

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.01.016

PAI/羧基化 MWCNTs 复合材料的制备及流变学特性

曹梦,王标兵

(常州大学材料科学与工程学院,江苏常州 213000)

摘要:采用原位聚合的方法制备了纯聚酰胺酰亚胺(PAI)及PAI/羧基化多壁碳纳米管(MWCNTs-COOH)复合材料(NCs),并采用热重分析仪和旋转流变仪分别研究了两种材料的热稳定性以及温度和溶液浓度对其溶液流变行为的影响。结果表明,MWCNTs-COOH的加入提高了NCs的热稳定性。纯的PAI溶液对剪切速率、温度不敏感;而NCs溶液对剪切速率较为敏感,发生了剪切变稀现象,但是在较高温度或较高浓度及低剪切速率下仍有稳定的流动性;在测试范围内,两种溶液体系的损耗模量高于储能模量,表明黏性占主导地位,不会发生凝胶现象。浓度、温度、剪切速率对PAI溶液的流动性影响较小,纺丝条件较为温和,但在高温高角频率区易发生复数黏度增大的现象;而在温度75℃或90℃、溶液浓度10%且剪切速率较低时,NCs溶液流动性稳定,适宜纺丝。

关键词:聚酰胺酰亚胺;羧基化碳纳米管;热性能;流变性能;凝胶;模量;黏度;剪切变稀;纺丝

中图分类号: TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)01-0080-06

Preparation and Rheological Properties of Polyamide-imide/MWCNTs-COOH Nanocomposites

Cao Meng, Wang Biaoqing

(Department of Material Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213000, China)

Abstract: The polyamide-imide (PAI) and PAI / carboxylated multi-wall carbon nanotube (MWCNTs-COOH) composites (NCs) were prepared via in situ polymerization. The thermal properties and relationship between temperature, concentration with rheological properties were studied by thermogravimetric analysis and rotational rheometer, respectively. The analysis results show that the thermal stability of PAI is increased when MWCNTs-COOH is added. The pure PAI solution is not sensitive to the shear rate and temperature. However, the NCs solution is more sensitive to shear rate than that of PAI solution and the shear thinning occurs. Still, the NCs solution can remain a stable liquidity at higher temperature or higher concentration and lower shear rate. Within the test range, loss modulus of the two solutions are higher than storage modulus, which indicates the viscosity dominates in the two solutions and gelation doesn't occur. The effect of concentration, temperature and shear rate on the flow stability of PAI solution is weak, which gives a mild spinning condition, but the complex viscosity increases at high temperature and high angular frequency. NCs solution is suitable for wet-spinning with the condition of temperature of 75 or 90℃, concentration of 10 % and low shear rate.

Keywords: polyamide-imide ; carboxylated multi-wall carbon nanotube ; thermal property ; rheological behavior ; gelation ; modulus ; viscosity ; shear thinning ; spinning

碳纳米管(CNTs)拥有高强度,低密度,较大的比表面积,使其成为一种拉伸强度、拉伸弹性模量极高的材料,因其所具有的高强、超高导电性在薄膜、纤维、电子工业和信息通讯领域得到了广泛应用^[1-4]。CNTs改性聚合物纤维相比于复合材料本体拥有更高的性能。在成熟的纺丝工艺中,伴随着分子链的取向和CNTs的取向,纤维的力学、导电性能往往比本体更优。制备CNTs改性聚合物纤维通常采用比较成熟的纺丝工艺,比如熔融纺丝^[5-7],溶液纺丝^[8-10],干喷湿纺^[11-12]以及近年来新兴的静电纺丝^[13-16]等纺丝技术。

聚酰胺酰亚胺(PAI)是一种性能卓越的特种工

程塑料,其主链同时含有耐热的酰亚胺环和柔性的酰胺键,因此具有优异的耐热性和可加工性^[17-18]。PAI纤维及其织物自身具有阻燃性能,热阻高,高温下不熔融,不续燃,具有优异的绝热性能。PAI纤维具有较好的耐化学药品性及耐磨性并且具有较高的屈服应力,因此被广泛用于消防服,抗暴警察服及高危从业人员防护服等^[19]。目前关于PAI纤维的纺丝研究^[20],尤其是采用湿法纺丝制备高性能PAI基复合纤维的研究很少,为了制备高性能的PAI基纤

联系人:王标兵,教授,博导,主要从事高性能和功能性高分子材料的研究

收稿日期:2016-10-25

维,笔者采用旋转流变仪研究了纯 PAI 溶液和 PAI / 羧基化多壁碳纳米管 (MWCNTs-COOH) 复合材料 (NCs) 溶液的流变行为,并给出了两种溶液适宜于湿法纺丝的工艺条件。

1 实验部分

1.1 主要原材料

MWCNTs: 直径 8~15 nm, 长度 30~50 μm , 纯度 >90%, 中国科学院成都有机化学有限公司;

4,4'-联苯醚二酐 (ODPA): 单体,化学纯,常州阳光药业有限公司;

11-氨基十一酸 (AU): 单体,化学纯,太原中联泽农有限公司;

对苯二胺 (p-PDA): 单体,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

无水氯化钙 (CaCl_2): 增溶剂,分析纯,无锡亚盛化工有限公司;

无水氯化锂 (LiCl): 增溶剂,分析纯,上海强盛化学试剂有限公司;

1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP): 溶剂,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

吡啶 (Py): 酰化剂,分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

亚磷酸三苯酯 (TPP): 酰化剂,分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

浓硫酸: 浓度 98%, 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

浓硝酸: 浓度 65%, 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

间甲酚: 溶剂,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

冰醋酸: 溶剂、脱水剂,分析纯,上海试四赫维化工有限公司;

无水乙醇: 分析纯,国药化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

乳化机: FA-25 型,德国弗鲁克公司;

超声波清洗器: KQ-400DB 型,巩义市予华仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Avatar 370 型,美国热电尼高力仪器公司;

核磁共振仪: AV III -500 MHz 型,德国 Perkin Elmer 公司;

旋转流变仪: Physica MCR-301 型,奥地利 Anton Paar 公司;

热重 (TG) 分析仪: SDT Q600 型,美国 TA 公司。

1.3 酰亚胺二酸单体 (DIDA) 的合成

称取 18.6132 g ODPA 和 25.3651 g AU, 将其放入盛有 120 mL 冰醋酸的三口烧瓶中, 通入氮气保护, 待搅拌升温至 117 $^{\circ}\text{C}$ 后, 继续反应 8 h。反应结束后, 将反应液冷却至室温, 待大量白色晶体析出后抽滤, 用冷水反复冲洗, 直至将乙酸除尽。将所得晶体放入真空干燥箱中, 90 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 12 h, 得到 DIDA (产率 91%)。

1.4 MWCNTs 的羧基化工艺

将 5 g MWCNTs, 166 mL 浓硫酸, 266 mL 浓硝酸倒入配有机械搅拌、冷凝回流和尾气处理装置的 1000 mL 三口烧瓶中, 将溶液缓慢升温至 100 $^{\circ}\text{C}$, 并继续反应 1 h。反应结束后将反应液倒入大量的蒸馏水中, 静置, 过滤, 反复冲洗直至中性。将所得粉末放入真空干燥箱中 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘干。研磨, 过筛, 即制得 MWCNTs-COOH。

1.5 PAI 的合成及 NCs 的制备

将 3.6766 g 的 DIDA, 2 g CaCl_2 , 1 g LiCl 倒入氮气保护的三口烧瓶中, 再加入 15 mL NMP, 6 mL TPP 以及 6 mL Py, 最后加入 0.5999 g 的 p-PDA。将三口烧瓶充满氮气, 并反复多次抽真空置换氮气。缓慢升温至 120 $^{\circ}\text{C}$, 并反应 5 h 得到纯 PAI 溶液。在上述反应结束后, 取出一部分纯 PAI 溶液, 向其添加质量分数为 5% 的 MWCNTs-COOH 继续反应 4 h, 然后将该溶液与纯 PAI 溶液分别倒入冷的无水乙醇中, 并将产物置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 温水中洗涤两次, 再在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干最后得到白色的 PAI 和黑色丝状产物 NCs (产率 93%)。

1.6 测试与表征

核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 测试: 在核磁共振测试仪上进行, 试样质量约 50 mg, 溶剂为氘代三氟乙酸 (TFA)。

TG 分析: 试样质量 (4 $\pm$ 0.5) mg, 测试温度 50~750 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 测试环境为氮气氛围。

流变性能测试: 将 1 g 的纯 PAI 及 NCs 分别放入 25 mL 的间甲酚中, 于 90 $^{\circ}\text{C}$ 下溶解, 待完全溶解后, 采用乳化机和超声波清洗器将溶液分别进行间接超声、乳化 2 h, 以获得分散效果更好的溶液; 然后将 PAI 和 NCs 溶液在旋转流变仪上进行流变性能测试, 测试温度为 30, 45, 60, 75, 90 $^{\circ}\text{C}$, NCs 纺丝液的质量浓度为 2.5%, 5%, 7.5%, 10%。

2 结果与讨论

2.1 PAI的¹H-NMR分析

为了研究复合材料的性能,首先必须要证明所制备的聚合物基体结构的准确性。核磁共振作为一种表征高分子化学结构的分析方法,能准确地证明聚合物的结构是否正确。图1给出了制备的纯PAI基体的¹H-NMR,图1的结构式为预期所制备的PAI的分子式。从图1可以明确看出,分子式中的每个氢,在谱图中都有与之对应的共振峰,这说明笔者所制备的产物符合预期。

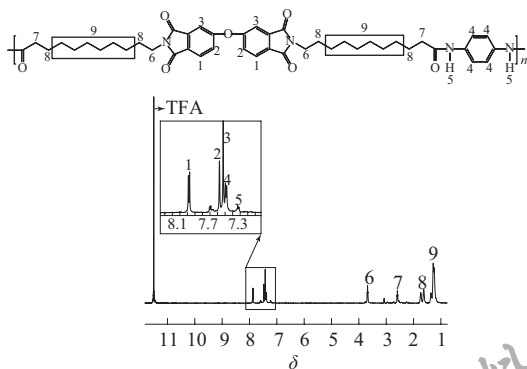


图1 PAI的¹H-NMR分析

2.2 PAI和MWCNTs-COOH之间的相互作用方式

MWCNTs在聚合物基体中的分散性是决定复合材料性能的最主要因素,良好的分散性可以使复合材料薄膜或者纤维拥有更好的性能。

图2为PAI基体和MWCNTs-COOH之间可能的相互作用方式示意图,在此复合材料中,不仅存在氢键的非共价相互作用,也存在共价键,这打破了MWCNTs间促使团聚的固有的范德华力,使得MWCNTs在PAI基体中的分散性得以提高,同时也提高了相容性。

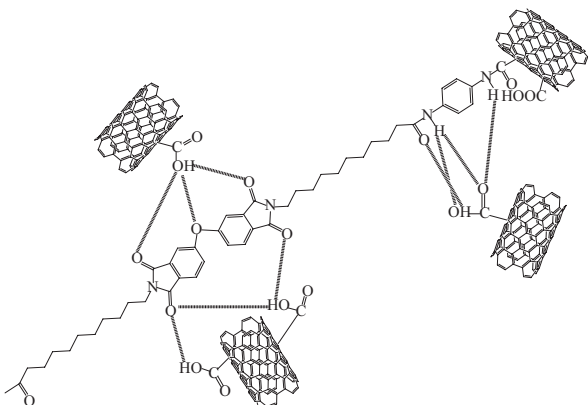


图2 PAI基体和MWCNTs-COOH之间可能的相互作用方式示意图

2.3 PAI和NCs的TG分析

消防服和高危人员防护服等都对材料的热性

能有着较高的要求,因此,研究MWCNTs的加入对复合材料热性能的影响具有重要的实践意义。图3为纯PAI, NCs和MWCNTs-COOH的TG曲线,相关数据列于表1。

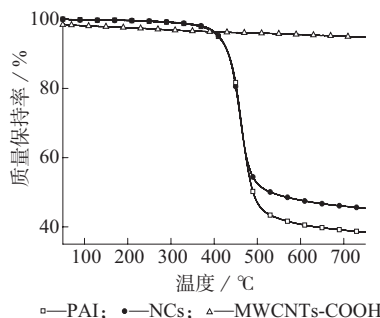


图3 PAI, NCs以及MWCNTs-COOH的TG曲线

表1 PAI, NCs以及MWCNTs-COOH的TG分析数据

材料	$T_{d5}/^{\circ}\text{C}$	$T_{d10}/^{\circ}\text{C}$	CR/%	LOI/%
PAI	410.0	430.0	38.5	32.0
NCs	411.6	432.8	45.4	35.6
MWCNTs-COOH			93.3	54.8

注: T_{d5} 为热失重5%时对应的温度; T_{d10} 为热失重10%时对应的温度;CR为750℃时的残炭率;LOI为根据Van Krevelen公式 $[\text{LOI}=(17.5+0.4\text{CR})/100]$ 计算得到的极限氧指数。

由图3和表1可以看出,MWCNTs-COOH具有较高的热稳定性,随着MWCNTs-COOH的加入,复合材料的热失重5%及10%时的温度及750℃的残炭率等都有所提高,这说明MWCNTs-COOH的加入提高了复合材料的热稳定性。这是由于MWCNTs-COOH作为一种热的优良导体,辅之于其在PAI基体中的均匀分散,从而使热在复合材料中均匀传输,不会发生局部过热导致提前分解,这也印证了MWCNTs-COOH在聚合物基体中优异的分散性。

2.4 PAI及NCs溶液的流变学特性

(1) 溶液的剪切黏度随剪切速率的变化关系。

为了考察所制备的NCs用作纺丝领域的前景,研究了溶液温度、浓度等对流变性能的影响。考虑较低的纺丝液浓度并不具有可纺性,较高的纺丝液浓度使得纺丝困难,因此根据前期研究,确定选用适合的纺丝溶液的浓度为10%。图4为纺丝溶液浓度均为10%时不同温度下PAI和NCs溶液的剪切黏度随剪切速率的变化关系。

如图4所示,PAI溶液并没有明显的剪切变稀行为,这是由于此浓度下间甲酚是PAI的良溶剂,PAI分子链在溶剂中能完全伸展。但对比纯的PAI溶液,NCs溶液黏度远大于PAI溶液,这是由于MWCNTs-COOH的加入,使得体系的取向更

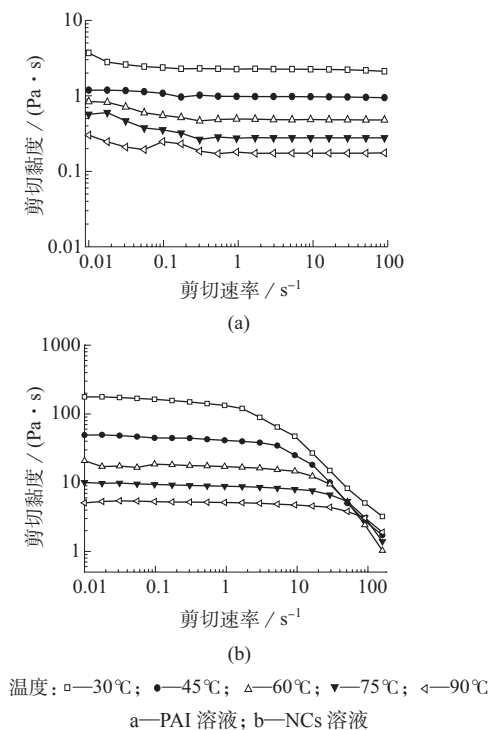


图4 不同温度下浓度为10%的PAI和NCs溶液

剪切黏度与剪切速率的关系

为困难,链段运动受到阻碍。微观上,MWCNTs-COOH和溶剂,MWCNTs-COOH和聚合物基体以及聚合物基体和溶剂之间较为复杂的氢键相互作用,使得大分子链难以发生取向,运动受阻,表现为黏度增大。无论是纯PAI溶液还是NCs溶液,随着温度升高,零剪切黏度逐渐下降,这是因为温度升高,大分子链在溶液中更为松弛,运动能力变强,可以以链段为单位运动,从而流动性增强,黏度下降。NCs溶液发生了明显的剪切变稀行为,这是因为MWCNTs-COOH的加入使得溶液黏度增高,此时的MWCNTs-COOH是无规排序的,随着剪切速率的增大,MWCNTs-COOH沿着剪切方向发生取向,同时带动分子链部分取向,表现为黏度下降。并且随着温度升高,发生剪切变稀行为所需的剪切速率逐渐增大,这归因于温度升高,氢键相互作用不断减弱,分子链松弛变得更为容易,因此需要更高的剪切速率才能发生明显的剪切变稀行为。由剪切黏度和剪切速率的关系可知,对于纯PAI溶液来说,纺丝温度较为温和,30~90℃都较适宜;而对于NCs溶液来说,纺丝液的温度在75,90℃较为适宜,因为此时NCs溶液的黏度不高,而且剪切黏度对剪切速率的敏感性低,适宜纺丝。

图5为30℃时,不同浓度下PAI溶液和NCs溶液剪切黏度随剪切速率的变化关系。

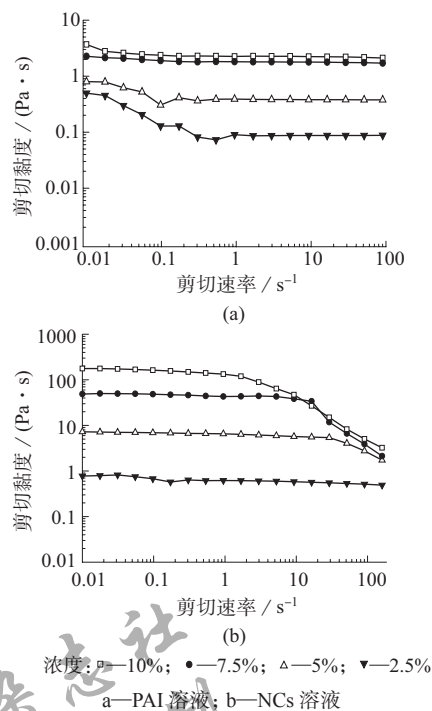


图5 温度为30℃时不同浓度下PAI和NCs溶液

剪切黏度与剪切速率的关系

由图5可以看出,虽然PAI溶液在溶液浓度和剪切速率较低时的剪切黏度有所下降,但下降幅度较小,总体上变化曲线和图4纯的PAI溶液相似,因为间甲酚是PAI溶液的良溶剂,PAI分子链在溶剂中完全伸展开,分子链有足够的松弛时间来改变构象,所以表现为PAI溶液的流变特性大致符合牛顿流动定律。和PAI溶液相似,低浓度下的NCs溶液依然大致符合牛顿流体行为,这是因为低浓度下PAI分子链链缠结打开,分子链伸展,并且CNTs含量少,分散均匀。但是NCs溶液在高浓度下仍发生了剪切变稀现象。这是由于MWCNTs-COOH的加入使得体系的取向过程比较困难,归因于溶剂(间甲酚)的苯环和碳纳米管上的 sp^2 杂化环发生了 $\pi-\pi$ 相互作用,并且MWCNTs-COOH和PAI有较强的氢键相互作用,当剪切速率增加到一定程度时,这些相互作用被破坏,使得体系中MWCNTs-COOH或PAI大分子链发生取向,从而导致剪切变稀现象发生。而随着溶液浓度的下降,这些相互作用被削弱,分子链松弛变得更为容易,从而使剪切变稀效应不明显,在较高剪切速率下才能发生剪切变稀行为。由以上分析可知,30℃下,PAI溶液在不同剪切速率下都适宜纺丝;而对于NCs溶液,低浓度下的剪切黏度虽然较为恒定,但可纺性较差,高浓度(7.5%,10%)且低剪切速率下,黏度对剪切速率依然

具有较宽的稳定平台,适宜纺丝。

(2) 溶液的储能、损耗模量及复数黏度随角频率的变化关系。

凝胶现象对于纺丝是不利的,它会增加喷丝阻力,阻塞喷丝孔,增加喷丝头换头率,降低凝固浴透明度,降低纺丝的均匀性。因此凝胶现象是否存在也是能否获得优质纤维的重要因素。

图6为溶液浓度为10%时PAI溶液和NCs溶液的储能模量(G')、损耗模量(G'')与角频率(ω)的关系曲线。由图6可知,除PAI溶液的 G' 在不同温度下的变化有所复杂外,其溶液的 G'' 以及NCs溶液的 G' 和 G'' 均随温度的升高而下降,随 ω 升高而升高。温度升高,PAI分子链获得足够能量运动,运动加快,分子间的缠结点减少,溶液弹性也随之减少,溶液黏度下降,加工性能变好。通过在同一温度下比较两种溶液的 G' 和 G'' ,可以发现 G'' 比 G' 高,说明两种溶液主要表现出黏性。这说明PAI溶液和NCs溶液体系没有凝胶现象产生,这对湿法纺丝是极为有利的。

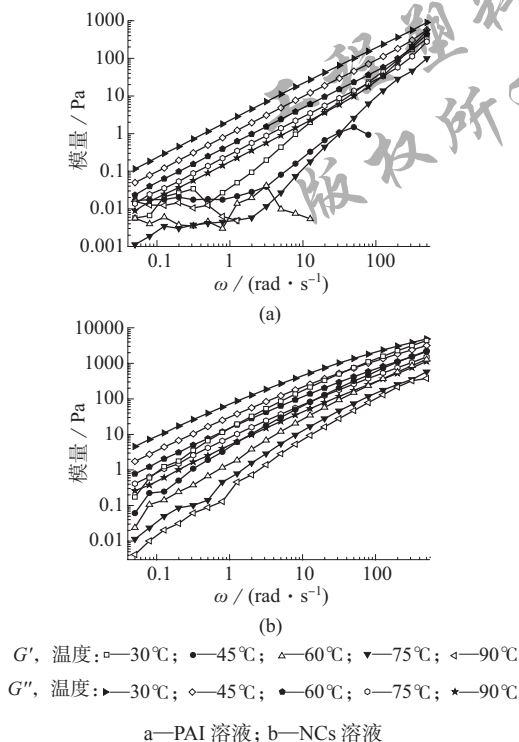


图6 不同温度下PAI溶液和NCs的 G' 和 G'' 随 ω 变化曲线

图7为溶液浓度为10%时PAI溶液和NCs溶液的复数黏度(η^*)与 ω 的关系曲线。从图7可知,随着 ω 的增大,在溶液温度较高时,PAI溶液的 η^* 在高频区有增大的现象,根据 $\eta^* = \eta' - i\eta'' = (G'' - G') / \omega$ (式中 η' 为动态黏度, η'' 为虚数黏度), η^* 的变化

由 G'' 、 G' 和 ω 决定,此时溶液黏性占主导地位,应变赶不上应力变化,弹性行为无法体现,产生滞后现象,出现了 η^* 变大的现象。随着MWCNTs-COOH的加入,NCs溶液的 η^* 大于纯的PAI溶液,这是因为MWCNTs-COOH的加入,使得体系氢键相互作用增强,形成了类交联行为,阻碍了分子链的运动。随着 ω 的增大,MWCNTs-COOH发生取向,带动分子链发生取向,MWCNTs-COOH此时一定程度上充当了增塑剂的作用,使得体系黏度下降。同时,在高频区,NCs溶液由于黏度较大,氢键作用使得分子链无法完全展开,仍表现出弹性行为,所以NCs溶液并没有出现和纯PAI溶液相似的黏度增大现象。由此可知,PAI溶液和NCs溶液在此范围内并没有凝胶现象产生,并且PAI溶液在低温和低频区 η^* 较为稳定,不会发生黏度增大的现象;NCs溶液在温度较高时对 η^* 不敏感,适宜此范围内进行湿法纺丝。

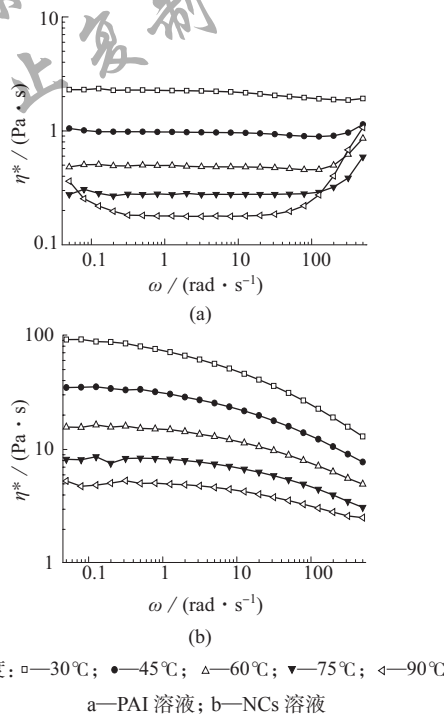


图7 不同温度下PAI溶液和NCs的 η^* 随 ω 变化曲线

3 结论

(1) 成功制备了预期结构的PAI,以其为基体,MWCNTs-COOH为填料,采用原位聚合的方式制备了NCs;MWCNTs-COOH在PAI基体中拥有较好的相容性和分散性,提高了PAI的热稳定性。

(2) 对两种纺丝液的静态流变学特性分析发现,纯的PAI溶液对剪切速率不敏感,可在较宽的剪切速率下进行纺丝;而NCs溶液对剪切速率较为

敏感,但是当纺丝液温度较高 (75, 90℃) 或高浓度 (7.5%, 10%) 低剪切速率时仍有稳定的流动性。

(3) 对两种纺丝液的动态黏弹性分析发现,两种纺丝液的 G'' 在测试范围内均始终大于 G' ,说明溶液体系以黏性为主,并且无凝胶现象产生。PAI 溶液在低频区的 η^* 较为平稳,无明显变化,但在高温高频区, η^* 出现增大现象; NCs 溶液的 η^* 在高温时变化平稳,没有出现增大现象。

(4) 两种纺丝液均可用于湿法纺丝领域,以制备高性能的纤维。其中 PAI 溶液的纺丝液条件较为温和,浓度,温度,剪切速率的影响较小,但在高温高频区易出现 η^* 增大现象; 而 NCs 溶液在溶液温度 75 或 90℃、浓度 10% 且剪切速率较低时,溶液流动性稳定,适宜纺丝。

参考文献

- [1] Di Jiangtao, Hu Dongmei, Chen Hongyuan, et al. Ultrastrong, foldable, and highly conductive carbon nanotube film[J]. *Acs Nano*, 2012, 6(6):5457-5464.
- [2] Sun H L, Duck H L, Won J L, et al. Tailored assembly of carbon nanotubes and graphene[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(8):1338-1354.
- [3] Abdolmaleki A, Mallakpour S, Rostami M. Development of carboxylated multi-walled carbon nanotubes reinforced potentially biodegradable poly(amide-imide) based on N-trimellitimid-S-valine matrixes:Preparation, processing, and thermal properties[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 80:71-76.
- [4] Yun S, Kim J. Mechanical, electrical, piezoelectric and electroactive behavior of aligned multi-walled carbon nanotube / cellulose composites[J]. *Carbon*, 2011, 49(2):518-527.
- [5] Bajaj B, Lee S, Yoon S, et al. Effect of new poly(amide-co-imide) / poly(trimellitic anhydride chloride-co-4,4'-methylenedianiline) blends on nanofiber web formation[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(7):2975-2981.
- [6] 侯立晨, 刘海辉, 王宁, 等. 功能化碳纳米管的制备及功能化碳纳米管 / 尼龙 6 复合纤维 [J]. *复合材料学报*, 2013, 30(1):45-53.
Hou Lichen, Liu Haihui, Wang Ning, et al. Preparation and characterization of carboxylic multi-walled carbon nanotubes / PA6 composites by solution mixing process[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(1):45-53.
- [7] 傅思睿, 杨静晖, 傅强. 碳纳米管改性聚苯硫醚熔纺纤维的结构与性能研究 [J]. *高分子学报*, 2012(3):344-350.
Fu Sirui, Yang Jinghui, Fu Qiang. Effect of multiwall carbon nanotubes on structure and properties of melt-spun PPS fibers[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2012(3):344-350.
- [8] Lee T W, Han M J, Lee S E, et al. Electrically conductive and strong cellulose-based composite fibers reinforced with multiwalled carbon nanotube containing multiple hydrogen bonding moiety[J]. *Composites Science & Technology*, 2015, 123:57-64.
- [9] Han J T, Choi S, Jang J I, et al. Rearrangement of 1D conducting nanomaterials towards highly electrically conducting nanocomposite fibres for electronic textiles[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5:1-7.
- [10] Lee H U, Park C, Park J Y. Highly conductive and flexible chitosan based multi-wall carbon nanotube / polyurethane composite fibers[J]. *Rsc Advances*, 2015, 6(3):2149-2154.
- [11] Deng Chao, Jiang Jianjun, Liu Fa, et al. Influence of carbon nanotubes coatings onto carbon fiber by oxidative treatments combined with electrophoretic deposition on interfacial properties of carbon fiber composite[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 357:1274-1280.
- [12] Lu Jiang, Zhang Huihui, Jian Yihui, et al. Properties and structure of MWNTs / cellulose composite fibers prepared by Lyocell process[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 123(2):956-961.
- [13] Bounioux C, Avrahami R, Vasilyev G, et al. Single-step electrospinning of multi walled carbon nanotubes-poly(3-octylthiophene) hybrid nano-fibers[J]. *Polymer*, 2016(86):15-21.
- [14] Peng N, Widjojo N, Sukitpaneinit P, et al. Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable technologies:Past, present, and future[J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(10):1401-1424.
- [15] 周小平. 同轴电纺聚酰亚胺 / 碳纳米管复合纳米纤维及其性能表征 [D]. 南昌: 江西师范大学, 2009.
Zhou Xiaoping. Coaxial electrospinning polyimide / CNTs nanofiber and its properties[D]. Nanchang: Jiangxi Normal University, 2009.
- [16] Bounioux C, Avrahami R, Vasilyev G, et al. Single-step electrospinning of multiwalled carbon nanotubes-poly(3-octylthiophene) hybrid nano-fibers[J]. *Polymer*, 2016, 86:15-21.
- [17] Mallakpour S, Zadehnazari A. The production of functionalized multiwall carbon nanotube / amino acid-based poly(amide-imide) composites containing a pendant dopamine moiety[J]. *Carbon*, 2013, 56(6):27-37.
- [18] Behniafar H, Zardoozi F, Rastkar A. Fluoro-containing poly(amide-imide)s with sterically hindered pendants:Synthesis and characterization[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2012, 138(2):34-41.
- [19] 姜曼, 蔡豪坤, 董坚. 聚酰胺酰亚胺材料的合成与应用进展 [J]. *化工新型材料*, 2014(6):197-199.
Jiang Man, Cai Haokun, Dong Jian. Progress in synthesis and application of poly(amide-imide) materials[J]. *New Chemical Materials*, 2014(6):197-199.
- [20] Setiawan L, Shi L, Krantz W B, et al. Explorations of delamination and irregular structure in poly(amide-imide)-polyethersulfone dual layer hollow fiber membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 423-424(51):73-84.