m(IA) (A)	引发剂质量 分数(B)/%	反应温度 (C)/℃	反应时间 (D)/h
1	2:1	4	75	2
2	3:1	8	85	3
3	4:1	12	95	4

按照四因素三水平正交试验规则建立正交试验表,合成 9 组 ESA/IA/AMPS 共聚物,对其进行阻垢

率测试,试验结果如表2所示。

表2 正交实验设计表  $L_9(3^4)$

因素	A	B	C	D	阻垢率/%
实验1	2:1	4	75	2	64.7
实验2	2:1	8	85	3	72.3
实验3	2:1	12	95	4	84.1
实验4	3:1	4	85	4	78.0
实验5	3:1	8	95	2	80.1
实验6	3:1	12	75	3	78.2
实验7	4:1	4	95	3	74.8
实验8	4:1	8	75	4	75.6
实验9	4:1	12	85	2	75.4
均值1	73.7	72.5	72.8	73.4	
均值2	78.8	76.0	75.2	75.1	
均值3	75.3	79.2	79.7	79.2	
极差R	5.1	6.7	6.9	5.8	
主次顺序	C > B > D > A				
优水平	A <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>3</sub>	
优组合	A <sub>2</sub> B <sub>3</sub> C <sub>3</sub> D <sub>3</sub>				

通过对正交试验分析结果可知,影响共聚物阻垢性能的因素主次顺序为:C、B、D、A。即反应温度是影响ESA/IA/AMPS共聚物合成的主要因素,引发剂质量分数和反应时间次之,单体质量比影响最小。因此得出ESA/IA/AMPS三元共聚物合成最佳工艺条件: $m(\text{MA})/m(\text{IA}) = 3:1$ ,引发剂质量占单体总质量的12%,反应温度为95℃,反应时间为4h。用单因素试验对正交试验结果进行修正。

## 2.2 合成条件的优化

### 2.2.1 反应温度对共聚物阻垢性能的影响

固定A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>D<sub>3</sub>不变,进行反应温度的单因素试验,结果如图1所示。

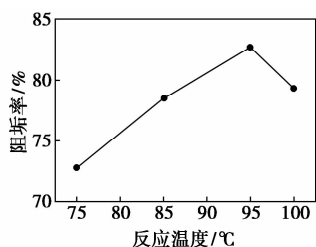


图1 反应温度对共聚物阻垢性能的影响

由图1可知,在所考察的温度范围内,随着反应温度的升高,阻垢率逐渐增大,95℃时阻垢率最高,继续升高温度,阻垢率降低。这是因为反应温度影

响自由基聚合反应速率。温度低时,引发剂分解速率慢,自由基少且反应活性低,聚合反应不易发生。温度升高,提高了引发剂分解速度,加快聚合反应速率,从而提高了聚合物的性能。而温度太高,反应剧烈,有时会难以控制,易发生爆聚<sup>[15]</sup>。因此将温度控制在一定范围内最佳。

### 2.2.2 引发剂质量分数对阻垢性能的影响

固定A<sub>2</sub>C<sub>3</sub>D<sub>3</sub>不变,通过改变引发剂的质量分数来考察其对共聚物阻垢性能的影响,实验结果如图2所示。

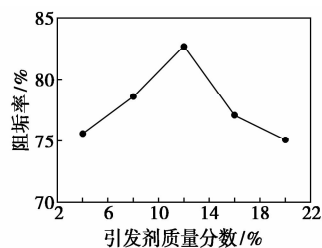


图2 引发剂质量分数对共聚物阻垢性能的影响

由图2可知,随着引发剂质量分数的增加,阻垢率逐渐增大,引发剂质量分数为12%时,阻垢率达到最高,引发剂质量分数继续增加,阻垢率逐渐降低。这是因为引发剂影响共聚物的聚合速率和聚合物分子质量。一般来说,作为阻垢剂使用的共聚物,相对分子质量一般在 $10^3 \sim 10^4$ 左右,当引发剂质量分数低于12%时,生成的聚合物相对分子质量较大,分子链较长,分子链卷曲,使部分羧基包在内侧,影响其阻垢性能。但当引发剂质量分数过大时,生成自由基多,反应速率大,使得生成的聚合物相对分子质量大幅降低,失去了相应的螯合能力,从而阻垢率下降<sup>[16]</sup>。

### 2.2.3 反应时间对共聚物阻垢性能的影响

固定A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>不变,进行反应时间的单因素考察试验,结果如图3所示。

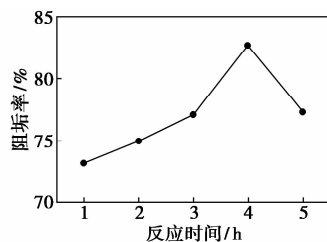


图3 反应时间对共聚物阻垢性能的影响

由图3可知,当反应时间低于2h时,由于反应时间太短,使聚合反应聚合度低。反应时间为4h

时,阻垢率达到最高。但反应时间的继续增加,阻垢率反而下降。这是由于反应时间过长,生成的聚合物相对分子质量过大,也不利于阻垢。因此只有聚合反应时间在一定范围内生成的聚合物才有良好的阻垢性能。

#### 2.2.4 单体质量比对共聚物阻垢性能的影响

固定  $B_3C_3D_3$  不变,进行原料质量比的单因素试验,结果如图4所示。

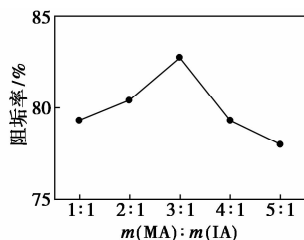


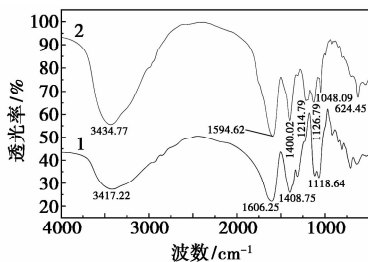
图4 MA/IA质量比对阻垢性能的影响

由图4可知,单体质量比影响分子链中官能团的比例和分子结构,只有当各种特性官能团的比例适当时,聚合物才有良好的阻垢性能。在其他条件固定不变的情况下, $m(MA)/m(IA) = 3:1$ 时,共聚物的阻垢性能最好。因此确定合成共聚物的最佳单体质量比为3:1。

综合正交试验和单因素试验结果可得到合成ESA/IA/AMPS的最佳工艺条件为: $m(MA)/m(IA) = 3:1$ ,引发剂质量分数为12%,反应温度为95℃,反应时间为4 h。

#### 2.3 ESA/IA/AMPS共聚物的FT-IR分析

将提纯并烘干后的ESA/IA/AMPS固体粉末样品经过溴化钾研磨压片后进行红外分析,红外光谱图如图5所示。



1—PESA;2—ESA/IA/AMPS

图5 ESA/IA/AMPS、PESA共聚物的红外谱图

由图5的谱线2可知。 $3434.77\text{ cm}^{-1}$ 处为ESA/IA/AMPS共聚物中—NH的伸缩振动峰; $1594.62\text{ cm}^{-1}$ 处为—COO—伸缩振动峰; $1408.02\text{ cm}^{-1}$ 处为C=O的双键伸缩振动峰; $1214.79\text{ cm}^{-1}$

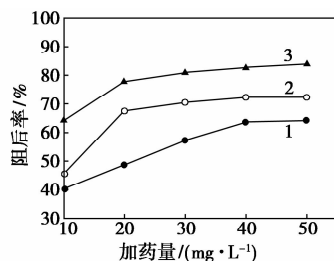
处为C—N的伸缩振动峰; $1126.79\text{ cm}^{-1}$ 处为开环醚键C—O—C的伸缩振动峰; $1048.09\text{ cm}^{-1}$ 处为磺酸盐S=O的伸缩振动峰; $624.45\text{ cm}^{-1}$ 处为C—S的伸缩振动吸收峰,同时在共聚物谱图中, $1635\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ 处没有—C=C—的特征吸收峰,表明AMPS和IA单体已经充分反应。

由图5的谱线1可知, $3409.42\text{ cm}^{-1}$ 处为—COOH中O—H的伸缩振动峰; $1606.25\text{ cm}^{-1}$ 和 $1408.75\text{ cm}^{-1}$ 处为—COO—的不对称和对称伸缩振动吸收峰; $1118.64\text{ cm}^{-1}$ 为开环醚键C—O—C后伸缩振动峰。对比分析红外谱图可知,两者有相同的—COO—的特征吸收峰以及—COC—开环后的特征吸收峰;对比PESA,ESA/IA/AMPS共聚物中明显多了一—SO<sub>3</sub>—和C—S以及C—N的特征吸收峰,因此,可初步推断该产物为ESA/IA/AMPS。

#### 2.4 ESA/IA/AMPS共聚物与ESA/AMPS、PESA的阻垢分散性能研究

##### 2.4.1 ESA/IA/AMPS共聚物与ESA/AMPS、PESA的阻CaCO<sub>3</sub>性能

ESA/IA/AMPS共聚物与ESA/AMPS、PESA的阻CaCO<sub>3</sub>性能如图6所示。



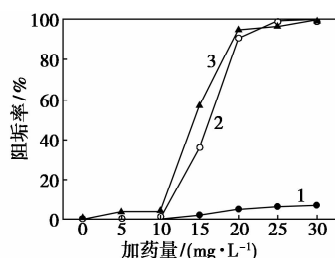
1—ESA/AMPS;2—PESA;3—ESA/IA/AMPS

图6 ESA/IA/AMPS共聚物与ESA/AMPS、PESA的阻CaCO<sub>3</sub>性能

由图6可知,ESA/IA/AMPS共聚物与ESA/AMPS、PESA的阻CaCO<sub>3</sub>性能均随加药量的增加而不断提高,但ESA/IA/AMPS的阻CaCO<sub>3</sub>性能优于ESA/AMPS和PESA。在加药量为30 mg/L时,ESA/IA/AMPS共聚物的阻垢率可达80.9%,PESA的阻垢率为70.5%,ESA/AMPS的阻垢率为57.2%。

##### 2.4.2 ESA/IA/AMPS共聚物与ESA/AMPS、PESA的阻Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>性能

ESA/IA/AMPS共聚物与ESA/AMPS、PESA的阻Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>性能如图7所示。



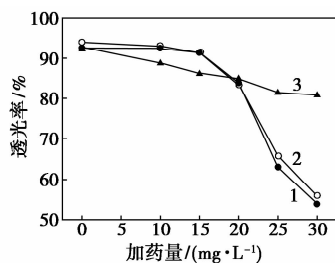
1—PESA;2—ESA/AMPS;3—ESA/IA/AMPS

图7 ESA/IA/AMPS 共聚物与 ESA/AMPS、PESA 的阻 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 性能

从图7可知,当 ESA/IA/AMPS、ESA/AMPS 2种药剂的质量浓度于 10 mg/L 时几乎没有阻 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 性能,但随着药剂质量浓度的增加,2种药剂阻 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 的效果显著,且 ESA/IA/AMPS 共聚物的阻 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 性能稍优于 ESA/AMPS 共聚物;当药剂质量浓度为 30 mg/L 时,2种药剂的阻垢率均可达 100%,PESA 在测试范围内几乎没有阻 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 性能。

#### 2.4.3 ESA/IA/AMPS 共聚物与 ESA/AMPS、PESA 的分散 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 性能

ESA/IA/AMPS 共聚物与 ESA/AMPS、PESA 的分散 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 性能如图8所示。当加药质量浓度为 30 mg/L 时,加入 ESA/AMPS 的透光率为 54.0%,加入 ESA/IA/AMPS 的透光率为 56.0%。说明2种药剂的分散 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 性能相当,且都明显优于 PESA。



1—ESA/AMPS;2—ESA/IA/AMPS;3—PESA

图8 ESA/IA/AMPS 共聚物与 ESA/AMPS、PESA 的分散 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 性能

### 3 结论

(1)以水为溶剂,衣康酸、马来酸酐、AMPS 为单体,过硫酸铵为引发剂,合成新型高效水溶性 ESA/IA/AMPS 三元共聚物。采用正交实验设计初步对合成条件进行筛选,并通过一系列单因素试验确定了合成 ESA/IA/AMPS 三元共聚物的最佳工艺条

件: $m(\text{MA})/m(\text{IA}) = 3:1$ ,引发剂质量分数为 12%,反应温度为 95℃,反应时间为 4 h。

(2)ESA/IA/AMPS 三元共聚物具有良好的阻垢分散性能,其阻 CaCO<sub>3</sub> 性能明显优于 ESA/AMPS 和 PESA,其阻 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 性能和分散 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 性能与 ESA/AMPS 共聚物相当。

### 参考文献

- [1] 宋彦梅. 绿色阻垢剂的研究现状及应用进展[J]. 工业水处理, 2005, 25: 8-11.
- [2] de Souza F S, Spinelli A. Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel[J]. Corros Sci, 2009, 51(3): 642-649.
- [3] Dong J C, Seung J Y, Jung G K, et al. Development of an environmentally safe corrosion, scale, and microorganism inhibitor for open recirculating cooling systems[J]. Mater Sci Eng A, 2002, 335(1): 228-235.
- [4] Martinod A, Euvrard M, Foissy A, et al. Progressing the understanding of chemical inhibition of mineral scale by green inhibitors[J]. Desalination, 2008, 220: 345-352.
- [5] Brown J M, McDowell J F, et al. Methods of controlling scale formation in aqueous systems: US, 5062962[P]. 1991-11-05.
- [6] Liu D, Dong W, Li F. Comparative performance of polyepoxysuccinic acid and polyaspartic acid on scaling inhibition by static and rapid controlled precipitation methods[J]. Desalination, 2012, 304: 1-10.
- [7] Sun Y, Xiang Y. Study on polyepoxysuccinic acid reverse osmosis scale inhibitor[J]. Environ Sci, 2009, 21: 73-75.
- [8] 张安琪, 张光华, 魏辉, 等. 新型磺酸基聚合物阻垢剂的合成及性能[J]. 化工进展, 2011, 8: 1858-1861.
- [9] 刘展. 环保型阻垢分散剂在磁场与静电场存在下的阻垢性能及机理研究[D]. 天津: 河北工业大学化工学院, 2013.
- [10] 熊荣春, 魏刚, 周娣. 绿色阻垢剂聚环氧琥珀酸的合成[J]. 工业水处理, 1999, 19(3): 11-13.
- [11] 白雪, 李海花, 张利辉, 等. ESA/AMPS 共聚物阻垢性能与机理研究[J]. 水处理技术, 2016, 4(42): 51-54.
- [12] 全国化学标准化技术委员会水处理分会. GB/T 16632—2008 水处理剂阻垢性能的测定碳酸钙沉积法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009: 85-89.
- [13] 全国化学标准化技术委员会水处理分会. GB/T 22626—2008 水处理剂阻垢性能的测定磷酸钙沉积法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009: 121-125.
- [14] 陆建明, 胡洪, 黄燕. 冷却水水处理剂分散氧化铁沉积能力的评定[J]. 工业水处理, 1991, 11(6): 10-12.
- [15] 于丽花, 王展, 唐长斌, 等. AA/HPA/SVS 三元共聚物阻垢剂的合成及性能[J]. 水处理技术, 2010, (8): 71-74.
- [16] 林宁宁. IA-SSS-MA 共聚物的合成及其性能研究[J]. 科学技术与工程, 2009, 9(11): 3134-3136. ■