



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20170073

数字出版日期: 2018-04-11; 数字出版网址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1355.N.20180411.1440.012.html>

聚氨酯-N, N-二甲基甲酰胺-非溶剂三元相行为研究

刘美惠, 沈惠玲, 王双双
(天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘要: 采用浊点滴定法测定了分别用水、甲醇、乙醇和异丙醇进行滴定时聚氨酯(PU)的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液的浊点数据,并用线性浊点方程对浊点数据进行参数回归,线性度较佳.根据该线性关系推导了聚氨酯在不同浓度时的浊点组成,获得不同温度下的 PU-DMF-H₂O 三元相图和 25 °C 下 4 种非溶剂的 PU-DMF-Nonsolvent 三元相图.结果表明:三元相图中双节线的位置比较靠近 PU-DMF 轴,随着温度降低,双节线越趋近 PU-DMF 轴;不同非溶剂的三元相图的双节线位置与 PU-DMF 轴的距离按水、甲醇、乙醇、异丙醇的顺序依次增大.通过探讨 PU-DMF-Nonsolvent 体系的相变行为,为深入研究 PU-DMF-Nonsolvent 三元体系 PU 膜凝固成型时的相分离机理提供了一种方法,为制备高性能 PU 膜提供了理论指导.

关键词: 聚氨酯; 浊点滴定; 三元相图; 双节线

中图分类号: TQ323.8

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2018)05-0051-06

Study on the Phase Behavior of PU-DMF-nonsolvent System

LIU Meihui, SHEN Huiling, WANG Shuangshuang

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The solutions of polyurethane in N,N-Dimethylformamide were titrated with water, methanol, ethanol and isopropanol, respectively. The cloud point data were obtained with this titration method and regressed with the lined cloud point equation, which shows the degree of linearity was relatively good. The ternary phase diagrams of PU-DMF-H₂O system were obtained at different temperatures and those of PU-DMF-Nonsolvent system were acquired in different coagulation at 25 °C. The results showed that the position of bimodal line in the ternary phase diagram was close to PU-DMF axis, and the bimodal line approached PU-DMF axis with the decrease of temperature; the position of bimodal line of the ternary phase diagram in different coagulation close to PU-DMF axis went from water to methanol and then down to ethanol and finally to isopropanol. The study of the phase transition behavior of PU-DMF-Nonsolvent system provides a method for further studies of the phase separation mechanism of PU-DMF-Nonsolvent ternary system during the solidification of PU film and also offers some theoretical guidance on the preparation of high performance PU film.

Key words: polyurethane; cloud point titration; ternary phase diagram; bimodal line

聚氨酯(PU)是人们广泛关注的新型制膜材料之一,由于其具有良好的化学稳定性、透气性、防水透湿性以及优良的生理适应性,因而广泛应用于工业过滤材料^[1-2]、织物涂层^[3-5]和组织工程^[6-8]等领域.目前,采用湿法成膜方法生产 PU 膜主要采用聚氨酯-N, N-二甲基甲酰胺-非溶剂(PU-DMF-Nonsolvent)体系.

PU 膜的微孔结构的形成及性能与 PU-DMF-Nonsolvent 三元体系相分离机理密切相关.在湿法成膜过程中,铸膜液进入凝固浴时,溶剂 DMF 与非溶剂相互扩散,在铸膜液与凝固浴界面间产生交换,铸膜液体系组成产生变化,导致发生相分离,PU 析出固化成膜^[9].所以,研究 PU-DMF-Nonsolvent 相分离机理对于制备出高性能的 PU 膜十分重要.用相转

收稿日期: 2017-03-24; 修回日期: 2017-08-14

作者简介: 刘美惠(1992—),女,河北唐山人,硕士研究生;通信作者: 沈惠玲,副教授, hlshen@tust.edu.cn

化法制备聚合物膜的过程中,初生膜发生了复杂的液-液相分离,只有从动力学和热力学角度出发才可以定量地解决湿法成膜的问题^[10].对于聚合物-溶剂-非溶剂三元体系,三元相图作为研究相分离的有效手段已经被广泛使用.相图中用来划分均相区和亚稳区或不稳区的分界线叫作双节线.双节线一般很难直接通过实验方法测定,所以很多学者在研究聚合物成膜体系时,大多以浊点曲线的测定代替双节线的测定^[11-12],以此来研究聚合物-溶剂-非溶剂三元体系的相变行为.运用此方法时需注意3个限制条件^[13]:(1)聚合物在非溶剂中不溶解.(2)聚合物与溶剂之间、溶剂与非溶剂之间要完全互溶.(3)相分离过程中, $\Delta H=0$;如果相分离过程中,不存在结晶(即不发生液-固相分离),只发生液-液相分离,可以认为 $\Delta H \approx 0$,浊点线和双节线差异很小,可用浊点曲线近似代替双节线.

本文采用浊点滴定法,测定不同温度下水作为非溶剂时的浊点组成以及同一温度下不同非溶剂时的浊点组成.通过线性浊点关系,将实验浊点拟合成直线,根据直线拟合方程推算出PU在不同浓度下的浊点组成,绘制出PU-DMF-Nonsolvent三元相图,探讨PU-DMF-Nonsolvent体系的相变行为,为深入研究PU-DMF-Nonsolvent三元体系PU膜凝固成型时的相分离机理提供一种方法,为制备高性能PU膜提供理论指导.

1 材料与方法

1.1 材料

PU,纤维级,天津市大邱庄泡沫塑料有限公司;DMF、甲醇(Methanol)、乙醇(Ethanol)、异丙醇(Isopropanol),分析纯,天津市大茂化学试剂厂.

1.2 实验过程

准确称取一定量的PU,量取一定量的DMF置于锥形瓶中,密封之后放在恒温水浴锅中边加热边摇动,直至得到透明的PU溶液.在恒温水浴锅中,将PU溶液和一定浓度的DMF-非溶剂溶液(滴定剂)调节温度到实验温度,进行滴定,直到溶液刚好变浑浊且振荡之后浑浊不消失即为滴定终点.此时所用的滴定剂的体积,定义为浊点值.根据式(1)计算出出现浊点时的体系组成.

$$m_{\text{PU}} : m_{\text{DMF}} : m_{\text{Nonsolvent}} = \\ m_{\text{PU}} : (m'_{\text{DMF}} + V\varphi_{\text{DMF}}\rho_{\text{DMF}}) :$$

$$[V(1 - \varphi_{\text{DMF}})\rho_{\text{Nonsolvent}}] \quad (1)$$

式中: m_{PU} 、 m_{DMF} 、 $m_{\text{Nonsolvent}}$ 分别为PU、DMF、非溶剂(水、甲醇、乙醇、异丙醇)的质量,g; m'_{DMF} 为配制PU溶液所需DMF的质量,g; ρ_{DMF} 、 $\rho_{\text{Nonsolvent}}$ 分别为DMF、非溶剂的密度,g/cm³;V为滴定剂的滴定体积,mL; φ_{DMF} 为滴定剂中DMF的体积分数,%

1.3 X射线衍射(XRD)测试

对下列试样进行X射线衍射分析,以检测结晶情况.Cu靶, $K\alpha$ 辐射, 2θ 的扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$.

(1)PU原料:在 190°C 下将PU原料压片制备空白对照样.

(2)1%(或5%)PU:以DMF为溶剂配制质量分数为1%的PU溶液,在 10°C 下将水(作为非溶剂)滴加到PU溶液中析出PU固体,用去离子水将固体洗涤干净,在 50°C 真空烘箱干燥至质量恒定.醇作为非溶剂时,配制的PU溶液的质量分数为5%,温度为 25°C .

(3)20%PU:以DMF为溶剂配制质量分数为20%的PU铸膜液,在玻璃板上刮制厚度均匀的铸膜液并立即浸入非溶剂中48h;铸膜液分相成膜后,用去离子水将制得的膜中残留的溶剂洗净,在 50°C 真空烘箱干燥至质量恒定.

2 结果与讨论

2.1 滴定剂中DMF的体积分数及温度对浊点的影响

滴定剂为含DMF体积分数分别为0、15%、30%、45%、60%、75%的DMF-H₂O溶液.在温度为10、25、55 $^\circ\text{C}$ 时,用滴定剂滴定质量分数为1%的PU的DMF溶液,出现浊点的实验数据见表1.从表1可以看出:同一温度下,随着滴定剂中DMF含量的增加,滴定所需使PU溶液变浑浊的滴定剂的量V(DMF-H₂O)也增加,即浊点值增大.这是因为随着滴定剂中DMF体积分数的增加,非溶剂水的含量相对减小,滴定剂的凝固能力变差,所以需要的滴定剂的量增加.

另一方面,滴定同一浓度的PU溶液,随着温度的升高,浊点值增大.这是因为随着温度的升高,溶质粒子运动速率越快,溶质分子扩散速率越快,溶解性越强,滴定剂的凝固能力减小,所以所需的滴定剂越多,即浊点值增大.

表1 PU-DMF-H₂O三元体系达浊点时的实验数据
Tab. 1 Cloud point experiment data of the ternary system of PU-DMF-H₂O

t/°C	m/g		V(DMF-H ₂ O)/mL (φ _{DMF})	t/°C	m/g		V(DMF-H ₂ O)/mL (φ _{DMF})	t/°C	m/g		V(DMF-H ₂ O)/mL (φ _{DMF})
	PU	DMF			PU	DMF			PU	DMF	
10	0.209 0	19.84	0.72(0)	25	0.203 0	19.79	0.95(0)	55	0.203 5	19.81	1.51(0)
	0.198 9	19.81	0.86(15%)		0.200 7	19.83	1.14(15%)		0.204 4	19.84	1.82(15%)
	0.199 8	19.80	1.05(30%)		0.199 5	19.91	1.42(30%)		0.203 5	19.83	2.27(30%)
	0.198 3	19.82	1.36(45%)		0.200 1	19.82	1.83(45%)		0.198 5	19.81	2.95(45%)
	0.199 6	19.81	1.93(60%)		0.200 1	19.81	2.62(60%)		0.199 6	19.82	4.30(60%)
	0.199 8	19.80	3.27(75%)		0.200 7	19.84	4.55(75%)		0.199 0	19.80	7.85(75%)

2.2 醇类非溶剂对浊点的影响

由于醇类非溶剂比水作为非溶剂时的凝固能力要小,为了便于观察浊点,配成以DMF为溶剂,质量分数为5%的PU溶液.当DMF-甲醇滴定剂中DMF的体积分数超过60%时,无滴定终点;当DMF-乙醇和DMF-异丙醇滴定剂中DMF的体积分数超过35%时,无滴定终点.因此,配制DMF-甲醇滴定剂时,DMF的体积分数分别是0、10%、20%、30%、40%、50%;而配制DMF-乙醇和DMF-异丙醇滴定剂时,DMF的体积分数分别是0、5%、10%、15%、

20%、25%、30%.

25℃下含不同DMF体积分数的醇溶液作为滴定剂滴定相同浓度PU溶液出现浊点的实验数据见表2.从表2中V(DMF-甲醇)、V(DMF-乙醇)、V(DMF-异丙醇)这3列可以看出,同一温度下,随着滴定剂中DMF含量的增加,滴定所需使PU溶液变浑浊的滴定剂的量也增加,浊点值增大.由表2醇类非溶剂的第1行数据可知,当滴定剂中的DMF体积分数为0,即滴定剂为纯非溶剂时,滴定相同浓度的PU溶液,其凝固能力的大小依次是甲醇、乙醇、异丙醇.

表2 25℃下的PU-DMF-醇三元体系达浊点时的实验数据
Tab. 2 Cloud point experiment data of the ternary system of PU-DMF-Alcohol at 25℃

m/g			V(DMF-甲醇)/mL (φ _{DMF})	m/g			V(DMF-乙醇)/mL (φ _{DMF})	m/g			V(DMF-异丙醇)/mL (φ _{DMF})
PU	DMF			PU	DMF			PU	DMF		
0.503 6	9.50	5.80(0)	0.501 9	9.53	14.95(0)	0.498 9	9.49	16.05(0)			
0.502 7	9.51	6.84(10%)	0.503 1	9.52	17.08(5%)	0.502 3	9.50	18.85(5%)			
0.503 8	9.54	8.25(20%)	0.504 1	9.51	20.25(10%)	0.503 2	9.56	20.00(10%)			
0.504 5	9.51	10.55(30%)	0.503 5	9.53	22.65(15%)	0.499 3	9.53	23.95(15%)			
0.498 9	9.50	14.95(40%)	0.503 2	9.52	27.40(20%)	0.499 0	9.49	32.25(20%)			
0.498 7	9.47	26.85(50%)	0.499 7	9.47	37.95(25%)	0.504 9	9.50	40.40(25%)			
			0.502 0	9.49	60.00(30%)	0.499 1	9.47	72.50(30%)			

2.3 浊点线性相关性分析

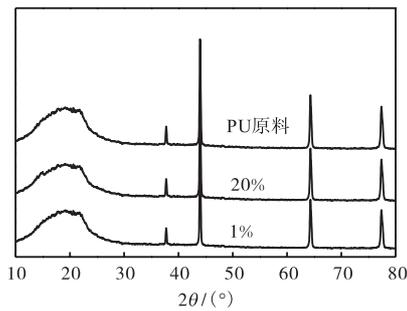
Boom等^[13]认为,滴加非溶剂使溶液只发生液-液相分离,不存在结晶(即不发生液-固相分离)的聚合物-溶剂-非溶剂体系,才可将浊点等同于相分离点.一般情况下,聚氨酯不容易结晶,但当聚氨酯溶液沉浸在非溶剂中时,聚氨酯中硬段的存在、聚氨酯溶液中PU的含量过高都可能会导致结晶.采用湿法成膜法制备PU膜时,一般铸膜液中PU质量分数不宜超过20%,否则制得膜表面质量会很差.因此,除了对单一非溶剂的滴定体系析出的PU进行了结晶分析,也对以质量分数为20%的聚氨酯铸膜液制备出的PU膜进行了结晶分析.结晶度可根据式(2)计算

得到^[14].

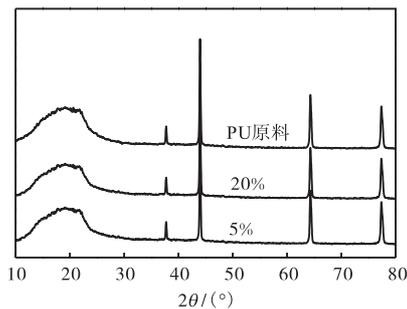
$$Cr = \frac{A_c}{A_T} \times 100\% \quad (2)$$

式中:Cr为结晶度;A_c为所有峰的面积(包括弥散峰和结晶峰);A_T为衍射图下的总面积.

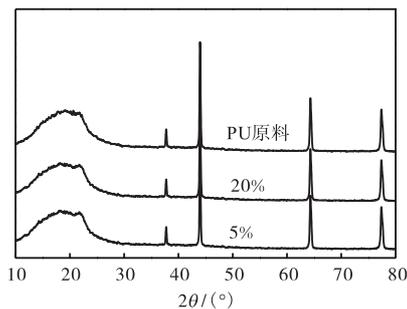
不同非溶剂制备的PU膜的XRD谱图如图1所示.在低温下,水作为非溶剂诱导期间,因溶液容易过饱和可能会导致PU发生结晶,所以在图1中水作为非溶剂时,温度以10℃为代表.从图1中可以看出:PU原料、1%(或5%)PU和20%PU,三者都存在结晶,且各个峰的位置完全一致,并没有形成新的结晶峰.



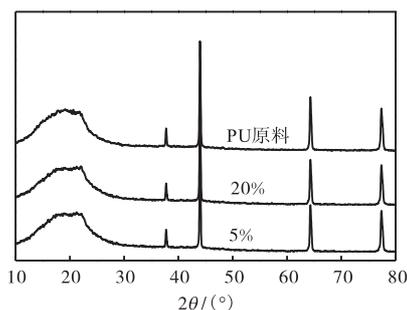
(a) 水作为非溶剂, 10 °C



(b) 甲醇作为非溶剂, 25 °C



(c) 乙醇作为非溶剂, 25 °C



(d) 异丙醇作为非溶剂, 25 °C

图 1 不同非溶剂制备的 PU 膜的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of PU films prepared in different nonsolvents

表 3 所列图 1 各体系曲线根据式 (2) 计算所得的结晶度: 以 DMF 为溶剂, 质量分数分别为 1% 和 20% 的 PU 溶液, 在 10 °C 下加入非溶剂水后析出的 PU 的结晶度; 以 DMF 为溶剂, 质量分数分别为 5% 和 20% 的 PU 溶液, 在 25 °C 下加入醇非溶剂后析出

的 PU 的结晶度. 另外, 因 PU 原料为 PU 直接熔融压片所得, 因此其 PU 的质量分数记为 100%. 从中可以看出, 与 PU 原料相比, 1% (或 5%) PU 和 20% PU 的结晶度并没有明显变化. 综上所述可以得出, PU 溶液中 PU 的质量分数在 1% ~ 20% 范围内, PU 在非溶剂诱导过程中没有发生结晶, 即没有发生液-固相分离, 可用浊点曲线近似代替双节线.

表 3 不同非溶剂中析出的 PU 的 XRD 的结晶度数据

Tab. 3 Crystallinity of XRD data of PU precipitated in different nonsolvents

非溶剂种类	$w_{PU}/\%$	结晶度/ $\%$
水	1	55
	20	56
甲醇	5	55
	20	56
乙醇	5	54
	20	55
异丙醇	5	55
	20	56
—	100	56

从 Flory-Huggins 理论推导得出线性浊点关系

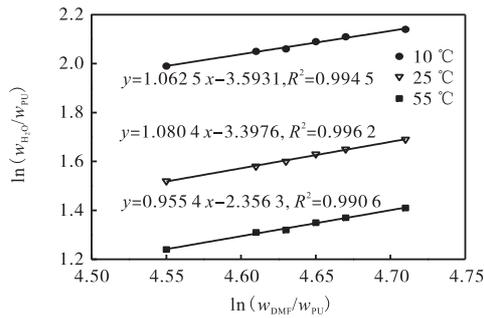
$$\ln \frac{w_{\text{Nonsolvent}}}{w_{PU}} = b \ln \frac{w_{DMF}}{w_{PU}} + a \quad (3)$$

式中: $w_{\text{Nonsolvent}}$ 、 w_{PU} 、 w_{DMF} 分别为非溶剂、PU、DMF 的质量分数; a 、 b 为常数.

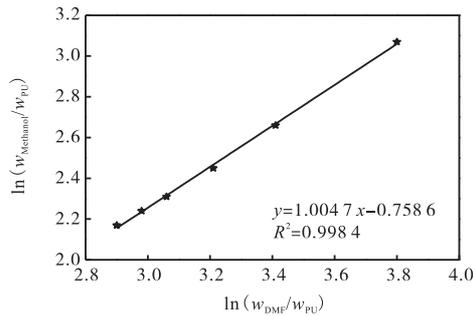
根据这一理论, 对表 1 和表 2 中的浊点数据进行了 $\ln(w_{DMF}/w_{PU})$ 与 $\ln(w_{\text{Nonsolvent}}/w_{PU})$ 的线性拟合, 得到图 2 中的拟合线性浊点线及相应的曲线的线性方程和线性相关系数 (R^2).

根据线性浊点关系的理论推导得到斜率 b 的表达式^[6]可知, 聚合物的摩尔体积要远大于溶剂和非溶剂的摩尔体积, 因此各体系的斜率都应接近于 1. 图 2 中的各线性方程的斜率 b 均接近于 1, 并且各拟合直线的线性相关系数 R^2 均大于 0.99, 也接近于 1, 说明其线性关系较好.

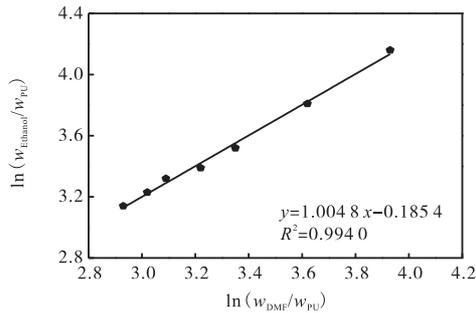
从图 2(a) 中给出的线性方程可以看出, 水作为非溶剂, 截距 a 的值按温度 10 °C (-3.593 1)、25 °C (-3.397 6) 和 55 °C (-2.356 3) 的顺序依次增大, 这说明随着温度的升高, 水对 PU 的凝固能力依次减弱. 从图 2(a) 中 25 °C 线性方程和图 2(b)—图 2(d) 的线性方程来看, 截距 a 的值按非溶剂水 (-3.397 6)、甲醇 (-0.758 6)、乙醇 (0.185 4) 和异丙醇 (0.241 8) 的顺序依次增大, 说明这些非溶剂对 PU 的凝固能力依次减弱. 其中水的凝固能力最强, 并且水廉价易得安全, 所以水作为凝固浴在湿法成膜中被广泛应用.



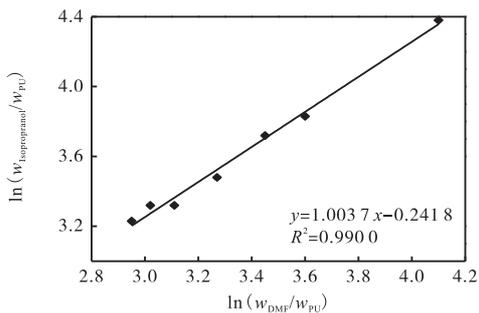
(a) $\ln(w_{\text{DMF}}/w_{\text{PU}})$ 与 $\ln(w_{\text{H}_2\text{O}}/w_{\text{PU}})$



(b) $\ln(w_{\text{DMF}}/w_{\text{PU}})$ 与 $\ln(w_{\text{Methanol}}/w_{\text{PU}})$



(c) $\ln(w_{\text{DMF}}/w_{\text{PU}})$ 与 $\ln(w_{\text{Ethanol}}/w_{\text{PU}})$



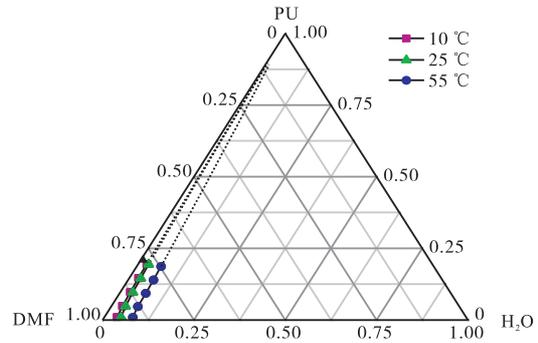
(d) $\ln(w_{\text{DMF}}/w_{\text{PU}})$ 与 $\ln(w_{\text{Isopropanol}}/w_{\text{PU}})$

图 2 $\ln(w_{\text{DMF}}/w_{\text{PU}})$ 与 $\ln(w_{\text{Nonsolvent}}/w_{\text{PU}})$ 的线性关系
Fig. 2 LCP plots of $\ln(w_{\text{DMF}}/w_{\text{PU}})$ vs $\ln(w_{\text{Nonsolvent}}/w_{\text{PU}})$

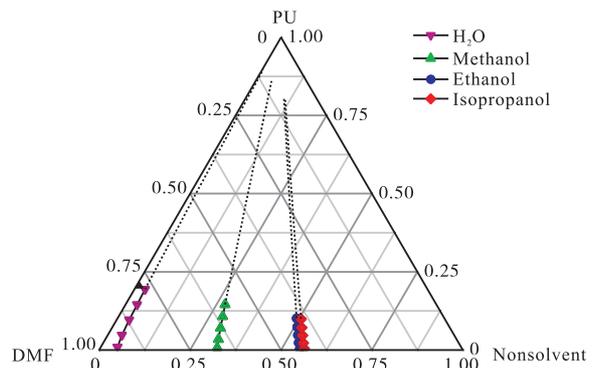
2.4 PU-DMF-Nonsolvent 体系的三元相图

根据图 2 中的浊点线性拟合方程, 推算出 PU-DMF-Nonsolvent 三元体系中 PU 在不同浓度时的浊点组成, 绘制出 PU-DMF-Nonsolvent 三元相图中的浊点线(图 3), 即三元相图的双节线(因 PU 浓度在

20%以上未验证在非溶剂诱导中是否发生结晶, 所以此部分使用虚线标明). 图 3(a) 是温度在 10、25、55 °C 条件下, PU-DMF-H₂O 三元体系相图的浊点曲线; 图 3(b) 是在 25 °C 下, 非溶剂分别为水、甲醇、乙醇、异丙醇的 PU-DMF-Nonsolvent 三元体系相图的浊点曲线.



(a) 不同温度下 PU-DMF-H₂O 三元相图



(b) 25 °C 下的 PU-DMF-Nonsolvent 三元相图

图 3 PU-DMF-Nonsolvent 三元体系相图

Fig. 3 Phase diagrams of PU-DMF-Nonsolvent ternary system

由图 3 可知: 双节线将 PU-DMF-Nonsolvent 三元体系相图分为均相和非均相两个区域. 左边区域为三元体系均匀混合的单相区, 右边区域为 PU 发生固化的多相区. 从图 3(a) 可看出: PU-DMF-H₂O 三元相图中, 不同温度的双节线几乎都比较靠近 PU-DMF 轴, 随着温度的升高, 双节线渐渐偏离 PU-DMF 轴. 这是因为水对于 PU 的凝固能力很强, 凝固浴中只要含少量的水就可以使 PU 溶液发生相分离, 并且随着温度升高, PU 在 DMF 中的溶解性变大, 凝固浴的凝固能力减弱, 使含相同浓度的 PU 溶液发生相分离所需凝固浴的量就会增多, 故双节线会逐渐偏离 PU-DMF 轴. 从图 3(b) 中可看出: 不同非溶剂的双节线与 PU-DMF 轴的距离按水、甲醇、乙醇、异丙醇的顺序依次增大, 而乙醇和异丙醇的双节线位置比

较接近. 这是因为醇比水对于 PU 的凝固能力要差, 凝固浴中要含足够量的醇才可以使 PU 溶液发生相分离, 因而在发生相分离时, 为使同一浓度的 PU 溶液发生相分离所需的凝固浴的量比水作为凝固浴时要多; 而乙醇和异丙醇对于 PU 的凝固能力较为接近, 所以所需的凝固浴的量的差值较小.

采用湿法成膜制备 PU 膜时, 一般铸膜液中 PU 的质量分数不宜超过 20%, 铸膜液组成点一般在 PU-DMF 轴一侧并处于临界点的上方, 如图 3 中的黑色三角点. PU-DMF-Nonsolvent 相分离途径是一种浓缩过程, 整个过程中溶剂 DMF 和非溶剂进行双扩散和发生相分离, 初生膜中 PU 的含量远远高于铸膜液中的 PU 含量. 因此, 在湿法成膜过程中, 可通过调节成膜条件, 如铸膜液浓度、凝固浴的浓度、温度和种类等, 进而获得圆孔且分布均匀的微孔结构的 PU 膜.

3 结 论

(1) PU 溶液中 PU 的质量分数在 1%~20% 范围内, PU 在非溶剂诱导过程中没有发生液-固相分离, 用浊点滴定法可确定 PU-DMF-Nonsolvent 三元体系浊点的组成.

(2) 随着滴定剂中溶剂含量的增加, 滴定剂的凝固能力逐渐减弱; 随着温度的升高, 溶剂的溶解能力越强, 滴定剂的凝固能力减弱. 而醇类非溶剂对于 PU 的凝固能力比水的要小很多, 并且按甲醇、乙醇、异丙醇的顺序凝固能力逐渐减小.

(3) PU-DMF-Nonsolvent 三元体系在发生相分离时体系组成存在线性关系, 根据这一线性关系可绘制 PU-DMF-Nonsolvent 体系的双节线, 得到三元相图, 进而可指导 PU 成膜条件的设计, 以得到高性能的 PU 膜.

参考文献:

- [1] Isfahani A P, Sadeghi M, Dehaghani A H S, et al. Enhancement of the gas separation properties of polyurethane membrane by epoxy nanoparticles[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 44: 67-72.
- [2] 白云翔, 杨乐, 顾瑾, 等. ZSM-5 沸石填充聚氨酯膜的制备及渗透汽化分离水中乙酸异丙酯[J]. 化工进展, 2011(9): 1919-1925.
- [3] 宋玉, 吴敏, 计丽虹, 等. 紫外光固化聚氨酯膜的制备及其在棉织物涂层整理中的应用[J]. 纺织学报, 2014, 35(6): 89-93.
- [4] 王乾乾, 王全杰. 氧化石墨烯对聚氨酯微孔膜的改性研究[J]. 中国皮革, 2012(13): 1-5.
- [5] Zuo D Y, Tao Y Z, Chen Y B, et al. Preparation and characterization of blend membranes of polyurethane and superfine chitosan powder[J]. Polymer Bulletin, 2009, 62(5): 713-725.
- [6] 姚响, 唐新林, 王晓工. 可降解聚氨酯型组织工程多孔支架材料的制备[J]. 化学进展, 2009, 21(7): 1546-1552.
- [7] Tsui Y K, Gogolewski S. Microporous biodegradable polyurethane membranes for tissue engineering[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2009, 20(8): 1729-1741.
- [8] 袁江, 袁幼菱, 沈健, 等. 聚氨酯表面构建磺胺两性离子结构及其抗血小板粘附性的研究[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(5): 916-919.
- [9] 穆艳霞, 陈英, 张大省. 聚氨酯膜的结构与性能[J]. 北京服装学院学报: 自然科学版, 2000, 20(2): 10-14.
- [10] 陈立新, 沈新元. 相转化法的湿法成膜机理[J]. 膜科学与技术, 1997, 17(3): 1-6.
- [11] 张银锋, 陈世昌, 吕汪洋, 等. 聚酰亚胺-N-甲基吡咯烷酮-水三元相行为研究[J]. 现代纺织技术, 2013, 21(2): 1-4.
- [12] Yeow M L, Liu Y T, Li K. Isothermal phase diagrams and phase-inversion behavior of poly(vinylidene fluoride)/solvents/additives/water systems[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90(8): 2150-2155.
- [13] Boom R M, Van den Boomgaard T, Van den Berg J W A, et al. Linearized cloudpoint curve correlation for ternary systems consisting of one polymer, one solvent and one non-solvent[J]. Polymer, 1993, 34(11): 2348-2356.
- [14] Hezma A M, Elashmawi I S, Rajeh A, et al. Change spectroscopic, thermal and mechanical studies of PU/PVC blends[J]. Physica B: Condensed Matter, 2016, 495: 4-10.

责任编辑: 周建军