

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.02.029

导电高分子材料制备及应用研究进展

贾园¹, 杨菊香¹, 师瑞峰², 刘振¹

(1. 西安文理学院化学工程学院, 陕西省表面工程与再制造重点实验室, 西安 710065; 2. 西安科技大学化学与化工学院, 西安 710054)

摘要:在介绍导电高分子材料导电机理的基础上,对目前最常见的两种导电高分子材料的制备方法进行综述;重点讨论了含大型离域 π 键导电高分子材料、化学掺杂型共轭结构导电高分子材料和新型本征导电高分子材料等本征型导电高分子材料的制备方法,并研究了金属及其氧化物、碳系纳米材料、有机组分以及新型导电填料等对填充型导电高分子材料导电性能的影响;同时对其在电子电器材料、生物医学以及环境保护等方面的应用进行了总结,展望了新型导电高分子材料未来的应用研究方向。

关键词:导电高分子材料;导电机理;电子电器;纳米粒子

中图分类号: TQ069 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)02-0167-05

Research Progress on Preparation and Application of Conductive Polymer Materials

Jia Yuan¹, Yang Juxiang¹, Shi Ruifeng², Liu Zhen¹

(1. The Key Laboratory for Surface Engineering and Remanufacturing in Shaanxi Province, College of Chemical Engineering, Xi'an University, Xi'an 710065, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: Based on introducing the mechanism of conductive polymer materials, the preparation methods of the two most common conductive polymer materials were reviewed. The preparation methods of intrinsic type conductive polymer materials were discussed, including conductive polymer materials with large delocalized π bonds, chemical doped conductive polymer materials with conjugate structure and other new kinds of intrinsic conductive polymer materials, as well as the effects of metals and their oxide, carbon nanomaterials, organic components and some new types of conductive fillers on the properties of filled conductive polymer materials were researched. The applications of conductive polymer materials were also summarized, such as in the electronic materials, biomedical and environmental protection. The application research directions in the future of the new conductive polymer materials were predicted.

Keywords: conductive polymer material; conductive mechanism; electronic appliance; nanoparticle

随着电子信息技术的不断发展,新型电子电器材料的开发成为目前材料研究领域中的一个热点。传统的金属材料成本较高、耐化学腐蚀性不足且加工过程复杂,在使用时有一定的局限性^[1-2]。高分子材料具有质量轻、化学结构灵活、耐湿热性能优异等特点^[3],尤其在其改性之后能够具备良好的导电性能,因此导电高分子材料正在初步取代传统的电子材料^[4]。目前常见的导电高分子材料主要分为两种,一是本征型导电高分子材料,即通过分子设计的方法,使其材料结构内的 π 共轭结构能够提供一定数量导电载流子,由原来的绝缘材料转化为导电材料^[5],二是填充型导电高分子材料,即在分子基体中加入一定的导电填料,使其在分

子内部形成能够传递电子的粒子链^[6]。笔者在对不同导电高分子材料制备方法进行总结的基础上,讨论了其在电子电器、生物医学以及环境保护领域的相关应用,并展望了导电高分子材料未来的研究发展方向。

1 导电高分子材料的制备

二十世纪七十年代, C. K. Chiang等^[7]首次制备出了具有导电性能的聚乙炔,导电高分子材料的概念开始兴起,经过四十年的深入研究和不断发展,各种新型导电高分子材料不断被开发出来,并在电子设备、航空航天以及工业材料领域中展现出广阔的应用潜力。本征型导电高分子材料和填充型导电高分子材料虽然都具有良好的导电性能,但是合成方法

基金项目: 西安市科技计划项目(2020KJWL18),陕西省教育厅环境污染监测与治理创新团队(51),西安市科技项目基金(2019KJWL01)

通信作者: 杨菊香,教授,博士,主要从事有机-无机复合微球材料的合成及应用研究工作 E-mail: jxyang05@xawu.edu.cn

收稿日期: 2020-11-23

引用格式: 贾园,杨菊香,师瑞峰,等. 导电高分子材料制备及应用研究进展[J]. 工程塑料应用,2021,49(2): 167-171.

Jia Yuan, Yang Juxiang, Shi Ruifeng, et al. Research progress on preparation and application of conductive composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(2): 167-171.

及综合性能有一定的区别,在实际生产中,应当根据高分子材料的使用范围即技术要求选择适当的制备方法。

1.1 本征型导电高分子材料

本征型导电高分子材料是指本身具备导电性能的高分子,又称结构型导电高分子材料,其导电性主要是通过分子结构内部的 π 共轭结构来提供导电载流子来实现的,因此共轭型高分子是本征型导电高分子材料最常选用的一种材料^[8]。根据量子力学理论可知,当共轭型高分子内的分子轨道相互重叠时会发生离域,在有外电场存在的情况下,电子就会脱离价带或者主链结构,高分子内部会形成电流^[9],从而具备良好的导电性。在这类高分子中, π 电子数目随着其分子链长的增大而增多, π 电子挣脱能带所需的活化能越低,电子离域现象就越易发生,高分子材料的导电性就越优异^[10]。目前研究最深入的本征型导电高分子材料分别为含大型离域 π 键导电高分子材料和共轭结构化学掺杂型导电高分子材料^[11],并在太阳能电池、微型电子传感器、微波吸收材料等领域中表现出一定的应用潜力。

(1) 含大型离域 π 键的导电高分子材料。

大量研究证明,在本征型导电高分子材料结构中存在的 π 键越多,电子离域的程度就越大,高分子材料表现出的导电性能越好^[12]。鉴于此,对分子结构进行设计,使高分子链上存在大量的离域 π 电子,是增加高分子导电性的有效方法。最早使用的大型离域型本征导电高分子材料为聚乙炔,其线型链结构及分子内部存在的大量 π 键,因此聚乙炔的电导率甚至可高达 105 S/cm ,能够与传统的Cu和Au等高导电金属相媲美^[13]。然而聚乙炔的稳定性较差,在空气中容易被氧化而发生快速降解,难以应用于工业材料领域。

此外,聚吡咯(PPy)、聚噻吩、聚苯胺(PANI)等含有 π 共轭结构的导电高分子材料也都在电子材料领域中得到一定应用,但其导电性能有限,需要进行进一步的改性^[14]。而这类共轭高分子结构中存在大量苯环等刚性基团,在导电状态下难溶或不溶,且在高温下只能发生分解而不能熔融,无法进行涂层、印刷、挤压和熔融纺丝等工业加工,极大限制了其应用范围。

(2) 化学掺杂型共轭结构导电高分子材料。

对于部分共轭结构高分子材料,其共轭结构上的 π 电子在未受激发时难以在分子长链上进行迁移,因此导电性能受到一定限制,需要选择化学掺杂的方法对其进行优化^[15]。化学掺杂型共轭高分子主要是在制备过程中加入一定量的掺杂剂作为电子受体,使高分子链中一到两个电子失去,形成能够在分子链上定向移动的空穴载流子,从而形成电流。

Wang Xiaoxue等^[16]使用氧化化学气相沉积法(OCVD)制备出聚(3,4-乙基二氧噻吩)薄膜(PEDOT),并在该过程中使用氢溴酸对材料进行后处理,从而使所得PEDOT薄膜

内部晶体形态得到改善,并表现出较高导电率(6259 S/cm)和良好的载流率($18.45\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)。通过对PEDOT内部形态进行观测可知,该方法能够优化PEDOT晶体构型,从而有效降低结晶域之间载流子的输运能垒,满足新型高速有机电子材料低能耗、高载流的需求。

T. Y. Kim等^[17]以3,4-乙基二氧噻吩为单体,通过原位聚合法制备出掺杂甲苯磺酸盐和三氟甲烷磺酸盐等小负离子的聚(3,4-乙基二氧噻吩)(PEDOT)聚合物薄膜,并对其导电性能进行研究。结果表明,高分子聚合速率能显著影响聚合物薄膜的结晶度,从而影响其导电性,其导电性能最高可高达 20.1 S/cm 。这为通过可控化设计高分子材料化学结构来调控其导电性奠定了一定理论基础。

化学掺杂的方法虽然可以简单有效地提高共轭高分子导电性,但是多数掺杂剂都是质子酸、碱金属、卤素、过渡金属卤化物等,在一定程度上存在着稳定性差、易氧化等缺点,严重制约了其作为导电高分子材料的应用,难以进行大规模工业化生产。因此,在未来的发展中,开发更加高效稳定的掺杂剂是本征型导电高分子材料研究的一个重要方向。

(3) 其它本征型导电高分子材料。

除了以上两种常见的本征型导电高分子材料,越来越多的新型材料也不断被开发出来,表现出更为良好的自修复性、可降解性以及生物相容性,具有更为广阔的应用前景。

Y. Joo等^[18]通过开环聚合的方法制备出非共轭结构的聚(4-缩水甘油氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基),并对其结构和性能进行研究。结果表明,该聚合物的内部形成了良好的电子渗透网络,所得高分子材料导电率可达到 28 S/m 。该方法合成工艺简单、可加工性好、环境稳定性强,为固态导电聚合物的开发提供了新的思路。

Chen Jingsi等^[19]选择PANI与聚(苯乙烯磺酸盐)(PSS)作为原料,使两者在交联剂的作用下发生反应,得到了一种具有互传网络的PANI/PSS导电水凝胶材料。这种高分子材料的导电率能够达到 13 S/m ,且在受到损伤时能够在30 s左右实现自修复;此外,这种导电水凝胶具有良好的可逆性,能够较易被加工成不同形貌,在3D打印及柔性电子器件的制备中表现出良好的潜力。这些新型本征导电高分子材料的研发能够极大拓展其在各个新兴领域中的应用。

本征型导电高分子材料具有制备步骤简单、产物结构可调控等优点,但大部分本征导电高分子材料稳定性不足、导电性有限且可加工性较差,因此在实际生产中应用较为有限,目前的研究主要集中于导电性能增强及加工工艺优化。

1.2 填充型导电高分子材料

填充型导电高分子材料是指在高分子材料内部加入一定量的导电填料,当填料含量达到一定程度时,填料之间发生相互接触而形成导电网络,为电子流动提供通路,从而赋

予高分子材料良好导电性能^[20]。填充型导电高分子材料又称为复合型导电高分子材料。填充型导电高分子材料的导电性能与材料内部导电通路的数目有关,其导电性能随着填料含量的增加而发生变化,且在填料含量达到一个特定值时产生突变^[21]。目前最常用的导电填料为金属及其氧化物颗粒、碳系纳米材料及新型复合粒子。该方法具有生产过程简单、可操作强等优点。

(1) 金属及其氧化物填充。

金属及其氧化物来源较广,制备方法简单,在导电高分子材料中应用较为广泛。W. Michaeli 等^[22]选择铜纤维和 Sn-Zn 合金共同作为填料对聚酰胺进行改性,所得复合材料的导电性能随着金属含量的增加逐渐增大,且当填料含量大于 20% 时发生逾渗现象,电导率突然增大,材料由绝缘性转化为导电性,其电导率可达到 $10^3 \sim 10^5$ S/m。M. Mallouki 等^[23]则以 Fe_3O_4 为填料,通过化学聚合方法制备 PPy/ Fe_3O_4 高分子复合材料,结果表明, Fe_3O_4 纳米颗粒能够附着在 PPy 主链上,作为支撑高聚物链增长的支持物,并最终得到导电性能良好的高分子材料,其在充放电过程中的比容量可以达到 53 mA·h/g。金属及其氧化物填料虽然导电性能良好,但是耐化学腐蚀性能有限,正在逐渐被新兴填料取代。

(2) 碳系纳米材料填充。

多数碳系纳米材料具有良好的尺寸效应、优异的力学性能和高的电导性,常常被选作聚合物的导电介质使用^[24]。然而碳系纳米材料与有机树脂相容性有限,在树脂体系中分散性不足,在使用时应对其进行改性,以提高与有机树脂的界面结合强度。目前研究中最常用的碳系纳米填料有:石墨粉、炭黑、石墨烯、碳纳米管。

S. Kugler 等^[25]通过机械搅拌方法将碳纳米管(CNT)加入到环氧树脂(EP)中,并在共混过程中向体系内加入中性邻甲基胍,得到 CNT 质量分数为 0.025%~0.5% 的 EP 改性涂层。中性邻甲基胍在 EP 中能够起到固化剂、分散剂、降粘剂三重作用,在显著降低改性 EP 涂层表面电阻的同时,极大地提高了 EP 涂层的透光性和热稳定性,得到导电性能良好的 EP/CNT 高分子复合材料,其体积电阻率从 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 降至 $9 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 。A. M. Mazrouaa 等^[26]首先用酸对 CNT 进行处理,之后选用聚对苯二甲酰胺(PPTA)对其进行改性,并将改性后的 PPTA-CNT 加入到 EP 中,得到一种热稳定性、电导率良好的 EP 导电材料,在 130℃ 以下时,其体积电阻率在 $2.0 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ 左右。

CNT 在树脂体系内的分散性能够极大影响材料的导电性能。Zhang Kai 等^[27]选用左旋聚乳酸(PLLA)与聚己内酯(PCL)进行共混,并向树脂基体中加入多壁碳纳米管(MWCNT),制备出 PLLA/PCL/MWCNT 纳米复合材料。在混合过程中 PLLA 相中出现了立体构型的复合微晶,极大

增加了 PLLA 的黏度和弹性,其结构域缩小并由分散相变为连续相,有效提高了 MWCNT 在 PCL 相中的分散性,复合材料的电导率从 2.1×10^{-12} S/m 增加到 0.012 S/m,该方法实现了 PLLA 基在导电高分子材料领域中的应用。

石墨烯在导电储能材料中也得到了较为广泛的应用。A. R. Moghaddam 等^[28]首先使用化学插层法得到 GO,并使用高碱性介质对所得 GO 进行处理,之后将处理后的 GO 加入到 EP 中进行共混,固化后得到 EP/GO 导电材料。结果表明,当石墨烯质量分数为 1.5% 时,复合材料的电导率可高达 0.5 S/m。该方法能够得到分散性良好的 GO,且制备工艺简单,具有工业化价值。E. L. Papadopoulou 等^[29]使用不同浓度的石墨烯纳米片(GnP)和聚(3-羟基丁酸盐)共混,通过滴铸法制备出导电复合薄膜,并在低于材料熔点的温度下进行热压,从而有效避免了熔化和降解使聚合物内分子链进行重新定向。研究表明,当 GnP 质量分数为 30% 时,复合薄膜材料的体积电阻率低至 $6 \Omega \cdot \text{m}$,并表现出了优异的氧气阻隔性。该材料的开发为生物可降解和生物兼容柔性电子产品材料的研究生产提供了可能性。

(3) 有机组分填充。

除了填充颗粒外,有机组分的添加也能够优化高分子链结构,得到导电性能优异的高分子材料。Zhan Zhaoshun 等^[30]以 PANIs 和磷酸氯作为原料,通过缩聚法制备出具有共轭结构的含磷聚苯胺(FR-PANI),并将其加入 EP 中,结果表明,所得 EP/FR-PANI 复合体系的体积电阻率降低为 $0.29 \Omega \cdot \text{cm}$,且表现出良好的阻燃性能和热稳定性。分析其导电机理可知,FR-PANI 能够在 EP 体系内形成三维网络结构,构建连续的电子运输路径,从而极大改善 EP 的导电性能。L. Horta-Romaris 等^[31]分别以十二烷基苯磺酸(DBSA)和 5-磺基异酚酸钠盐(NaSIPA)为有机改性剂,通过间接合成法对 PANIs 进行掺杂,得到了具有高掺杂水平和层状结构的导电复合材料,并对其导电性能进行研究。结果表明,所得复合材料的导电性能与 PANIs 形貌密切相关,其最高电荷载体密度为 $3 \times 10^{21} \text{ C/cm}^3$ 。

(4) 其它填充型导电高分子材料。

除了以上常见导电填料,一些硫化物在导电高分子材料的改性中也得到了应用。O. G. Abdullah 等^[32]选用溶剂浇注法和原位化学还原法将 HgS 加入到聚乙烯醇(PVAL)中,制备 PVAL/HgS 纳米复合材料。扫描电子显微镜(SEM)分析表明,HgS 在复合材料内部呈平均直径为 58.83~68.63 nm 的六边形结构,且 PVAL 和 HgS 之间形成了电荷转移络合物,随着 HgS 含量的增加,PVAL/HgS 纳米复合材料的导电性能逐渐增强,其交流电导率也随频率的增大而增大,最高可达到 $2.5 \times 10^{-5} \text{ S/m}$ 。

Jiang Yue 等^[33]使用氨基硅烷对 GO 表面进行改性,并

在紫外线辐照和热退火的共同作用下,将改性GO涂覆在四角状氧化锌晶须(T-ZnO)表面,得到GO/T-ZnO复合纳米粒子。之后将所得GO/T-ZnO加入EP体系中,所得EP复合材料的电导率可高达27.2 S/m。研究表明,GO/T-ZnO复合纳米粒子能够在EP基体中构建出良好的导电导热网络,从而有效提升EP的导电导热性能。

A. Radoń等^[34]采用电化学剥离法制备出GO,并通过共沉淀法将Fe₃O₄纳米粒子负载到GO表面,得到GO@Fe₃O₄复合纳米粒子,并将其加入到EP中。SEM分析表明,GO结构在Fe₃O₄纳米粒子沉积过程中发生了重构,改变了GO@Fe₃O₄的跃迁能和活化能,因此极大提升了改性EP的导电性能,其电导活化能最高可达到1.67 eV。

He Delong等^[35]首先通过三种不同的方法[一步原位化学气相沉积(CVD)生长法,催化剂预沉积两步CVD生长法,CNT悬浮铸造法]分别将CNT负载在玻璃纤维织物(GFFs)表面,分别将所得产物加入到EP中,研究了同等含量CNT在不同空间分布条件下对EP电导率的影响。结果表明,一步法原位CVD生长法能够使CNT在GFFs表面进行良好分布,对EP导电性能的提升效果最为明显,其体积电阻率最低可达到0.4 Ω·m。该方法为低成本制备高含量CNT高分子导电复合材料提供了新的思路。

1.3 其它导电高分子材料

除了以上两种常见的导电高分子材料外,一些其它类型的导电高分子材料也在逐渐被开发,为节约材料制备成本、提高材料导电性能提供了新的思路。其中,天然高分子材料具有良好的环境友好性,在用作导电材料时能够进行可循环利用。M. Lay等^[36]以漂白软木浆中的纳米纤维素和PPy作为原料,以氯化铁作为氧化剂,通过原位聚合法制备出了包覆PPy涂层的纳米纤维素,并对其导电性能进行研究。结果表明,当PPy添加量为20%时其电导率可高达 5.2×10^{-2} S/cm,且具有较高的柔韧性和良好的力学性能。该导电材料在可生物降解的柔性薄膜晶体管或柔性生物传感器中表现出良好的应用。此外,由于生物组织往往能够表现出优异的各向异性力学性能,因此Kong Weiqing等^[37]将天然木材的高拉伸强度与水凝胶的柔韧性和高含水量结合起来,开发出一种具有高度各向异性和强导电性的木材水凝胶导电高分子材料,其电导率可高达 5×10^{-4} S/cm。

2 导电高分子材料的应用

导电高分子材料不但具有高分子材料固有的灵活加工性和耐腐蚀性,也具有金属材料的导电性能^[38],因此在光电催化、储能导电、生物医学以及环境处理等领域展现出广阔的应用潜力。

2.1 在电子电器材料中的应用

电子信息技术的飞速发展为电子电器材料提出了新的

要求,功能性高分子材料作为工业产业中的重要组成部分也面临更多的机遇和挑战。导电高分子材料在不同电子传感器、储能材料以及电容器中得到越来越多的应用,极大降低了原材料的成本。Zhang Sihang等^[39]采用原位聚合法制备了具有核-壳结构的PANIs/棒状纳米纤维素复合材料,该材料与纯PANIs相比具有更为优异的成膜性能,以其制备的纳米复合膜在电解质溶液中具有良好的电化学和电致变色性能,是一种性能优良的新型电致变色材料。Peng Shuo等^[40]以PPy作为树脂基体,将其和硫化镍共同沉积在细菌纤维素表面,制备出了具有良好柔韧性和导电性的三元复合材料,可以应用于超级电容器材料。Qi Zhengjian等^[41]通过FeCl₃氧化法制备出了热稳定性良好的噻吩衍生物类导电高分子材料,这类导电高分子材料具有低的光学带隙值和较高的光致发光量子产率,可用作电子元器件中的发光材料。

2.2 在生物医学中的应用

PANIs, PPy以及聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)等高分子材料,作为新一代合成聚合物,不但具有良好的导电性能,而且制备过程简单,且生物相容性良好,因此能够作为生物敏感组织修复材料、人造肌肉、医药缓释材料等。Chen Jing等^[42]以氨基苯胺三聚体、二甲羟丙酸、聚丙交酯和六亚甲基二异氰酸酯为原料,合成了具有电活性的弹性聚氨酯-脲共聚物,用该材料制备出的薄膜不但具有良好的生物可降解性、弹性、电活性及润湿性,而且能够促进成肌细胞的增殖及分化而形成肌管,能够作为生物肌管的替代材料。D. Mawad等^[43]通过自由基聚合反应制备了PEDOT/聚丙烯酸水凝胶,该材料具有多孔三维支架结构,并表现出明显的溶胀比和优异的力学性能,且其电活性能够在生理条件下促进成肌细胞的增殖和分化,是一种制备导电生物工程结构体的新方法。Gao Cundian等^[44]以丙烯酸、木聚糖和N-异丙基丙烯酰胺作为原料,在紫外光照射下,通过交联共聚制备出导电高分子材料水凝胶,该水凝胶对温度和pH值表现出较强的敏感性,且生物相容性较好,在载药和肠道的靶向给药等方面具有一定的应用潜力。

2.3 在环境保护领域中的应用

导电高分子材料骨架上带有一定正电荷,吸附性能及再生性能优异,能够与水中的污染物发生静电作用及离子交换,从而实现对污染物的吸附。Chen Jie等^[45]选择比表面积较大、表面含有大量羟基的金属氧化物TiO₂,制备出PPy/TiO₂导电复合材料,并以其作为吸附剂对饮用水中的氟离子进行处理。结果表明,PPy/TiO₂导电高分子材料能够通过静电吸附、离子交换以及螯合作用,对氟离子具有良好的吸附性能,且可重复多次使用。该研究为导电高分子材料在污水处理中的应用奠定了理论基础。Wang Haomin等^[46]将碳纳米管通过原位生长的方法修饰在碳化的织物表面,制备出

超灵敏导电全纺织气流传感器,这种导电传感器具有较低的检出极限和快速的响应时间,能够灵活检测风速的增加和减少,提醒人们在行进中可能遇到的潜在危险。Zhang Jun 等^[47]通过海藻酸钠纳米纤维的静电纺丝、钠银离子交换和银纳米粒子的原位还原三个步骤制备了 Ag/海藻酸盐纳米纤维,这种纳米纤维在相对湿度 20%~85% 的环境中表现出良好的湿度敏感性,在不同环境下对湿度进行测量及控制领域具有较大的应用潜力。

3 结语

导电高分子材料的开发不但能够弥补传统金属材料导热性能不足、耐化学腐蚀性较差以及生产加工工艺复杂等缺点,而且能够满足目前电子设备及工业产品微小化、集成化、智能化的要求,在科技发展及人们日常生活中发挥着越来越重要的作用。目前对导电高分子材料的研究主要集中在填充型导电高分子材料的开发,并对新型填料的种类、形貌、性能、导电机理进行了系统的研究,可以预测,在今后的研究生产中,导电高分子材料导电模型建立及导电机理的深入研究将成为新型导电高分子材料开发的关键。

参考文献

- [1] Jeon I, et al. *Advanced Materials*, 2016, 28:4 678–4 683.
- [2] Poulain X, et al. *International Journal of Fracture*, 2017, 205:1–21.
- [3] Lay M, et al. *Carbohydr Polym*, 2016, 152:361–369.
- [4] Yan Haiyan, et al. *Journal of Materials Science*, 2014, 49:5 256–5 264.
- [5] Chu H C, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(20): 13 009–13 017.
- [6] Pegan J D, et al. *Nanoscale*, 2016, 8(39):17 295–17 303.
- [7] Chiang C K, et al. *The Journal of Chemical Physics*, 1978, 69(11): 5 098–5 104.
- [8] Shirakawa H, et al. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1977(16):578–580.
- [9] Dong Ruonan, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8:17 138–17 150.
- [10] Green R, et al. *Advanced Materials*, 2016, 27(46):7 620–7 637.
- [11] Feldene R T, et al. *Chemistry of Materials*, 2016, 28:3 210–3 217.
- [12] Wang Tao, et al. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(7).doi: 10.1002/adfm.201705551.
- [13] Lee H, et al. *RSC Advances*, 2016, 6:87 044–87 048.
- [14] 刘洪,等. *塑料工业*, 2019, 47(3):29–31.
Liu Hong, et al. *China Plastics Industry*, 2019, 47(3):29–31.
- [15] 卓广澜,等. *有机化学*, 2003, 23(1):54–56.
Zhuo Guanglan, et al. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2003, 23(1):54–56.
- [16] Wang Xiaoxue, et al. *Science Advances*, 2018, 4.doi:10.1126/sciadv.aat5780.
- [17] Kim T Y, et al. *Polymer International*, 2012, 61(10):1 592–1 592.
- [18] Joo Y, et al. *Science*, 2018, 359:1 391–1 395.
- [19] Chen Jingsi, et al. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(12):4 553–4 563.
- [20] Wang Huanhuan, et al. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(24):13 013–13 019.
- [21] 张凯,等. *化工新型材料*, 2002, 30(7):13–15.
Zhang Kai, et al. *New Chemical Materials*, 2002, 30(7):13–15.
- [22] Michaeli W, et al. *Polymer Engineering & Science*, 2009, 49(8):1 511–1 524.
- [23] Mallouki M, et al. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2007, 11:398–340.
- [24] 陈梓润,等. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(7):76–80, 87.
Chen Zirun, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2017, 33(7):76–80, 87.
- [25] Kugler S, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 111:196–201.
- [26] Mazrouaa A M, et al. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(2).doi:10.1016/j.jece.2019.103002.
- [27] Zhang Kai, et al. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5: 2 807–2 817.
- [28] Moghaddam A R, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 136. doi:10.1016/j.porgcoat.2019.105223.
- [29] Papadopoulou E L, et al. *ACS Omega*, 2019, 4(22):19 746–19 755.
- [30] Zhan Zhaoshun, et al. *Materials Letters*, 2020, 261.doi:10.1016/j.matlet.2019.127092.
- [31] Horta-Romaris L, et al. *Synthetic Metals*, 2018, 243:44–50.
- [32] Abdullah O G, et al. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2016, 27(4).doi:10.1007/s10854-015-4196-4.
- [33] Jiang Yue, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 94:104–112.
- [34] Radoń A, et al. *Applied Surface Science*, 2019, 474:66–77.
- [35] He Delong, et al. *Composites Science and Technology*, 2017, 147:107–115.
- [36] Lay M, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 152:361–369.
- [37] Kong Weiqing, et al. *Advanced Materials*, 2018, 30.doi:10.1002/adma.201801934.
- [38] Matos M A S, et al. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2018, 114:84–96.
- [39] Zhang Sihang, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(19):16 326–16 434.
- [40] Peng Shuo, et al. *Cellulose*, 2016, 23:2 639–2 651.
- [41] Qi Zhengjian, et al. *Polymer Bulletin*, 2011, 66:905–915.
- [42] Chen Jing, et al. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7:28 273–28 285.
- [43] Mawad D, et al. *Chem Mater*, 2016, 28:6 080–6 088.
- [44] Gao Cundian, et al. *Carbohydr Polym*, 2016, 151:189–197.
- [45] Chen Jie, et al. *Colloid Interf Sci*, 2017, 495:44–52.
- [46] Wang Haomin, et al. *Advanced Materials*, 2020, 32(11).doi:10.1002/adma.201908214.
- [47] Zhang Jun, et al. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(23):19 863–19 870.