

一类高透明含氟共聚型聚酰亚胺的合成与表征

余 彬, 蒋彩荣, 汪称意*, 赵晓燕, 李 坚, 任 强

(常州大学 材料科学与工程学院, 常州 213164)

摘要: 以 2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯(TFMB)、4,4'-二氨基二苯醚(ODA)和 3,3',4,4'-二苯醚四甲酸二酐(ODPA)为原料, 间甲酚为溶剂, 按不同的配比, 采用一步法制备了一系列低成本含氟共聚型聚酰亚胺 CPI-1~CPI-4, 进一步制备成膜。通过红外光谱仪、核磁共振波谱仪对该系列含氟聚酰亚胺的结构进行了表征确认。采用 UV 光度计、TGA、DSC、拉伸性能试验机对其溶解性能、光学性能、热性能、机械性能进行了测试。结果表明, 该系列含氟聚酰亚胺室温下能溶于二甲基亚砜(DMSO)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、三氯甲烷(CHCl_3)等有机溶剂, 具有较好的溶解性和成膜性。所制薄膜具有优良的光学透明性, 在紫外光波长 400 nm 时的透光率均在 70%以上。CPI-1~CPI-4 的起始分解温度均大于 500 °C, N_2 氛围下 800 °C 的质量残留百分数均在 52%以上, 玻璃化转变温度在 166~170 °C。此外, CPI-1~CPI-4 薄膜的拉伸强度在 89.8~105.3 MPa, 弹性模量在 1.3~1.7 GPa, 断裂伸长率在 9.7%~18.4%, 表现出较好的机械性能。

关键词: 聚酰亚胺; 透光率; 含氟基团; 功能材料

中图分类号: TQ630 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2019) 12-2406-06

Synthesis and Characterization of Highly Transparent Fluorine-containing Copolymer Polyimide

YU Bin, JIANG Cai-rong, WANG Chen-yi*, ZHAO Xiao-yan, Li Jian, Ren Qiang

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

Abstract: A series of low-cost fluorine-containing co-polyimides CPI-1~CPI-4 were prepared by one-step method using 2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine (TFMB), 4,4'-oxydianiline (ODA) and 3,3',4,4'-diphenyl ether tetracarboxylic acid dianhydride (ODPA) as monomers and *m*-cresol as solvent. These co-polyimides were characterized by infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopy. The solubility, optical, thermal and mechanical properties of the co-polyimides were tested by organic solvents, UV photometer, TGA, DSC and tensile tester. The results show that these fluorine-containing co-polyimides can be dissolved in organic solvents such as dimethyl sulfoxide (DMSO), *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) and trichloromethane (CHCl_3) at room temperature, and have good solubility and film forming properties. The prepared films have excellent optical transparency with light transmittance at a wavelength of ultraviolet light of 400 nm more than 70%. The fluorine-containing co-polyimides also have excellent thermal stability, the initial decomposition temperatures of CPI-1~CPI-4 are more than 500 °C, the mass residual percentages at 800 °C in N_2 atmosphere are above 52%, and the glass transition temperatures are in the range of 166~170 °C. In addition, the co-polyimide films have tensile strengths of 89.8~105.3 MPa, elastic modulus between 1.3~1.7 GPa, and elongation at break in the range of 9.7% to 18.4%, showing good mechanical properties.

Key words: polyimide; light transmittance; fluorine-containing group; functional materials

收稿日期: 2019-04-03; 定用日期: 2019-05-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20190272

基金项目: 国家自然科学基金(21404016); 江苏省重点研发计划(BE2017645); 江苏省研究生实践创新计划(SJGX18-0954)

作者简介: 余 彬 (1993—), 男, 硕士生, E-mail: 1062545259@qq.com。联系人: 汪称意 (1981—), 男, 副教授, E-mail: wangcy@cczu.edu.cn。

聚酰亚胺是一类综合性能突出的高分子材料, 因其优异的耐温性以及力学性能, 在航空航天、微电子、石油化工等领域得到了广泛应用^[1-3]。然而, 由于聚酰亚胺分子主链的固有刚性和规整性, 通常使得该类聚合物难溶难熔、难以直接加工, 限制了该类高性能聚合物在特定领域的应用, 尤其是在功能膜和涂料领域中的直接应用。此外, 常规聚酰亚胺由于高度芳香共轭性和分子内电荷络合转移作用 (CTC) 强, 使得其膜材料通常颜色较深, 并在紫外可见光区域光学透明性差^[4-7]。因此, 设计开发可直接加工且具有高透明性的功能性聚酰亚胺, 进一步扩大聚酰亚胺膜材料在柔性显示器件、光波导等领域中的应用是十分有意义的研究内容^[8-12]。研究发现, 通过在聚酰亚胺分子结构中引入柔性结构单元, 大取代侧基或不对称结构可以在一定程度上改善聚酰亚胺的溶解性和光学透明性, 但改性效果仍不是很明显。而通过在聚酰亚胺分子结构中引入三氟甲基结构则可以较好地改善聚酰亚胺的溶解性能与光学透明性, 主要归因于三氟甲基取代基自由体积大以及氟原子独特的物理化学性质^[13-18]。然而, 含三氟甲基结构的单体通常需要多步反应制备, 从而使得相应的含氟聚酰亚胺 (CPI) 成本较高^[19-24]。

通过在聚酰亚胺分子结构中引入共聚结构单元, 降低聚酰亚胺分子结构的对称性和规整度, 是改善聚酰亚胺溶解成膜性的有效方法^[25-31]。共聚改性在优化聚合物结构和改善性能的同时可以较好地利用现有单体原料, 避免新型单体的制备和纯化, 从而有效降低聚酰亚胺改性的成本。

本文结合氟化改性和共聚改性, 通过对聚酰亚胺分子结构进行合理设计, 采用一步法制备得到了一系列新型含氟共聚型聚酰亚胺。通过在聚酰亚胺分子主链中同时引入适量含氟结构单元和柔性醚键结构, 以期有效改善聚酰亚胺的溶解性、成膜性和光学透明性, 并研究该类聚合物分子结构与性能之间的关系, 以期 CPI 的实际应用提供有价值的理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

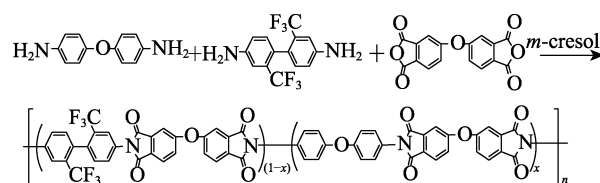
4,4'-二氨基二苯醚 (ODA, 纯度 99%), 常州冠佳化工有限公司; 2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯 (TFMB)、3,3',4,4'-二苯醚四甲酸二酐 (ODPA), 纯度 99%, 常州市阳光药业有限公司; 间甲酚, 阿拉丁试剂有限公司; 异喹啉, 上海喹啉化工有限公司; *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP)、*N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc), 江苏盛强功能化学股份有限公司。其他试剂为市售 AR。

Nicolet Magna 370 型红外光谱仪, 美国 Nicolet

公司; Lambda 950 型紫外-可见分光光度计、Perkin-Elmer TGA 7 型热重示差扫描量热仪, 美国 Perkin Elmer 公司; ARX-400 型核磁共振谱仪, 瑞士 Bruker 公司; WATERS 515 型凝胶渗透色谱仪, 美国 WATERS 公司; AGS-500ND 型拉伸性能试验机, 日本岛津株式会社。

1.2 制备

CPI 的合成路线如下所示。



4 种配方的 CPI 合成方法相似, 各 CPI 薄膜的单体配比如表 1 所示。以 CPI-2 为例展示具体合成方法。称取 ODA 1.5021 g (7.5 mmol), TFMB 2.4020 g (7.5 mmol), ODPA 4.6534 g (15 mmol)、间甲酚 42.8 mL、10 滴异喹啉, 加入 100 mL 三颈烧瓶中, 氮气保护下, 190 °C 机械搅拌反应 4~5 h 后, 获得黏稠聚合物溶液, 结束反应, 在乙醇中沉降, 呈白色丝状树脂, 用乙醇浸泡除溶剂, 水煮片刻后抽滤, 在 80 °C 下烘干, 得到白色丝状树脂产物, 为 CPI-2。改变六氟二胺的用量, 依据同样的实验方法得到 CPI-1、CPI-3 和 CPI-4。

表 1 CPI-1~CPI-4 的配比、特性黏度和相对分子量
Table 1 Inherent viscosities and molecular weight of CPI-1~CPI-4

	$n(\text{TFMB}) : n(\text{ODA}) : n(\text{ODPA})$	$\eta_{\text{inh}}/(\text{dL/g})$	$M_n/(\times 10^4)$	$M_w/(\times 10^5)$	PDI
CPI-1	0.2 : 0.8 : 1	0.81	—	—	—
CPI-2	0.5 : 0.5 : 1	0.78	7.1	2.6	3.6
CPI-3	0.8 : 0.2 : 1	0.83	6.7	1.4	2.1
CPI-4	1.0 : 0 : 1.0	0.88	6.3	2.1	3.3

注: “—”表示 CPI-1 在四氢呋喃溶剂中溶胀, 得不到 GPC 数据。

通过溶液浇注成膜法制备得到 CPI 薄膜。称取 0.6 g 左右干燥后的 CPI, 溶解在适量 DMAc 中, 倒入 10 cm×15 cm 的模具中, 放置在烘箱中, 升高温度至 75 °C, 干燥 8 h 后溶剂完全挥发制得厚度为 0.6 mm 左右的薄膜 (数位型游标卡尺所测)。这种厚度的膜可用于热学性能和力学性能的测试。相同做法称取 0.06 g 聚合物制得厚度为 0.02 mm 的 4 种薄膜用于红外和紫外测试。

2 结果与讨论

2.1 聚合物的合成与表征

对所制系列 CPI 进行 GPC 测试与特性黏度 (η_{inh})

测试,结果如表 1 所示。根据表 1 可知,该系列 CPI 的特性黏度在 0.78~0.88 dL/g 内,数均分子量在 $6.3 \times 10^4 \sim 7.0 \times 10^4$,重均分子量在 $1.4 \times 10^5 \sim 2.6 \times 10^5$,分散性指数在 2.1~3.6。说明所制系列 CPI 具有较高的分子量与适中的分子量分布。

分别利用红外光谱和核磁共振氢谱对 CPI-1~CPI-4 薄膜的结构进行了表征分析。图 1 给出了 CPI-1~CPI-4 的红外光谱图。从图 1 中可以看出,CPI-1~CPI-4 在 $3300 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 内无明显的氨基吸收峰,说明酰亚胺化反应基本完成;在 1780 和 1725 cm^{-1} 处附近出现明显的吸收峰,分别对应 C=O 不对称和对称伸缩振动及 C=O 弯曲振动,1500 和 1060 cm^{-1} 附近的吸收峰对应苯环骨架振动,1370 cm^{-1} 附近的吸收峰代表酰亚胺键中 C—N 的对称伸缩振动,1240 cm^{-1} 附近的吸收峰代表 C—O—C 伸缩振动,1110 cm^{-1} 附近的吸收峰代表 C—F 的伸缩振动,随含氟单体的增加,C—F 的吸收峰逐步变强。这些特征峰表明,聚酰亚胺结构及含氟基团的存在,证明 CPI 的结构被成功合成。

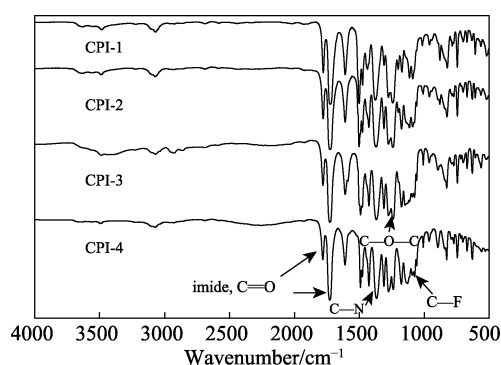


图 1 CPI-1~CPI-4 的红外谱图
Fig. 1 FTIR spectra of CPI-1~CPI-4

图 2 给出了聚合物的核磁共振氢谱图。从图中可以看出,整个核磁氢谱上未出现明显的氨基质子特征峰,再次说明酰亚胺化反应比较完全。与 CPI-4 相比,CPI-1~CPI-3 多出了二苯醚胺结构单元上的质子峰 (^1H NMR 中编号为 7、8 的峰),由于酰亚胺环上存在强吸电子的羰基,吸收峰出现在低场,CPI-1~CPI-3 中二苯醚胺上的 7、8 质子峰对应的化学位移为 7.44 和 7.22。另外,随着含氟二胺单体 TFMB 含量的增加,含氟二胺结构单元上的质子峰 (^1H NMR 中编号为 4、5、6 的峰)峰强逐渐增大,由于酰亚胺环上的羰基和三氟甲基中氟原子为强吸电子基团,吸收峰有向低场方向移动的现象,CPI-1~CPI-4 中六氟二胺上的 4、5、6 质子峰对应的化学位移为 7.77、7.97 和 7.63。

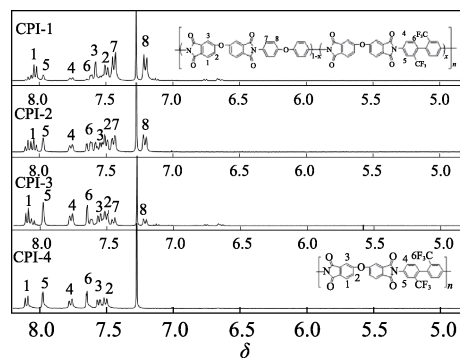


图 2 CPI-1~CPI-4 的核磁共振氢谱
Fig. 2 ^1H NMR spectra of CPI-1~CPI-4

2.2 CPI 的溶解性能测定

CPI-1~CPI-4 在不同溶剂中的溶解性见表 2。实验用 0.1 g 聚酰亚胺溶于 1 mL 有机溶剂来测试其溶解性。由表 2 可知,CPI 具有较好的溶解性,室温下可以溶于二甲基亚砷 (DMSO)、DMAc、NMP 等强极性高沸点溶剂,也能溶解于氯仿 (CHCl_3)、二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 等低沸点有机溶剂。从分子结构的角度加以分析,主要归因于主链中大自由体积的三氟甲基的引入,有效增加了分子链之间的距离,降低了分子链间的堆砌密度,从而有利于溶剂小分子的渗入与扩散,在不破坏聚酰亚胺刚性结构的前提下,使得聚合物在室温下的溶解性得到了有效改善。与此同时,聚合物主链中柔性醚键和共聚结构单元的同时引入,可以有效降低聚合物分子结构的规整性和结晶性,也可增加聚酰亚胺的溶解性。

表 2 CPI-1~CPI-4 的溶解性
Table 2 Solubility of CPI-1~CPI-4

Polymer	Solvent					
	DMSO	DMAc	NMP	CHCl_3	CH_2Cl_2	THF
CPI-1	+	+ ^②	++	+	+	S ^③
CPI-2	++ ^①	++	++	++	+	+
CPI-3	++	++	++	++	++	+
CPI-4	++	++	++	++	++	++

注:①聚酰亚胺室温下快速溶解,质量分数达到 10%;②聚酰亚胺室温下可溶,质量分数为 5%;③溶胀。

2.3 CPI 的光学性能测试

CPI-1~CPI-4 薄膜的紫外-可见光谱图见图 3。表 3 给出了 CPI-1~CPI-4 薄膜的光学数据。

聚酰亚胺在紫外-可见光区域的透光性对于其在实际中的应用具有重要意义,尤其是在光电子领域,但常规聚酰亚胺薄膜通常需要在 500 nm 波长后才具有透光性。由图 3 和表 3 可知,所制 CPI 薄膜在可见光区有较高的透过率,CPI 薄膜在 400 nm 以

上波段的透光率都大于 70%, 并且在其透过率为 0 时的截止波长 (λ_{cutoff}) 为 333~338 nm; 随着 TFMB 用量的增加, 聚酰亚胺主链结构中含氟基团 (三氟甲基) 所占比例增多, 氟原子的吸电子作用使体系的共轭变弱, 使分子链内电荷络合转移作用明显减弱, 从而使 CPI 薄膜对紫外-可见光的吸收减弱, 透过率增加, 薄膜的颜色变浅, 光学透明性提高。

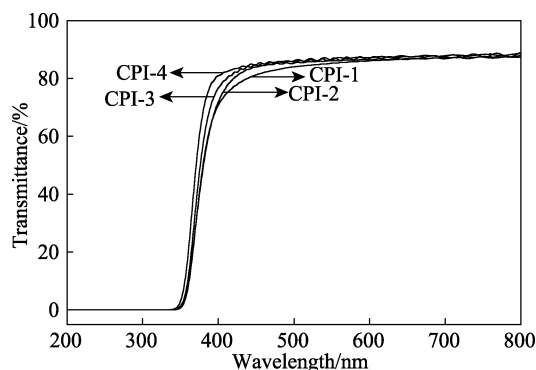


图 3 CPI-1~CPI-4 薄膜的紫外-可见光谱图

Fig. 3 UV spectra of CPI-1~CPI-4 films

表 3 CPI-1~CPI-4 薄膜的紫外-可见光吸收数据

Table 3 UV-Vis spectra data for CPI-1~CPI-4 films

Polymer	Transmittance/%					$\lambda_{\text{cutoff}}/\text{nm}$
	400 nm	500 nm	600 nm	700 nm	800 nm	
CPI-1	70.8	84.0	86.1	87.1	87.9	334
CPI-2	71.9	85.3	86.4	86.8	87.3	336
CPI-3	76.7	85.7	86.9	87.5	88.9	338
CPI-4	81.0	86.1	87.2	87.9	88.6	333

2.4 CPI 薄膜的热学性能测试

采用 TGA 测试了 CPI-1~CPI-4 膜的耐热稳定性。在 N_2 和 O_2 两种气氛下, CPI-1~CPI-4 膜的 TGA 曲线如图 4 和图 5 所示, CPI-1~CPI-4 薄膜的 DSC 曲线见图 6, 表 4 列出了其耐热稳定性实验结果。

从图 4、5 和表 4 中可以看出, CPI-1~CPI-4 薄膜在 N_2 和 O_2 氛围中都表现出优异的热稳定性, 热失重 10% 的温度 ($T_{10\%}$) 均超过了 540 $^{\circ}\text{C}$, 热失重 5% 的温度 ($T_{5\%}$) 均在 500 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 而且 N_2 氛围下 800 $^{\circ}\text{C}$ 的质量保持率 (R_w) 均在 52% 以上。表明所制系列 CPI 薄膜具有优异的热性能。这主要是由于所设计结构为全芳香结构, 同时聚合物中三氟甲基的引入也使得所制材料的热稳定性得到提高。由图 6 可知, CPI-1~CPI-4 薄膜的玻璃化转变温度 (T_g) 在 166~170 $^{\circ}\text{C}$ 内, 相比其他类含三氟甲基结构聚酰亚胺薄膜^[14-15,20,22-23], CPI-1~CPI-4 薄膜的玻璃化温度略有降低。这主要是由于三氟甲基的引入及主链中醚键的引入使得聚合物主链运动更加容易^[14-15]。

所制 CPI 起始热分解温度与玻璃化温度之间区间大, 为其薄膜的热塑性加工提供了便利。

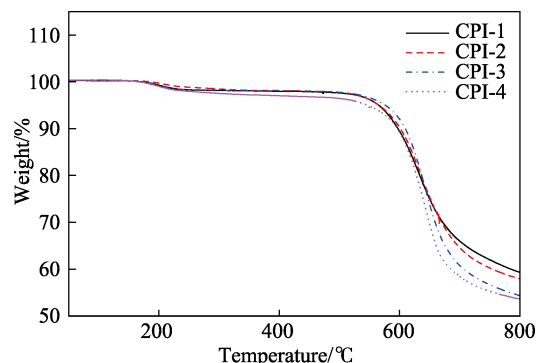


图 4 CPI-1~CPI-4 薄膜在 N_2 中的 TGA 曲线

Fig. 4 TGA curves of CPI-1~CPI-4 films in N_2

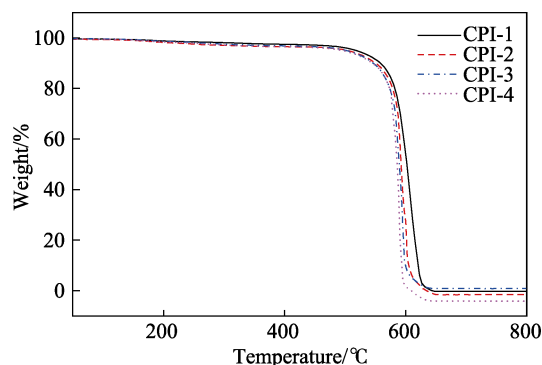


图 5 CPI-1~CPI-4 薄膜在 O_2 中的 TGA 曲线

Fig. 5 TGA curves of CPI-1~CPI-4 films in O_2

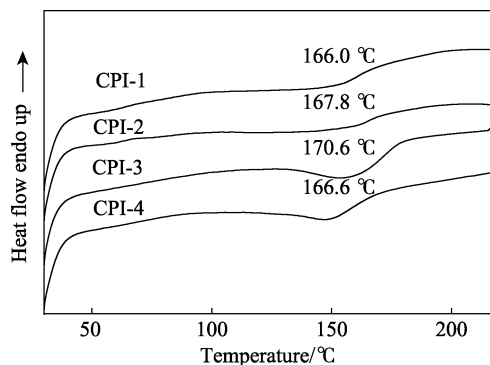


图 6 CPI-1~CPI-4 薄膜的 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curves of CPI-1~CPI-4 films

表 4 CPI-1~CPI-4 薄膜的热性质

Table 4 Thermal properties of CPI-1~CPI-4 films

	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$		$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$		$R_w/\%$
		O_2	N_2	O_2	N_2	
CPI-1	166.0	518.9	564.2	558.0	597.4	58
CPI-2	167.8	504.4	566.2	550.5	601.2	56
CPI-3	170.6	502.3	576.4	546.6	609.5	52
CPI-4	166.6	496.2	547.5	545.2	595.8	52

2.5 机械性能测试

利用电子万能试验机对 CPI-1~CPI-4 薄膜的机

械性能进行了测试,结果如表 5 所示。从表 5 可以看出, CPI-1~CPI-4 薄膜的拉伸强度在 89.8~105.3 MPa, 弹性模量在 1.3~1.7 GPa, 断裂伸长率在 9.7%~18.4%。表明该系列 CPI 薄膜具有较好的力学性能。从表 5 还可以看出, 随着含氟二胺单体用量的增加, 薄膜拉伸强度与弹性模量有所下降。这是由于, 大体积的三氟甲基引入增大了分子链间的距离, 降低了分子间作用力, 但仍保持良好的力学性能。说明所制 CPI-1~CPI-4 薄膜具有稳定的机械性能。

表 5 CPI-1~CPI-4 薄膜的机械性能测试

Table 5 Mechanical properties of CPI-1~CPI-4 films

Polymer	Tensile strength/MPa	Elasticity modulus/GPa	Elongation at break/%
CPI-1	99.2	1.7	9.7
CPI-2	105.3	1.7	12.6
CPI-3	94.9	1.5	18.4
CPI-4	89.8	1.3	16.7

3 结论

(1) 以 TFMB、ODA 和 ODPA 为原料, 经一步法高温溶液缩聚, 制得一系列含氟共聚型聚酰亚胺, 红外与核磁分析确证所制备 CPI-1~CPI-4 结构正确。

(2) 大自由体积的三氟甲基、柔性醚键和共聚结构单元的同时引入, 使得该系列聚酰亚胺展现出了优良的溶解性和较高的光学透明性, 同时还具有优异的热稳定性和较好的机械性能。CPI-1~CPI-4 的溶解性和透光性随氟结构单元含量的增加而进一步提高。其中, CPI-2 在室温即可溶于低沸点的 CHCl_3 、THF 等有机溶剂中, 500 nm 波长下透光率超过 85%。CPI-1~CPI-4 薄膜的热分解温度均在 500 °C 左右, 800 °C 下的质量保持率均在 52% 以上。优良的综合性能和相对便利的原料配方和制备方法, 使得该类 CPI 在高透明膜材料方面具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] Zhao Liping (赵丽萍), Kou Kaichang (寇开昌), Wu Guanglei (吴广磊), *et al.* Research progress of synthesis and modification of polyimide[J]. Engineering Plastics Application (工程塑料应用), 2012, 40(12): 108-111.
- [2] Shen Yanlin (沈艳琳). Application of polyimide materials in electrical and electronic industry[J]. Journal of Higher Correspondence Education (高等继续教育学报), 2008, 21(4): 49-50.
- [3] Zhao H, Chen G, Zhou Y, *et al.* Synthesis and characterization of organosoluble and transparent polyimides derived from trans-1, 2-bis(3, 4-dicarboxyphenoxy)cyclohexane dianhydride[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(30): 190-200.
- [4] Mei Mei (梅媚), Peng Dawei (彭大伟), Pei Xianglin (裴响林), *et al.* Study on synthesis and properties of soluble polyimides containing fluorine and non-coplanar structure[J]. Insulation Materials (绝缘材料), 2015, 48(6): 4-8.
- [5] Wang Chengyi (汪称意), Li Guang (李光), Jiang Jianming (江建明). Soluble and optically transparent poly(ether imide) based on a novel aromatic unsymmetrical trifluoromethylated diamine [J]. Acta Chimica Sinica (化学学报), 2008, 66(22): 2569-2573.
- [6] Wang Chengyi (汪称意), Cao Shijie (曹世杰), Chen Wentao (陈文涛), *et al.* A series of soluble polyimides containing sulfone and trifluoromethyl groups[J]. Journal of Changzhou University(Natural Science Edition) (常州大学学报: 自然科学版), 2018, 30(4): 7-12.
- [7] Wang C Y, Zhao X Y, Li G, *et al.* High optical transparency and low dielectric constant of novel soluble polyimides containing fluorine and trifluoromethyl groups[J]. Colloid and Polymer Science, 2011, 289(14): 1617-1624.
- [8] Tang Yongmei (唐咏梅), Chen Guofei (陈国飞), Zhong Yingying (钟莹莹), *et al.* Synthesis and properties of cardo semi-aromatic transparent polyimides[J]. Engineering Plastics Application(工程塑料应用), 2018, 46(3): 100-105.
- [9] Chen Ying (陈颖), Huang Jie (黄杰), Zhang Wenxiang (张文祥), *et al.* Preparation and properties of novel colorless transparent polyimide films[J]. Insulation Materials(工程塑料应用), 2018, 51(8): 1-5.
- [10] Ju C H, Kim J C, Chang J H. Synthesis and characterization of colorless polyimide nanocomposite films[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(6): 4192-4201.
- [11] Jin H S, Chang J H. Colorless copolyimide films: Thermo-mechanical properties, morphology, and optical transparency[J]. Polymer(Korea), 2008, 32(3), 256-262.
- [12] Zhang Ling (张玲), Xu Ying (徐瑛), Chen Yuhong (陈好红), *et al.* Synthesis and properties of soluble and transparent polyimide films[J]. Insulation Materials (绝缘材料), 2016, 49(4): 14-18.
- [13] Yan Shanyin (颜善银), Chen Wenqiu (陈文求), Yang Xiaojin (杨小进), *et al.* Overview on the soluble and transparent polyimides[J]. Synthetic Technology and Application (合成技术及应用), 2009, 24(2): 19-25.
- [14] Wang C Y, Cao S J, Chen W T, *et al.* Synthesis and properties of fluorinated polyimides with multi-bulky pendant groups[J]. RSC Advances, 2017, 7: 26420-26427.
- [15] Chen Wentao (陈文涛), Wang Chengyi (汪称意), Chen Yunyun (陈云云), *et al.* Synthesis and characterization of poly(sulfone imide)s based on a fluorinated aromatic diamine[J]. Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2014, (2): 226-232.
- [16] Wang Chengyi (汪称意), Zhang Huipeng (赵辉鹏), Li Guang (李光), *et al.* Synthesis and characterization of fluorinated polyimide with high solubility and optical transparency[J]. Acta Chimica Sinica (化学学报), 2010, 68(5): 449-452.
- [17] Huang X H, Huang W, Liu J Y, *et al.* Synthesis of highly soluble and transparent polyimides[J]. Polymer International, 2012, 61(10): 1503-1509.
- [18] Lu Y H, Hu Z Z, Wang Y F, *et al.* Organosoluble and light-colored fluorinated semialicyclic polyimide derived from 1, 2, 3, 4-cyclobutanetetracarboxylic dianhydride[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(18): 1371-1376.
- [19] Liu Jingang (刘金刚), Zhang Xiumin (张秀敏), Kong Xiangfei (孔祥飞), *et al.* Preparation and characterization of colorless high temperature resistant polyimide films[J]. Functional Materials(功能材料), 2006, 37(9): 1496-1499.
- [20] Liu Jingang (刘金刚), Li Zhuo (李卓), Gao Zhiqi (高志琪), *et al.* Synthesis and properties of fluorinated semi-alicyclic transparent polyimide films for optocommunication applications[J]. Chinese Journal of Materials Research (材料研究学报), 2008, 22(6): 615-618.
- [21] Huang X, Wei H, Liu J, *et al.* Synthesis of highly soluble and transparent polyimides[J]. Polymer International, 2012, 61(10): 1503-1509.
- [22] Lu Yunhua (鲁云华), Hu Zhizhi (胡知之), Fang Qingxu (房庆旭), *et al.* Synthesis and properties of the fluorinated polyimides[J]. Insulation Materials (绝缘材料), 2011, 44(1): 22-24.
- [23] Lu Yunhua (鲁云华), Xiao Guoyong (肖国勇), Hu Zhizhi (胡知之), *et al.* Synthesis and properties of soluble and transparent fluorine-containing polyimide thin films[J]. Polymer Materials Science and Engineering Feb (高分子材料科学与工程), 2013, 29(2): 13-16.

(下转第 2430 页)

- [21] Zahid H, Muhammad A, Mumtaz H M, *et al.* Treatment of the textile industry effluent in a pilot-scale vertical flow constructed wetland system augmented with bacterial endophytes[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 7(13): 966-973.
- [22] Chu Long (初龙), Li Wei (李伟), Li Xinya (李欣亚), *et al.* Diversity of endophytic fungi and their resistance to heavy metals in superenriched plants[J]. *Jiangsu Journal of Agriculture (江苏农业学报)*, 2017, 33(1): 43-49.
- [23] Jiang Yongmei (蒋永梅), Gao Yamin (高亚敏), Yao Tuo (姚拓), *et al.* Effects of plant growth-promoting rhizosphere (PGPR) bacteria on the growth of non-host plants cat tail and triticale[J]. *Science of Grass (草业科学)*, 2018, 35(8): 1910-1918.
- [24] Chai Yangyang (柴阳阳), Cheng Jiangfeng (程江峰), Yu Xiangyang (余向阳). Isolation and characterization of a strain of dibutyl phthalate degrading endophytic bacteria[J]. *Jiangsu Agricultural Science (江苏农业科学)*, 2018, 46(23): 296-300.
- [25] Zhou Lijuan (周丽娟), Zheng Lin (郑琳), Liu Yuyu (刘煜宇), *et al.* Analysis of volatile components of endophytic bacteria from litchi and their application in cigarette[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2010, 27(10): 1013-1015, 1030.
- [26] Shahnoo K, Hippolyte K, Robert V. Vanilla flavor production methods: A review[J]. *Industrial Crops & Products*, 2018, 125: 433-442.
- [27] Velasco B R, Aristizabal D A, Garca P C, *et al.* Biotransformation of *trans*-cinnamaldehyde by the filamentous fungus *Aspergillus sp.* [J]. *Vitae*, 2010, 17(3): 281-290.
- [28] Shen Ping (沈萍), Fan Xiurong (范秀容), Li Guangwu (李广武). *Microbiology experiment[M]*. Beijing: Higher Education Press (高等教育出版社), 2002: 85-87.

(上接第 2392 页)

- [18] Jin X, Zheng M, Sarkar B, *et al.* Characterization of bentonite modified with humic acid for the removal of Cu(II) and 2,4-dichlorophenol from aqueous solution[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 134(2): 89-94.
- [19] Chang Liangliang (常亮亮), Dou Beilei (窦蓓蕾), Li Zhongjin (李仲谨), *et al.* Study on preparation of cross-linked starch microspheres (CSM) and adsorption capability to Cr(VI)[J]. *Development and Application of Materials (材料开发与应用)*, 2016, 31(3): 80-85.
- [20] Yu Lili (余丽丽), Li Zhongjin (李仲谨), Zhu Lei (朱雷), *et al.* Optimization of technology for preparation of starch microspheres crosslinked with *N,N'*-methylene-bis-acrylamide using response surface methodology[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2008, 27(3): 407-411.
- [21] Xiong Yong (熊勇), Luo Hui (罗辉), Jia Zhenbin (贾振斌). Optimizing conditions of preparing cross-linked starch microspheres[J]. *Guangdong Chemical Industry (广东化工)*, 2012, 39(16): 17-18, 20.
- [22] Zhou Hao (周昊), Wang Chengzhang (王成章), Ye Jianzhong (叶建中), *et al.* Study on the preparation and characteristics of ginkgo starch microspheres[J]. *China Forest Products Industry (林产工业)*, 2018, 45(1): 39-43, 62.
- [23] Tang Yubin (唐玉斌), Yu Fang (郁昉), Chen Fangyan (陈芳艳), *et al.* Preparation of rectorite/humic acid microspheres and their application in adsorption of Cr(VI) in aqueous solutions[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报)*, 2008, 27(3): 407-411.

(上接第 2405 页)

- [16] Wu J, Chen D. Synthesis and characterization of waterborne polyurethane based on aliphatic diamine sulphonate and liquefiable dimethylol propionic acid[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 118: 116-121.
- [17] Xiong Jun (熊军), Sun Fang (孙芳), Du Hongguang (杜洪光). Determination of isocyanate groups in polyurethane by acetone-di-*n*-butylamine titration[J]. *Analytical Laboratory (分析试验室)*, 2007, (8): 73-76.
- [18] Su X X, Zhang Y, Zhao D D, *et al.* Synthesis and characterization of carboxylate waterborne cellulose emulsion based on cellulose acetate[J]. *Cellulose*, 2017, 24(5): 1-9.
- [19] Guo Y H, Li S C, Wang G S, *et al.* Waterborne polyurethane/poly(*n*-butyl acrylate-styrene) hybrid emulsions: particle formation, film properties, and application[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 74(1): 248-256.
- [20] Liang L, Li Z, Lin X, *et al.* Synthesis and characterization of waterborne polyurethane dispersions with different chain extenders for potential application in waterborne ink[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 253(253): 518-525.
- [21] Kang P P, Song W S, Han B B, *et al.* Synthesis and characterization of sodium ethylenediaminesulfonate[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2009, 29(6): 904-908.
- [22] Wouters M E L, Wolfs D P, Linde M C V D, *et al.* Transparent UV curable antistatic hybrid coatings on polycarbonate prepared by the sol-gel method[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2004, 51(4): 312-319.
- [23] Yang Yan (杨燕), Shen Yiding (沈一丁), Lai Xiaojuan (赖小娟), *et al.* Preparation and properties of waterborne polyurethane containing sulfonic acid groups[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2010, 27(12): 1166-1170.

(上接第 2410 页)

- [24] Kim J C, Chang J H. Quaternary copolyimides with various monomer contents: Thermal property and optical transparency[J]. *Macromolecular Research*, 2014, 22(11): 1178-1182.
- [25] 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.
- [26] Long Fei (龙飞). Synthesis and application of high heat resistance transparent polyimide[J]. *Science Association Forum (科协论坛)*, 2012, (5): 65-66.
- [27] Bai Chunyan (柏春燕), Tang Xudong (唐旭东), Zhang Jiahe (张家鹤). Synthesis and modification of polyimide[J]. *Hangzhou Chemical (杭州化工)*, 2009, 39(4): 12-15.
- [28] Zhang Hanyu (张汉宇), Zhang Heng (张亨). Progress in synthesis and properties of fluorinated polyimides[J]. *Organo-Fluorine Industry (有机氟工业)*, 2016, (3): 32-38.
- [29] Chen Jiansheng (陈建升), Yang Shiyong (杨士勇), Fan Lin (范琳), *et al.* Synthesis and characterization of trifluoromethyl-containing polyimides[J]. *Acta Chimica Sinica (高分子学报)*, 2007, (1): 15-20.
- [30] Wang C Y, Chen W T, Chen Y Y, *et al.* Synthesis and properties of new fluorene-based polyimides containing trifluoromethyl and isopropyl substituents[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 144: 553-559.
- [31] Jie X M, Duan C J, Wang L. Fabrication of an asymmetric 4, 4'-oxydipthalic anhydride-2, 4, 6-trimethyl-1, 3-phenylenediamine/2, 6-diaminotoluene copolyimide hollow fiber membrane and its performance for CO₂ separation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(11): 4442-4452.