

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2019.06.005

一种可溶性聚酰亚胺的合成及其膜性能

赵晓燕¹, 黄 晨¹, 张 帅¹, 汪称意², 韦梅峻¹

(1.常州大学 石油化工学院,江苏 常州 213164;2.常州大学 材料科学与工程学院,江苏 常州 213164)

摘要:一种含三氟甲基的聚酰亚胺(PI),由二胺单体 1,4-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯和二苯醚四酸二酐在间甲酚为溶剂的条件下,通过一步法聚合而成。PI 在室温下能够溶于常用的有机溶剂,例如:N-甲基吡咯烷酮(NMP),N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),N,N-二甲基甲酰胺(DMF),三氯甲烷和四氢呋喃(THF)。这种可溶性的 PI 可以通过静电纺的方法加工成柔性的纤维膜材料,并且通过调节纺丝液浓度及溶剂配比得到具有不同形貌结构的 PI 纤维膜。该聚合物具有优异的热稳定性,其玻璃化转变温度(t_g)为 223 ℃,氮气气氛下 5% 的热失重温度为 547 ℃,800 ℃ 下的热失重率为 56%。实验还进一步对纤维膜的表面润湿性进行了研究,结果显示不同纤维形态结构的聚合物膜均表现出疏水性,其接触角在 128°~136°。

关键词:聚酰亚胺;纤维膜;热性能;表面润湿性

中图分类号: TB 34

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2019)06-0031-08

Study for Synthesis and Membrane Properties of A Soluble Polyimide

ZHAO Xiaoyan¹, HUANG Chen¹, ZHANG Shuai¹, WANG Chenyi², WEI Meijun¹

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The polyimide containing trifluoromethyl (PI) was prepared via one-step polycondensation by 1,4-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy) benzene and 4,4'-oxydiphthalic dianhydride in *m*-cresol. The obtained PI could be dissolved in a variety of organic solvents such as N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP), N,N-dimethylacetamide (DMAc), N,N-dimethylformamide (DMF), chloroform and tetrahydrofuran (THF) at room temperature. The PI could be easily processed into flexible fiber membrane by electrospinning. Meanwhile, the different morphology PI fiber membrane could be prepared by adjusting the concentration and solvent proportioning of spinning solution. The polymer showed excellent thermal stability with glass-transition temperatures at 223 ℃, 5% weight loss temperatures at 547 ℃, and the weight residue more than 56% at 800 ℃ in nitrogen. Moreover, the sur-

收稿日期: 2019-05-06。

基金项目: 江苏省重点研发计划资助项目(BE2017645)。

作者简介: 赵晓燕(1981—),女,内蒙古包头人,博士,副教授。E-mail:zhaoxiaoyan@cczu.edu.cn

引用本文: 赵晓燕,黄晨,张帅,等. 一种可溶性聚酰亚胺的合成及其膜性能[J]. 常州大学学报(自然科学版),2019,31(6):31-38.

face wettability of PI electrospun membranes were characterized by contact angle measurement. The range of contact angles on the electrospun uniform PI fibers for water was $128^{\circ} \sim 136^{\circ}$.

Key words: polyimide; fiber membrane; thermal property; surface wettability

刚性芳香族聚酰亚胺(PI)因其优异的热性能、化学稳定性,以及良好的机械性能和电学性能,受到广泛的关注,在航空航天、汽车工业以及电子信息等行业有着广泛的应用^[1-5]。然而此类聚合物因其固有的刚性大分子结构和半结晶性,使其很难溶于常规的有机溶剂中,这也导致 PI 很难通过直接成型法进行涂覆成膜或纺丝成膜。通常情况下,用芳香族二酐和二胺在非质子极性溶剂中先合成 PI 的前驱体聚酰胺酸(PAA),然后再用热或化学方法脱水酰亚胺化,将 PAA 转化为 PI 制得一系列 PI 制品^[6-7]。近些年来,研究者们通过在聚合物分子链中引入大体积基团,柔性键或者不对称的分子结构,以改善 PI 的溶解性和可加工性。例如, Yang 等^[8]分别用不对称醚二胺合成具有很好溶解性的 PI,并将其制备成具有一定柔韧性的薄膜。Liaw 等^[9]用含有萘环取代基的单体与二酐进行反应,萘环大的非共面性使得 PI 在有机溶剂中的可溶性明显提高。Jia 等^[10]合成了一种全氟环丁基联苯醚基聚酰亚胺,该聚合物具有良好的溶解性,制备出的 PI 薄膜比传统的 Kapton 膜拥有更低的介电常数。

大量研究集中于对 PI 的分子结构改性,而对改性后的聚合物进行纤维成膜研究的较少。对于良好溶解性的聚合物,静电纺技术是一种简单易行,可以大面积成膜的纺丝技术,并且制备出的纤维膜具有比表面积高、孔隙率高的特点。这些优点使其在过滤材料、生物医用材料和传感器等方面得到了广泛的应用^[11-17]。Jiang 等^[18]将 PAA 通过静电纺的方法制成纤维丝,再通过热酰亚胺化处理得到 PI 纳米纤维膜,并将其用于热油过滤分离。Wang 等^[19]制备了一种氧化石墨烯改性的蚕丝丝素蛋白静电纺纳米纤维,以此来提高材料的抗菌活性和生物相容性。Ding 等^[20]将可交联的聚丙烯酸与聚乙烯醇混合,电纺在石英晶体微平衡器表面上制得对 NH_3 敏感的气体传感器。

本论文从分子设计的角度出发,通过在 PI 分子主链中同时引入柔性基团以及大体积的三氟甲基作为侧基,以期有效改善 PI 的溶解性和可加工性能。对所制 PI 的结构进行了表征,并进一步利用静电纺技术将合成的可溶性 PI 进行纤维成形研究,通过调控纺丝液的浓度以及溶剂配比,进而得到结构形态均匀的 PI 静电纺纤维膜。并对制备出的纤维膜进行表面性能测试,考察不同形貌结构条件下 PI 膜的表面润湿性。

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

间甲酚(99%),阿拉丁试剂有限公司;异喹啉,Alfa 公司;1,4-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯,实验室自制;二苯醚四酸二酐(ODPA,98%),上海合成树脂研究所提供;四氢呋喃(THF)、三氯甲烷、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),国药集团公司;其他商品化试剂均直接使用。

采用 Bruker DMX-400 核磁共振仪¹H NMR 测试测定聚合物的结构;采用 Nicolet Avatar 370 型傅里叶红外光谱仪测定薄膜样品的红外吸收光谱;采用 WATERS 凝胶渗透色谱仪(GPC),以三氯甲烷为流动相测定聚合物的相对分子质量;利用 Pyris 8500 型热分析仪,氮气保护下测定聚合物 t_g 。热失重分析测试(TGA)采用 Netzsch TG 209F3 热重天平,空气气氛和氮气气氛下均可进行测试;采用 Lambda 950 紫外分光光度计测定薄膜的透光性;采用 JSM-6360LA 型 SEM 观察纤维表面结构形态;采用 Data-Physics OCA40-Micro 型接触角测试仪,对聚合物样品膜表面进行润湿性测试,测试液体为蒸馏水,测定标准为 $5 \mu\text{L}$ 。

1.2 PI的合成

将二胺单体 1,4-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯 (0.856 7 g, 2.0 mmol) 和二苯醚四酸二酐 (0.620 4 g, 2.0 mmol) 分别加入装有回流冷凝管、机械搅拌器和分水器的 50 mL 三口圆底烧瓶中, 倒入 15 mL 间甲酚以及 4 滴异喹啉进行溶解。在室温下磁力搅拌 30 min, 然后将反应液温度调整至 195 ℃, 继续反应 12 h。待反应结束后, 将反应液倒于 300 mL 无水乙醇进行沉降, 最终得到白色絮状聚合物, 过滤洗涤产物去除小分子残留物, 在 150 ℃ 条件下真空干燥 10 h, 得到 PI 样品封存备用。FT-IR (film): 3 068, 1 791, 1 721, 1 601, 1 483, 1 428, 1 381, 1 253, 1 134 cm^{-1} 。 ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): 8.10 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.94 (s, 2H), 7.74 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.65 (m, 4H), 7.23~7.28 (m, 6H)。

1.3 PI膜的制备

1.3.1 PI薄膜的制备

PI 薄膜采用溶液浇铸成膜的方法制备。称取 0.6 g 聚合物溶解在 10 mL DMAc 溶剂中。待聚合物完全溶解后, 经 15~40 μm 砂芯漏斗过滤后, 倒入直径为 8 cm 底部平整的玻璃表面皿内, 放于烘箱中, 100 ℃ 条件下烘干 10 h, 待溶剂完全挥发, 最终制得厚度为 50 μm 的聚合物薄膜。

1.3.2 PI纤维膜的制备

PI 纤维膜通过静电纺的方法制备, 将配置好的聚合物溶液放置于带有金属针头的注射器中(针头内径 0.7 mm), 在静电场的作用下(应用电压 14 kV), 喷射到铝箔接收器上(铝箔长×宽的尺寸为 15 cm × 15 cm)。溶液的推进速度为 2.0 mL/h, 针头到接收器的接收距离为 15 cm。采集到的纤维膜放入真空烘箱 60 ℃ 烘干 6 h, 以充分去除纤维膜中的有机溶剂。

2 结果与讨论

2.1 PI的合成与表征

可溶性含氟 PI 经过一步反应高温缩聚而得, 合成反应方程式如图 1 所示。整个聚合过程都是在均相条件下进行, 直至得到黏稠的聚合物溶液。GPC 测试的聚合物的重均分子质量为 7.6×10^4 , 分子质量分布系数为 1.7。

分别利用了 FT-IR 和 ^1H NMR 对合成的 PI 结构进行了表征。图 2 为聚合物的红外光谱图, 从图谱中可以看出, 在 1 791, 1 721 cm^{-1} 附近出现了明显的酰亚胺环上羰基不对称和对称伸缩振动吸收峰; 在 1 381 cm^{-1} 左右出现的吸收峰对应于酰亚胺环上 C—N 的伸缩振动; 在 1 253, 1 134 cm^{-1} 附近较强的吸收峰则分别对应于 C—O—C 和 C—F 的伸缩振动吸收峰; 而在 3 300~3 500 cm^{-1} 处并未出现典型胺基 N—H 的二重伸缩振动吸收峰, 说明酰亚胺化反应完全。图 3 为所制 PI 的 ^1H NMR 图谱, 从图中可

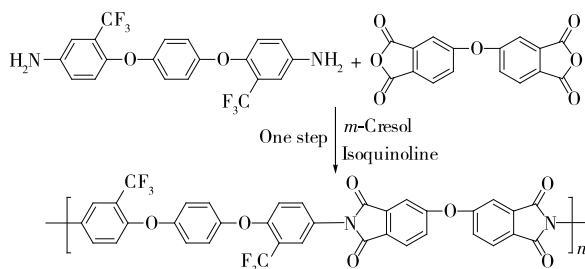


图1 聚酰亚胺 PI 的合成

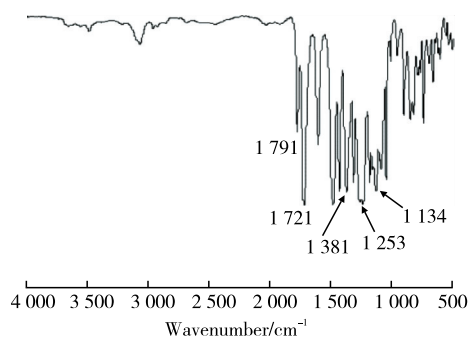


图2 PI 的红外图谱

以看到所有芳环上的质子吸收峰出现在 7.0~8.0, 由于酰亚胺环上羰基的强吸电子去屏蔽作用, H_6 和 H_5 质子分别出现在低场高化学位移处; 而 H_3 和 H_4 处的质子由于受到醚键给电子屏蔽作用, 则出现在高场低化学位移处; 对图中所有质子吸收峰进行了归属, 与所设计的结构式中的质子完全一致, 且相应的积分值也一致。

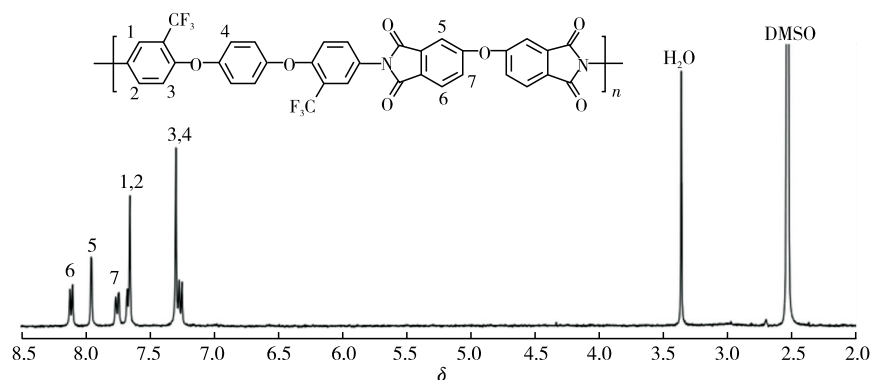


图 3 PI 的核磁图谱

2.2 PI 的热性能

分别利用 DSC 和 TGA 对聚合物的热性能进行了测试(如图 4 所示)。本实验所制 PI 的玻璃化转变温度(t_g)为 223 $^{\circ}\text{C}$, 由于引入了柔性的醚键, 该聚酰亚胺的玻璃化温度相比传统的聚酰亚胺 Kapton 有一定的降低。分别对所制聚酰亚胺在氮气和空气气氛下的热失重进行了测试, 该聚合物 5% (t_5) 的热失重温度分别为 547 $^{\circ}\text{C}$ 和 573 $^{\circ}\text{C}$; 氮气氛围下 800 $^{\circ}\text{C}$ 下聚合物的热残留率为 56%, 测试结果说明, 三氟甲基和醚键的引入对其热稳定性并没有明显的影响, 聚酰亚胺仍具有较高的热稳定性。从 DSC 和 TGA 测试结果中还可以看出, 该聚酰亚胺玻璃化温度和起始分解温度之间存在较大的温度区间, 这为其热成型加工提供了可能。

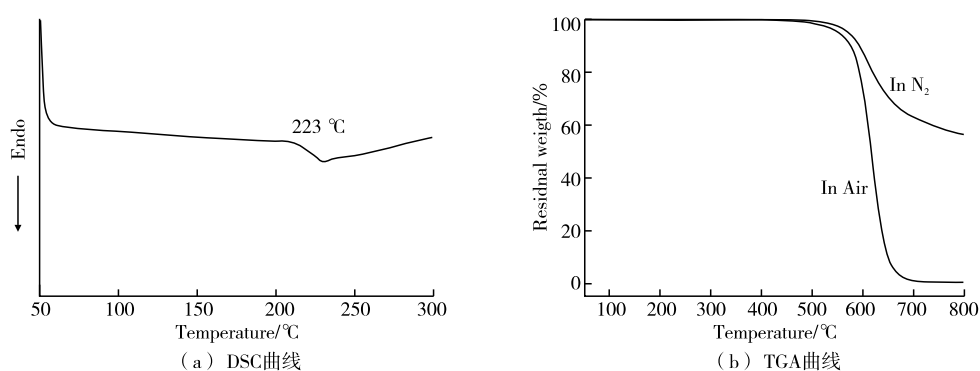


图 4 PI 的 DSC 和 TGA 曲线图

2.3 PI 薄膜的透光性

常规聚酰亚胺薄膜(Kapton)由于高度芳香共轭性和强的分子链内电荷络合转移作用, 通常呈现出较深的颜色和较差的光学透明性, 起始透光波长在 500 nm 后。本课题组制备的薄膜具有较浅的颜色(如图 5 所示), 同时表现出较好的光学透明性, 其起始透光波长在 375 nm, 且 500 nm 波长光下的透光

率超过 88%。该聚合物优异的光学性能和较浅的颜色,主要归因于三氟甲基结构的引入,其强的吸电子性可以有效降低氨基结构单元的给电子能力,从而降低了大分子链内的电荷络合转移作用,与此同时三氟甲基大的自由体积还可以有效降低大分子链的规整性和芳香共轭性。此外,多个醚键的引入在一定程度上也可以降低聚合物分子主链的芳香共轭性,改善聚酰亚胺膜材料的光学性能。

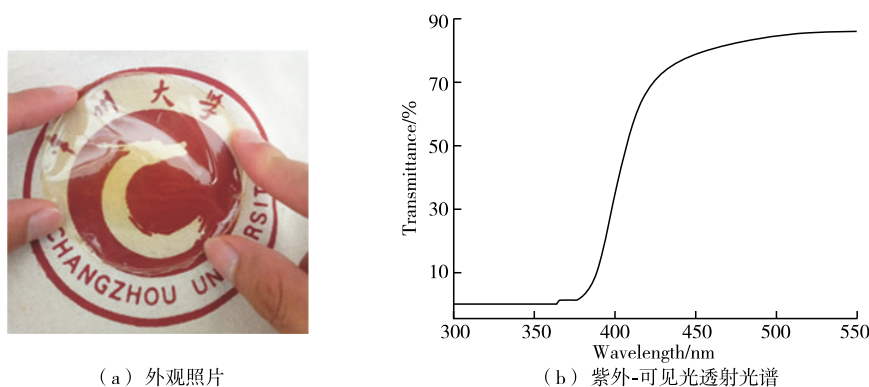


图 5 PI 薄膜的外观照片和紫外-可见光透射光谱

2.4 PI 纤维膜的形貌结构

在进行 PI 纤维膜制备前,需要对聚合物的溶解性进行测试分析。本课题组所得聚合物在室温下不但可溶于高沸点有机溶剂 NMP, DMAc, DMF, 而且也可溶于低沸点的有机溶剂 CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF。这主要是因为聚合物分子主链中引入了三氟取代基阻碍了 C—N 酰亚胺环主链的旋转,从而呈现一定的扭曲非共平面结构,进一步破坏了聚合物主链的规整性,因此可以有效地提高聚合物的溶解性^[21-22]。同时,在分子链结构中引入柔性醚键,有效减少了分子链的堆积密度和结晶度,也有利于提高聚合物在有机溶剂中的溶解度。

在静电纺丝过程中,高分子溶液的浓度是最重要、最直观影响纤维形态的纺丝参数。课题组首先通过调节纺丝液的浓度来进行 PI 纤维的成形研究,图 6 为不同聚合物纺丝液浓度在不同放大倍数下的纤维形貌图。将 PI 溶于 THF 溶剂中,进行质量分数为 10% 的聚合物纤维纺丝,从图 6(a) 和图 6(b) 可以看出,当溶液浓度较低时,PI 膜纤维呈现串珠状和纤维状相互交错的形态,即纺出的纤维膜形态不均一,聚合物纤维在成形过程中并没有进行均匀的牵伸。这主要是因为,纺丝液浓度低,使其黏度也低,链的缠结不充分,因而射流不稳定,不能维持射流的连续性,易得珠状纤维且直径不均一。当实验将聚合物纺丝液质量分数逐渐提高到 16% 时,随着质量分数的增加,纺丝液黏度逐渐增加,纺丝液在静电场的作用下能够被均匀的牵伸出喷丝口,而最终在接收板上形成形态均匀的纤维。如图 6(e) 和图 6(f) 所示,PI 纤维膜的整体形态均匀,纤维直径约为 $1\ \mu\text{m}$ 。并且在高质量分数纺丝条件下,纤维的表面形貌相比于低质量分数更平滑,这主要是和纤维成形过程中的固液相分离速度有关,质量分数较高时,喷丝液溶剂挥发速度快,纤维不易坍塌因此表面呈现更光洁的形貌。但一般情况下,溶液质量分数不能太高,否则会因为黏度过大,溶液在喷口处由于溶剂量少而易凝结,纺不出纤维丝。

本课题组进一步通过在纺丝液中加入其他有机溶剂乙醇和 DMAc,来调节聚合物纺丝液的挥发性,通过控制纤维成形中的固液相分离过程以得到不同形貌特征的聚合物纤维膜。此时聚合物纺丝液中 PI 的质量分数为 13%,从 SEM 图 7(a) 和图 7(b) 中观察到在较低质量分数的 THF 聚合物纺丝液中加入 5% 乙醇后,聚合物 PI 纤维出现的串珠纤维数量相对于相同质量分数单纯 THF 纤维丝要少很多。并且,将乙醇体积分数增加至 10% 后就可以得到均匀的纤维丝,其直径在 $1.5\ \mu\text{m}$ 左右呈现出扁带状结

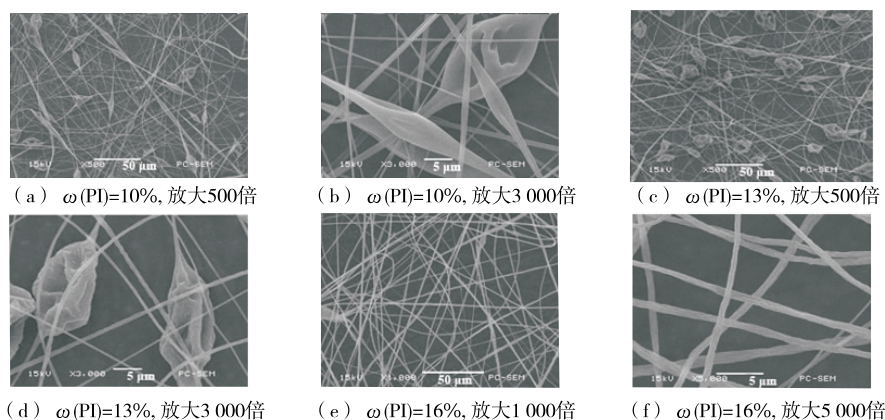


图 6 THF 中不同质量分数 PI 纤维的 SEM 图

构,如图 7(c)和图 7(d)所示。这主要是因为乙醇的增加在一定程度上减缓了聚合物溶液的挥发性,使聚合物沉积在接收板之前,可以得到充分的牵伸。与此同时,对于本实验聚合物,乙醇属于不良溶剂,纺丝液中适当比例乙醇的增加,有利于喷丝后聚合物的析出,从而促进纤维丝的成形。为了考察更高沸点有机溶剂的加入对纤维形态的影响,DMAc 被加入到 PI 纺丝液中。从图 7(e)至图 7(h)观察到,DMAc 的加入同样促进纤维丝形态的均匀化发展,当 DMAc 体积分数增加到 10%时,实验获得了柱状的 PI 纤维丝,并且此时纺出的纤维丝具有更细的直径,达到了 300 nm。DMAc 的加入降低了 PI 纤维的固化速度,减缓了溶液与聚合物之间的相分离,比较容易产生光滑且直径更细的纤维,同时提高了 PI 纺丝过程的流畅性。

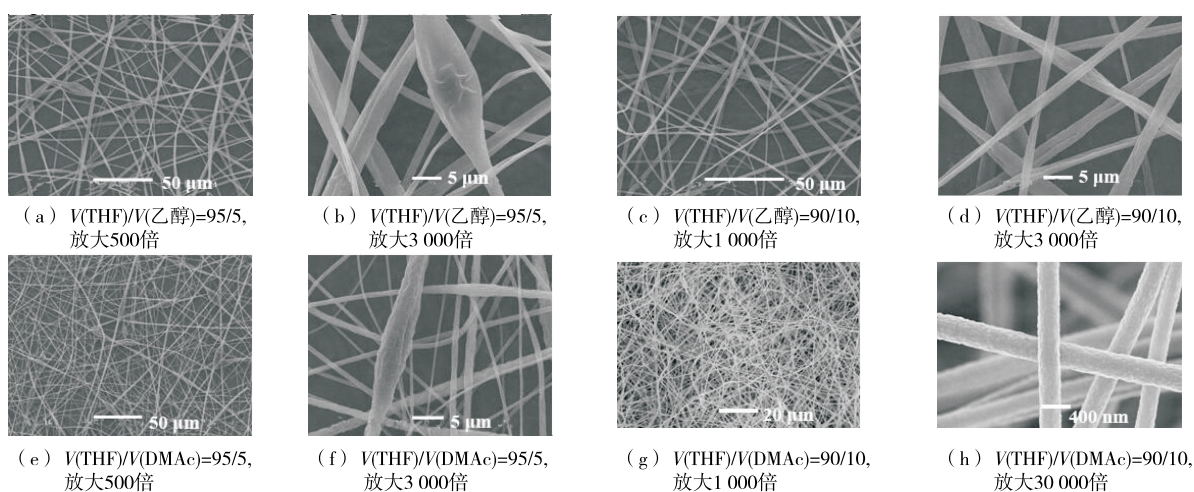


图 7 不同溶剂配比下 PI 纤维 SEM 照片

2.5 PI 膜的表面润湿性

为了研究材料表面形貌特征对其润湿性的影响,浇铸 PI 膜以及测试了不同直径均匀纤维(1.0, 1.5 μm 和 0.3 μm)PI 膜的表面水接触角(如图 8 所示)。对比水接触角在 PI 浇铸膜和纤维膜的数值发现,由于浇铸膜具有较平滑的表面,其接触角为 80° ,此时 PI 膜表现为亲水性。然而通过改变聚合物膜的表面形态,可以使聚合物从亲水膜变为疏水膜。实验中 3 种不同直径的静电纺纤维膜的接触角在 $128^\circ \sim$

136°。实验发现纳米纤维膜较高的比表面积及较多的孔隙结构使其拥有更大的水接触角。这主要是因为静电纺过程中纤维在相互交错、搭接时使聚合物表面的粗糙度增加,使得纤维空隙间存有较多的空气,从而使接触角增大,材料表面展现出疏水的特性^[23-24]。

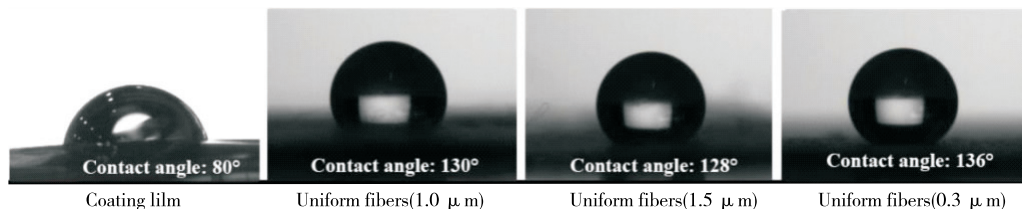


图 8 液滴在 PI 膜的表面形态

3 结 论

一种可溶性的 PI 由 4-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯二胺单体和二苯醚四酸二酐单体通过一步缩合反应聚合而得。聚合物主链中柔性醚键和不对称侧基的引入,有效的降低了分子内的相互作用力,从而提高了聚合物的溶解性。实验通过静电纺技术将可溶性 PI 制备成直径为 0.3~1.5 μm 的纤维膜。对该聚合物的静电纺纤维膜进行了水接触角测试,实验结果表明该 PI 纤维膜有良好的疏水性。该聚合物材料还展现出良好的热性能和光学透明性,基于以上特点此聚合物可作为潜在的功能材料在耐高温、过滤和光学器件等领域开发应用。

参考文献:

- [1]FU R R, NIE P, SHI M Y, et al. Rigid polyimide buffering layer enabling silicon nanoparticles prolonged cycling life for lithium storage[J]. ACS Applied Energy Materials, 2018, 1(3): 948-955.
- [2]MEADOR M A, MALOW E J, SILVA R, et al. Mechanically strong, flexible polyimide aerogels cross-linked with aromatic triamine[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(2): 536-544.
- [3]ZHAI C H, JANA S C. Tuning porous networks in polyimide aerogels for airborne nanoparticle filtration[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(35): 30074-30082.
- [4]CHOI H, CHUNG I S, HONG K, et al. Soluble polyimides from unsymmetrical diamine containing benzimidazole ring and trifluoromethyl pendent group[J]. Polymer, 2008, 49(11): 2644-2649.
- [5]YANG C P, SU Y Y, WEN S J, et al. Highly optically transparent/low color polyimide films prepared from hydroquinone-or resorcinol-based bis(ether anhydride)and trifluoromethyl-containing bis(ether amine)S[J]. Polymer, 2006, 47(20): 7021-7033.
- [6]LIU J Y, MIN Y, CHEN J Y, et al. Preparation of the ultra-low dielectric constant polyimide fiber membranes enabled by electrospinning[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2007, 28(2): 215-219.
- [7]LYU Y Y, WU J, WAN L S, et al. Novel porphyrinated polyimide nanofibers by electrospinning[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(29): 10609-10615.
- [8]YANG C P, SU Y Y. Properties of organosoluble aromatic polyimides from 3'-trifluoromethyl-3, 4'-oxydianiline[J]. Polymer, 2003, 44(20): 6311-6322.
- [9]LIAW D J, CHANG F C, LEUNG M K, et al. High thermal stability and rigid rod of novel organosoluble polyimides and polyamides based on bulky and noncoplanar naphthalene-biphenyldiamine[J]. Macromolecules, 2005, 38(9): 4024-4029.

- [10] JIA M C, LI Y J, HE C Q, et al. Soluble perfluorocyclobutyl aryl ether-based polyimide for high-performance dielectric material[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(39): 26352-26358.
- [11] YU H Q, LI T, CHEN B J, et al. Preparation of aligned Eu(DBM)₃phen/PS fibers by electrospinning and their luminescence properties[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 400: 175-180.
- [12] MAO Y Z, BAI J L, ZHANG M X, et al. Interface/defect-tuneable macro and micro photoluminescence behaviours of trivalent europium ions in electrospun ZrO₂/ZnO porous nanobelts[J]. Physical Chemistry Chemical Physics: PC-CP, 2017, 19(13): 9223-9231.
- [13] QIAO J, XU D M, LYU L, et al. Self-assembled ZnO/Co hybrid nanotubes prepared by electrospinning for light-weight and high-performance electromagnetic wave absorption[J]. ACS Applied Nano Materials, 2018, 1(9): 5297-5306.
- [14] YANG D X, LI L F, CHEN B L, et al. Functionalized chitosan electrospun nanofiber membranes for heavy-metal removal[J]. Polymer, 2019, 163:74-85.
- [15] POWERS D, WYCISK R, PINTAURO P N. Electrospun tri-layer membranes for H₂/Air fuel cells[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 573:107-116.
- [16] DUONG H C, CHUAI D, WOO Y C, et al. A novel electrospun, hydrophobic, and elastomeric styrene-butadiene-styrene membrane for membrane distillation applications[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 549: 420-427.
- [17] LIU B, YAO T T, REN L X, et al. Antibacterial PCL electrospun membranes containing synthetic polypeptides for biomedical purposes[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2018, 172:330-337.
- [18] JIANG S H, HOU H Q, AGARWAL S, et al. Polyimide nanofibers by “Green” electrospinning via aqueous solution for filtration applications[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(9): 4797-4804.
- [19] WANG S D, MA Q, WANG K, et al. Improving antibacterial activity and biocompatibility of bioinspired electrospinning silk fibroin nanofibers modified by graphene oxide[J]. ACS Omega, 2018, 3(1): 406-413.
- [20] DING B, KIM J, MIYAZAKI Y, et al. Electrospun nanofibrous membranes coated quartz crystal microbalance as gas sensor for NH₃ detection[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2004, 101(3): 373-380.
- [21] QIU Z M, WANG J H, ZHANG Q Y, et al. Synthesis and properties of soluble polyimides based on isomeric ditrifluoromethyl substituted 1,4-bis(4-aminophenoxy)benzene[J]. Polymer, 2006, 47(26):8444-8452.
- [22] 汪称意, 曹世杰, 陈文涛, 等. 一类含砷基和三氟甲基结构可溶性聚酰亚胺[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2018, 30(4): 7-12, 35.
- [23] RAWAL A. Design parameters for a robust super hydrophobic electrospun nonwoven mat[J]. Langmuir, 2012, 28(6):3285-3289.
- [24] TANG H Z, WANG H, HE J H. Superhydrophobic titania membranes of different adhesive forces fabricated by electrospinning[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(32): 14220-14224.

(责任编辑:李艳)