

文章编号: 1000-324X(2007)01-0148-05

## 聚酰亚胺 /TiO<sub>2</sub> 复合膜的制备、表征和气体渗透性测定

王茂功, 钟顺和

(天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要:** 以硅藻土 - 莫来石陶瓷膜管为支撑体, 以 TiO<sub>2</sub> 为过渡层, 通过溶胶 - 凝胶法制备了负载型聚酰亚胺 /TiO<sub>2</sub> 复合膜. 采用 FTIR、NMR、TG/DTA、TEM、BET 和气体渗透法对复合膜进行了表征和测试. 结果表明: TiO<sub>2</sub> 相通过与聚酰亚胺链上羧基支链发生键连形成有机无机组分交错分布的网状结构; 复合膜具有良好的热稳定性和有机无机兼容性; 相对于聚酰亚胺膜, 复合膜对 H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 具有较高的分离性; TiO<sub>2</sub> 含量为 15wt% 的复合膜对 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> 的分离因子分别为 64.2、42.5 和 80.8.

**关键词:** 聚酰亚胺 /TiO<sub>2</sub>; 复合材料; 溶胶 - 凝胶法; 气体分离

**中图分类号:** TB43 **文献标识码:** A

## Preparation, Characterization, and Gas Separation Properties of Polyimide/TiO<sub>2</sub> Composite Membranes

WANG Mao-Gong, ZHONG Shun-He

(College of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** A series of polyimide/TiO<sub>2</sub> composite membranes supported on TiO<sub>2</sub>/kieselguhr-mullite (K-M) were prepared *via* a sol-gel process. Their morphologies, chemical structures, thermal performances, pore distribution and gas permeability were characterized by transmission electron microscope (TEM), Fourier transform infrared (FTIR), solid-state <sup>13</sup>C CP/MAS NMR, thermogravimetric analysis (TG/DTA), N<sub>2</sub> adsorption and gas permeability measurement. The results show the TiO<sub>2</sub> phase is well dispersed in the polyimide matrix. The TiO<sub>2</sub> phase is connected with the polyimide through the pendant carboxyl along the polyimide chain. The polyimide/TiO<sub>2</sub> composite membrane possesses finely thermal stability. The composite membranes show higher separation properties for H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O when compared to pure polyimide. The separation factors of the polyimide/TiO<sub>2</sub> composite membranes with 5wt% TiO<sub>2</sub> contents for H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> are 64.2, 42.5 and 80.8, respectively.

**Key words** polyimide/TiO<sub>2</sub>; composite materials; sol-gel; gas separation

### 1 引言

复合材料作为一种新型材料结合了有机无机材料的优异特性, 具有较高的热稳定性、机械强度和某些特殊的化学性质, 在微电子、光电设备、传感器和分离膜等诸多领域得到应用与研究<sup>[1~10]</sup>. 溶胶 - 凝胶法作为合成复合材料的主要手段, 具有反应条件温和, 可通过调配反应参数来控制复合材料的微观形态和性质等优点<sup>[11,12]</sup>.

在众多的聚合物中, 芳环聚酰亚胺由于具有较

好的机械强度、热稳定性和化学稳定性, 通常用作复合材料的有机组分<sup>[13~16]</sup>. 复合材料的无机组分则选用具有不同特性的无机氧化物. 在过去一段时间里, 聚酰亚胺 /SiO<sub>2</sub> 复合膜在气体分离方面得到了大量的研究, 向聚酰亚胺中添加 SiO<sub>2</sub> 相可有效地提高复合膜对气体的选择分离作用, 这是因为 SiO<sub>2</sub> 相可通过改变聚酰亚胺分子链段的交叠方式来调节复合膜的有效孔道结构<sup>[17,18]</sup>. 纳米 TiO<sub>2</sub> 作为金属氧化物具有巨大的表面和化学活性, 对于某些气体具有较好的吸附作用<sup>[19~21]</sup>, 并且具有较强

收稿日期: 2006-01-04, 收到修改稿日期: 2006-04-24

基金项目: 国家重大基础研究前期研究专项 (2001CCA03600)

作者简介: 王茂功 (1977-), 男, 博士. 通讯联系人: 钟顺和. E-mail: shzhong@tju.edu.cn

表 1 制备溶胶所用试剂量及配比

Table 1 Quantity and ratios of the reactants in the preparation of composite sols

Sample	PMDA /mmol	PPD /mmol	DABA /mmol	TBT /mmol	[H <sub>2</sub> O] /[TBT]	[H <sup>+</sup> ] <sup>a</sup> /[TBT]	TiO <sub>2</sub> <sup>b</sup> /wt%
PIT00	41	20	20	—	—	—	—
PIT05	41	20	20	8	2	0.1	5
PIT15	41	20	20	28	2	0.1	15
PIT25	41	20	20	53	2	0.1	25

a. The HCl used is a 37% HCl solution. b. The titanium content indicates the wt% TiO<sub>2</sub> in the composite

的亲水性<sup>[22,23]</sup>, 因此在聚酰亚胺中引入 TiO<sub>2</sub> 可能会比引入 SiO<sub>2</sub> 更能提高复合膜对特定气体的选择分离作用。

近年来, 聚酰亚胺 /TiO<sub>2</sub> 复合材料得到了一些研究报道, 其主要工作集中于材料的制备和物性表征, 其作为分离膜对气体的选择分离作用的研究却很少, 而且已有文献报道的聚酰亚胺 /TiO<sub>2</sub> 复合材料的有机无机兼容性也不太好<sup>[24~29]</sup>. 有机无机兼容性是评价复合膜的重要指标, 其好坏能影响复合膜的机械强度和热稳定性, 并且 TiO<sub>2</sub> 在聚酰亚胺中颗粒的大小也会影响复合膜的孔道结构和对气体的选择分离作用. 鉴于此, 本文基于对聚酰亚胺 / 无机氧化物的已有研究<sup>[30~32]</sup>, 向聚酰亚胺中引入大量支链羧酸基与 TiO<sub>2</sub> 相发生键连以促进其在聚酰亚胺中的有效分散, 并且提高复合膜的有机无机兼容性. 本研究制备了系列聚酰亚胺 /TiO<sub>2</sub> 复合膜, 对其物性进行了表征, 并考察了其对实验气体的渗透性能。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂

均苯四甲酸二酐 (PMDA, 工业纯): 宁波贝特化工新材料有限公司产品. 对苯二胺 (PDA, AR): 北京津龙化学试剂有限公司产品. 3,5-二氨基苯甲酸 (DABA, 工业纯): 江苏三益化工有限公司产品. 在使用前, PMDA 和 DABA 于 120°C 真空干燥 8h, PDA 生华精制. 乙酰丙酮 (acac, AR): 天津博迪化工有限公司产品. N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP, AR): 天津瑞金特化学品有限公司产品. 使用前, NMP 和 acac 经 3A 分子筛脱水干燥 24h. 钛酸丁酯 (TBT, AR): 天津化学试剂一厂产品. 盐酸 (AR, w=37%): 河北泊头化学试剂厂产品.

### 2.2 聚酰亚胺酸溶液的制备

将 PMDA (0.041mol, 8.943g)、PDA (0.02mol, 2.163g) 和 DABA (0.02mol, 3.043g) 分别溶于 25mL

NMP 溶剂中, 然后将 PDA 溶液加入 250mL 三口圆底烧瓶中 N<sub>2</sub> 保护下搅拌, 再将 PMDA 溶液缓慢加入, 搅拌 12h. 最后将 DABA 溶液加入, 继续搅拌 12h, 得到均匀粘稠的聚酰亚胺酸 (PAA) 的 NMF 溶液, 置于 0°C 下待用. 为使最终生成的聚酰亚胺以二酐为两端, PMDA 按化学计量比略微过量.

### 2.3 TiO<sub>2</sub> 溶胶的制备

将 1.2mL 浓盐酸溶于 4.4mL 去离子水中, 在剧烈搅拌下滴加到 TBT (50mL) 和 acac (60mL) 的溶液中, 搅拌 2h, 得到均匀透明的 TiO<sub>2</sub> 溶胶. 常温陈化 2 天待用.

### 2.4 复合溶胶的制备

在 N<sub>2</sub> 气保护搅拌下, 将一定量的 TiO<sub>2</sub> 溶胶滴加到 PAA 的 NMF 溶液中, 继续搅拌 24h, 得到均匀粘稠的 (PI-TiO<sub>2</sub>) 前驱体溶胶 (PAA-TiO<sub>2</sub>). 本实验制备了一系列不同 TiO<sub>2</sub> 含量的复合溶胶. 表 1 为各个试剂的用量及配比.

### 2.5 膜的制备

支撑体采用硅藻土 - 莫来石 (K-M) 负载 TiO<sub>2</sub> 过渡层的复合陶瓷膜管. K-M 支撑体的平均孔径为 2.01μm, 孔隙率为 0.42, 正压强度 4.5MPa<sup>[33]</sup>. TiO<sub>2</sub> 过渡层膜均匀完整, 平均孔径为 37nm<sup>[34]</sup>. 将 TiO<sub>2</sub>/K-M 复合陶瓷膜管置于 CQ-50 超声波发生器中用去离子水清洗 30min, 然后于 120°C 真空干燥 3h. 将这些干燥洁净的膜管浸渍于镀膜液中 5min, 自然干燥 48h, 重复浸渍、干燥过程 3 次. 最后将其分别置于 100、200 和 300°C 真空干燥 2h, 进行亚胺化, 得到负载型聚酰亚胺 /TiO<sub>2</sub> 复合膜, 其中 TiO<sub>2</sub> 为无定形水合 TiO<sub>2</sub> 形式存在于聚酰亚胺中.

### 2.6 性能表征

采用 PerkinElmer Pyris Diamond 型热分析仪对膜材料进行 TG/DTA 测定. 在 Thermo Nicolet NEXUS 型红外光谱仪上对膜材料进行红外谱图分析. 用 Varian Infinity Plus 300MHz 型核磁共振仪对聚酰亚胺材料的结构进行测定. 用 JEOL JEM-100CXII 型透射电镜测定复合膜的微观形态. 在

Quantachrom Chembet 3000 型吸附仪上对膜的孔径进行测定. 气体渗透性能的测试在自制装置上进行, 将膜管放入不锈钢膜反应器中, 管内填充 40 目  $\text{SiO}_2$ , 两端用硅橡胶和石墨垫片密封, 通过改变压力和测定渗透气体流量, 分别对  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  进行测定, 水蒸气在  $120^\circ\text{C}$  下进行.

### 3 结果和讨论

#### 3.1 红外谱图和核磁共振

图 1 为 PIT00 膜材料的 FTIR 谱图.  $1780\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  asym. str.),  $1720\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  sym. str.) 和  $1370\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{N}$  str.) 为酰亚胺的特征峰.  $3400\sim 3500\text{cm}^{-1}$  为聚酰亚胺链段中下垂羧基中  $-\text{OH}$  的特征谱带. 为了进一步确定 PIT00 膜材料的化学结构, 对其进行了固态  $^{13}\text{C}$  NMR 测定, 图 2 为其 NMR 谱图.  $\text{C}_1$  和  $\text{C}_9$  峰分别与主链和下垂支链中的羰基碳对应, 其它 C 峰分别与苯环上不同位置上的碳对应. 基于 FTIR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 的结果, 证明本实验已合成了主链上具有大量支链羧基的聚酰亚胺.

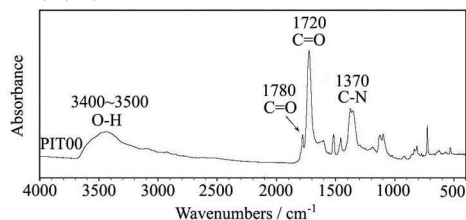


图 1 PIT00 聚酰亚胺的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of PIT00 pure polyimide

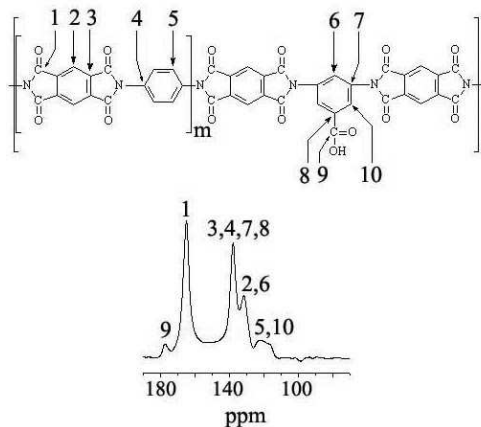


图 2 PIT00 聚酰亚胺的固态  $^{13}\text{C}$  核磁共振谱

Fig. 2 Solid-state  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spectrum of PIT00

图 3 为 PIT05~25 膜材料的 FTIR 谱图.  $850\sim 400\text{cm}^{-1}$  谱带区域归属于  $\text{Ti}-\text{O}$  键的振动吸收峰, 其强度随着  $\text{TiO}_2$  含量的增加而增强 [25,26].  $3400\sim 3500\text{cm}^{-1}$  和  $1400\sim 1500\text{cm}^{-1}$  谱带区域分别归属于  $\text{Ti}-\text{OH}$  键的伸缩和弯曲振动吸收峰, 其强度

随着  $\text{TiO}_2$  含量的增加而增强 [35].  $1125\sim 1035\text{cm}^{-1}$  谱带区域归属于  $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$  键的弯曲振动吸收峰 [34], 此键为  $\text{TiO}_2$  溶胶相与聚酰亚胺支链羧基发生缩合反应形成的.

#### 3.2 热稳定性分析

PIT00~25 膜材料的热分析结果如表 2 和图 4 所示. PIT00~15 膜材料的玻璃化温度随着  $\text{TiO}_2$  含量的增加而升高, PIT25 膜材料的玻璃化温度难以识别. 对于 PIT00~15 膜材料,  $\text{TiO}_2$  相通过支链羧基与聚酰亚胺主链相连, 限制了聚酰亚胺链热运动, 因此增强了其玻璃化温度. 当  $\text{TiO}_2$  含量增加到一定程度时, 聚酰亚胺链的热运动与其热分解同时进行, 因此导致玻璃化温度难于识别. PIT00~25 膜材料的热分解温度随着  $\text{TiO}_2$  含量的增加而降低, 这是由于复合材料中  $\text{TiO}_2$  的金属催化氧化分解作用所致 [27,37]. 如图所知, 最后残留物为  $\text{TiO}_2$  相和聚酰亚胺分解后的碳.

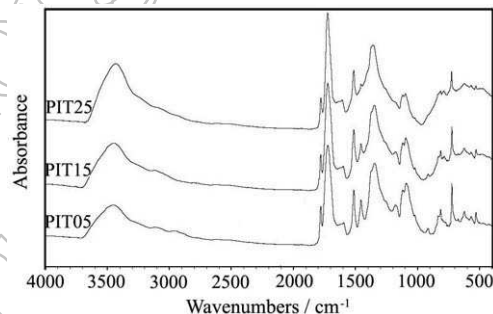


图 3 PIT05-25 复合膜材料的红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of the PIT05-25 polyimide/ $\text{TiO}_2$  composite

表 2 PIT00~25 膜材料的热稳定性

Table 2 Thermal properties of PIT00~25

Samples	$T_d^a/^\circ\text{C}$	$T_g/^\circ\text{C}$	Residue/%
PIT00	458	335	61
PIT05	450	365	65
PIT15	432	372	67
PIT25	408	indiscernible	72

<sup>a</sup> $T_d$ , temperature corresponding to 5% weight loss

#### 3.3 微观形貌

图 5 为 PIT05~25 复合膜材料的 TEM 照片. PIT05 复合膜材料有机无机相兼容性较好,  $\text{TiO}_2$  相分散均匀. 在 PIT15 和 PIT25 复合膜材料中,  $\text{TiO}_2$  颗粒的大小随着  $\text{TiO}_2$  含量的增加而增大, 其大小分别为 10 和 30nm 左右, 这比文献中报道的要小 [26~28,38]. PIT05~25 复合膜具有较好兼容性的原因可能为: 聚酰亚胺主链上的支链羧基与  $\text{TiO}_2$  相发生键连, 可有效的限制  $\text{TiO}_2$  相的聚集和

团聚, 从而使其均匀地分散在聚酰亚胺中, 使得制备的复合膜具有较好的有机无机兼容性.

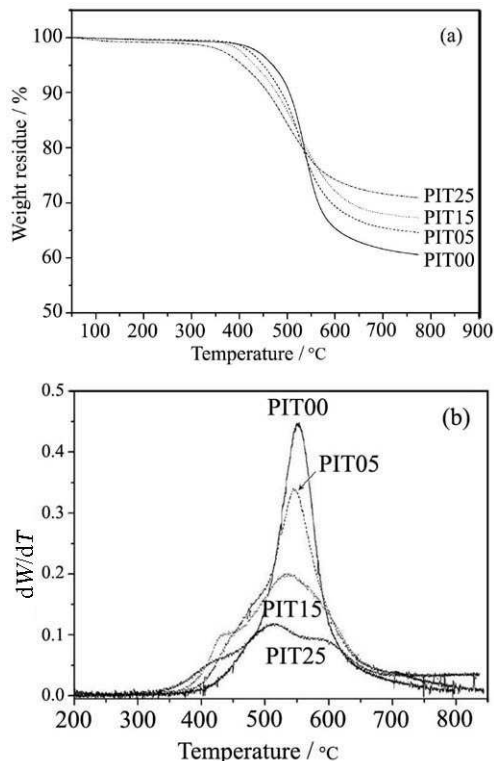


图 4 PIT00~25 膜材料的热分析曲线

Fig. 4 Thermograms of PIT00~25

(a) TGA; (b) DTG

### 3.4 膜的孔径分布

图 6 为 PIT00~25 膜的孔径分布. PIT00~15 膜的孔径随着 TiO<sub>2</sub> 含量的增加而减小, 分别集中于 4.00、2.39 和 1.8nm 左右. PIT25 膜孔径的大小略有回升, 并且趋于弥散, 主要集中于 2.08nm 左右. TiO<sub>2</sub> 相的引入填充了聚酰亚胺矩阵间的空隙, 使其孔隙变小. 当 TiO<sub>2</sub> 含量增加到 25wt% 时, 由于 TiO<sub>2</sub> 颗粒较大, 在聚酰亚胺相与 TiO<sub>2</sub> 相间生成了一些较大的、不规则的孔隙, 因而使得其孔径大小略有回升, 并且趋于弥散.

### 3.5 膜的渗透性能

表 3 为 PIT00~25 膜对各气体的渗透测试结果. 随着 TiO<sub>2</sub> 含量的增加, PIT00~15 膜对 H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的渗透性逐渐降低, 选择性逐渐升高. PIT25 膜对上述气体的选择性和渗透性分别略有回升和下降. 这个结果与膜的孔径分布相一致. 与本工作组研究报道的聚酰亚胺 / 无机氧化物复合分离膜相比<sup>[30~32]</sup>, PIT05~25 复合膜对 H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 相对于 N<sub>2</sub> 的选择分离率有较大的提高. 这可能是因为: TiO<sub>2</sub> 相与聚酰亚胺主链上支链羧酸基发生键连, 使复合膜具有均匀的孔道结构, 并且以纳米级均匀分散在复合膜中的 TiO<sub>2</sub> 相对 H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 具有一定的选择吸附分离作用, 从而提高了其对 H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的选择分离性能.

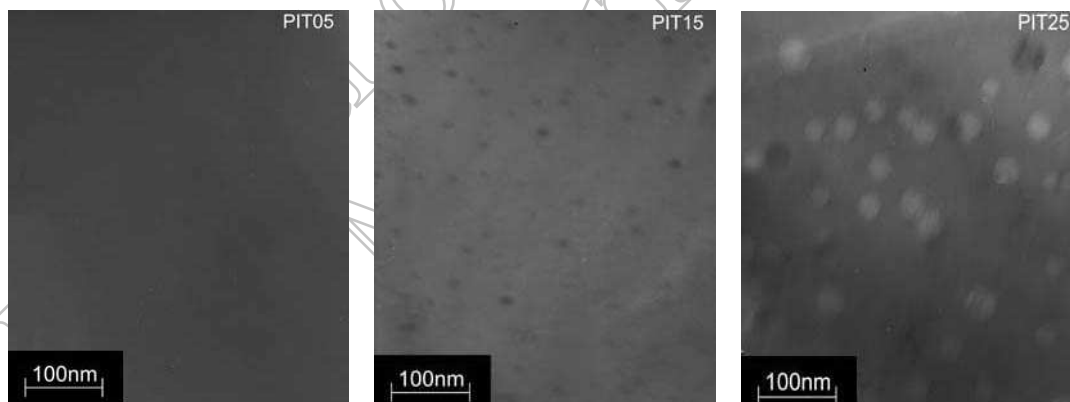


图 5 PIT05~25 复合膜材料的透射电镜照片

Fig. 5 TEM photographs of PIT05~25

表 3 聚酰亚胺膜和复合膜的气体渗透性

Table 3 Gas permeability of pure polyimide and composite membranes

Sample	Permeability <sup>a</sup>				Selectivity		
	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub>
PIT00	0.27	9.2	6.4	10.6	34.1	23.7	39.3
PIT05	0.18	8.4	5.7	10.1	46.7	31.7	56.1
PIT15	0.12	7.7	5.1	9.7	64.2	42.5	80.8
PIT25	0.14	7.9	5.3	10.2	56.4	37.9	72.9

<sup>a</sup> Permeability coefficients: 10<sup>-7</sup> mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>

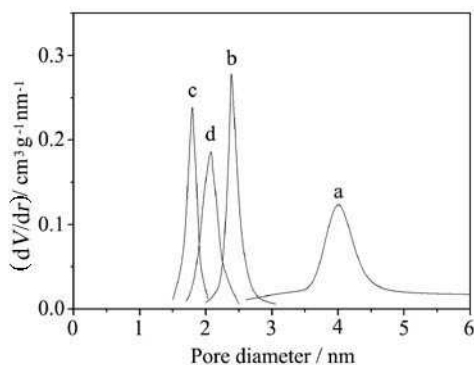


图6 膜材料的孔径分布曲线

Fig. 6 Pore distribution

(a) PIT00; (b) PIT05; (c) PIT15; (d) PIT25

## 4 结论

通过溶胶-凝胶法制备了一系列 TiO<sub>2</sub>/K-M 复合陶瓷膜管负载型聚酰亚胺/TiO<sub>2</sub> 复合膜。TiO<sub>2</sub> 相通过聚酰亚胺主链中支链羧酸基与其发生键连, 有效地提高了复合膜有机无机组分的兼容性和热稳定性。PIT00~25 系列膜具有均匀的孔道结构, 其孔径分别集中于 4.00、2.39、1.80 和 2.08 nm。PIT05~25 系列复合膜对 H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 具有较好的选择分离作用, 当 TiO<sub>2</sub> 含量为 15wt% 时, 复合膜对 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> 的分离因子分别达到 64.2、42.5 和 80.8。

## 参考文献

- [1] Mustoa P, Ragosta G, Scarinzi G, et al. *Polymer*, 2004, **45**: 4265-4274.
- [2] Lin B P, Tang J N, Liu H J, et al. *J. Solid State Chem.*, 2005, **178**: 650-654.
- [3] Odegard G M, Clancy T C, Gates T S. *Polymer*, 2005, **46**: 553-562.
- [4] Joly C, Goizet S, Schrotter J C, et al. *J. Membr. Sci.*, 1997, **130**: 63-74.
- [5] Kuntman A, Kuntman H. *Microelectronics J.*, 2000, **31**: 629-634.
- [6] Chang C C, Chen W C. *Chem. Mater.*, 2002, **14**: 4242-4248.
- [7] Kim H, Jang J. *Polymer*, 2000, **41**: 6553-6561.
- [8] Stefanini G. *Nucl. Instr. and Meth. A*, 2004, **530**: 77-81.
- [9] Moaddeb M, Koros W J. *J. Membr. Sci.*, 1997, **125**: 143-163.
- [10] Li C F, Zhong S H. *Catal. Today*, 2003, **82**: 83-90.
- [11] Yano S, Iwata K. *Mater. Sci. Eng.*, 1998, **C6**: 75-90.
- [12] Xenopoulos C, Mascia L, Shaw S J. *Mater. Sci. Eng.*, 1998, **C6**: 99-114.
- [13] Ayala D, Lozano A E, de Abajo J, et al. *J. Membr. Sci.*, 2003, **215**: 61-73.
- [14] Wang Y C, Huang S H, Hu C C, et al. *J. Membr. Sci.*, 2005, **248**: 15-25.
- [15] Han H, Chung H, Gryte C C, et al. *Polymer*, 1999, **40**: 2681-2685.
- [16] Li F, Fang S. *Polymer*, 1999, **40**: 4571-4583.
- [17] Fujita H, Kishimoto A. *J. Colloid Sci.*, 1958, **13**: 418-428.
- [18] Cornelius C J, Marand E. *J. Membr. Sci.*, 2002, **202**: 97-118.
- [19] 张青红, 高 濂, 郭景坤 (ZHANG Qing-Hong, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15** (3): 556-560.
- [20] Watanabe T, Nakajima A, Wang R, et al. *Thin Solid Films*, 1999, **351**: 260-263.
- [21] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Reviews*, 2000, **1**: 1-21.
- [22] 余家国, 赵修建, 赵青南 (YU Jia-Guo, et al). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2000, **28** (3): 245-250.
- [23] 罗仲宽, 宋力昕, 李明, 等 (LUO Zhong-Kuan, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (6): 1397-1401.
- [24] Chiang P C, Whang W T, Tsai M H, et al. *Thin Solid Films*, 2004, **447-448**: 359-364.
- [25] Hu Q, Marand E, Dhingra S, et al. *J. Membr. Sci.*, 1997, **135**: 65-79.
- [26] Liu L, Lu Q H, Yin J, et al. *Mater. Chem. Phys.*, 2002, **74**: 210-213.
- [27] Chiang P C, Whang W T. *Polymer*, 2003, **44**: 2249-2254.
- [28] Hu Q, Marand E. *Polymer*, 1999, **40**: 4833-4843.
- [29] Kong Y, Du H W, Yang J R, et al. *Desalination*, 2002, **146**: 49-55.
- [30] Zhong S H, Li C F, Xiao X F. *J. Membr. Sci.*, 2002, **199**: 53-58.
- [31] 李传峰, 钟顺和. 高分子学报, 2002, **3**: 326-330.
- [32] 郭俊宝, 钟顺和. 催化学报, 2004, **25** (10): 793-796.
- [33] Li C F, Zhong S H. *J. Membr. Sci.*, 2002, **204**: 89-95.
- [34] 李传峰, 钟顺和 (LI Chuan-Feng, et al). 硅酸盐通报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2002, **2**: 19-23.
- [35] Lee L H, Chen W C. *Chem. Mater.*, 2001, **13**: 1137-1142.
- [36] Guo H X, Zhao X P, Ning G H, et al. *Langmuir*, 2003, **19**: 4884-4888.
- [37] Sawada T, Ando S. *Chem. Mater.*, 1998, **10**: 3368-3378.
- [38] Zhang J, Wang B J, Ju X, et al. *Polymer*, 2001, **42**: 3697-3702.