

## 技术进展

## 导电聚合物纳米纤维的成型

黄美荣<sup>1</sup> 李新贵<sup>1</sup> 曾剑峰<sup>1</sup> 张 炜<sup>2</sup>

(1. 同济大学混凝土材料国家重点实验室, 高分子系, 上海 200092;

2. 复旦大学聚合物分子工程教育部重点实验室, 高分子科学系, 上海 200433)

**摘要:**系统论述了纳米纤维成型加工新方法和导电聚合物纳米级长丝、原纤及纳米线的成型, 提出了纳米纤维未来的潜在研究方向。指出静电纺丝法可制得导电聚合物纳米长丝, 其直径取决于纺丝工艺参数; 模板合成法可制得导电聚合物纳米原纤及其取向阵列, 其直径及长度与所用模板孔径及厚度一致; 电化学合成法可制得聚苯胺和富勒烯衍生物掺杂聚苯胺的纳米线及其电接触性良好的二维、三维非周期纳米网络。聚苯胺长丝的最小直径已控制在 100 nm 以下, 聚苯胺分别与聚氧乙烯和聚苯乙烯形成的共混纤维最小直径分别为 950 nm 和 72 nm, 聚吡咯原纤直径可达 30 nm。导电聚合物纳米纤维的电导率随直径下降而急剧上升, 展示出诱人的性能及应用前景。

**关键词:**纳米纤维; 原纤; 静电纺丝; 模板合成

**中图分类号:** TQ342.83

**文献标识码:** A

## Formation of nanofibers of conductive polymers

HUANG Mei-rong<sup>1</sup>, LI Xin-gui<sup>1</sup>, ZENG Jian-feng<sup>1</sup>, ZHANG Wei<sup>2</sup>

(1. Department of Polymer Materials Science, State Key Laboratory of Concrete Materials research, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Department of Macromolecular Science, Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract:** Both new processing technology of nanofibers and the formation of nanoscale filaments, fibrils and nano-wires of conductive polymers are systematically elaborated. The potential research direction is pointed out. It is suggested that nanoscale filaments of conductive polymers are able to be prepared by electrospinning, its diameter is dependent on the spinning technological parameters. Both the fibrils and ordered nanofibrils array of conductive polymers can be prepared by template synthesis, whose diameter and length are identical to the pore diameter and the thickness of porous template employed respectively. Single nanofibrils of both polyaniline and polyaniline doped with [60]fullerene derivatives, which can be organized in 2-dimensional or 3-dimensional non-periodic networks with good electrical contact ability, can be obtained by electrochemical synthesis. The minimal diameter of polyaniline fiber can be controlled under 100 nm. The minimal diameters of polyaniline/poly(ethylene oxide) and polyaniline/polystyrene blend fibers are 950 nm and 72 nm respectively. The diameter of polypyrrole fibrils can reach 30 nm. The conductivity of the nanofibers increases dramatically with decreasing fiber diameter, which indicates their tempting performance and potential application.

**Key words:** nanofiber; fibril; electrospinning; template synthesis

具有共轭结构的导电高分子经化学或电化学“掺杂”可使其从绝缘体转变为导体。经过 20 余年研究, 导电高分子无论在材料设计和合成、掺杂和导电机理、加工性和稳定性, 还是在应用探索等方面均取得了长足的进展<sup>[1,2]</sup>。自 1996 年 Reneker 等人<sup>[3]</sup>

将聚苯胺溶解在硫酸中进行静电纺丝制得了聚苯胺细旦纤维以来, 人们便开始了超细导电聚合物纤维的研究。现已获得了几种导电聚合物纳米纤维、原纤和纳米线。导电聚合物纳米纤维除了具有其他纳米纤维一样的高比表面积和高长径比之外, 还具有

收稿日期: 2002-09-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(20274030)和复旦大学聚合物分子工程教育部重点实验室基金

作者简介: 黄美荣, 女, 1963 年生, 硕士, 副教授, 从事功能高分子研究。

优良的导电性,使其具有更大的应用潜力和研究价值,在纳米微电子电路、分子导线、纳米线圈等方面显示出巨大的潜在性能和应用价值。笔者根据近几年来国外最新研究文献,系统论述了导电聚合物纳米纤维成型加工新方法和导电性,并提出了纳米纤

维材料潜在研究方向。

## 1 纳米导电聚合物纤维制备方法

目前,国内外已获得的各种导电纤维的制备方法见表1。

表1 现有纳米级导电聚合物纤维的成型及性能

导电聚合物	掺杂剂	成纤方法	纤维尺寸/nm			成型品形式	电导率/ $S \cdot cm^{-1}$
			平均直径	最小直径	最大直径		
聚苯胺	浓硫酸	静电纺丝	139	96	275	单根长丝、纤维毡	$10^{-1}$
	无掺杂	模板聚合	3	—	—	直径均匀的短原纤	$10^{-2}$
	富勒烯衍生物	电化学合成	长度 250 ~ 450, 厚度 10 ~ 50			树枝状纳米线	具有导电性
			长度 > 850, 厚度 30 ~ 70			二维纳米原纤网络	具有导电性
			长度 700 ~ 2000, 厚度 55 ~ 175			三维纳米原纤网络	$10 \sim 10^2$
	硫酸	模板聚合	200	长度 60000		取向纳米纤维阵列	具有导电性
$m$ (聚苯胺)/ $m$ (聚氧乙烯) = (28/72) ~ (50/50)	樟脑磺酸	溶液共混静电纺丝	1600	950	2100	单根长丝、纤维毡	$5.5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-1}$
$m$ (聚苯胺)/ $m$ (聚苯乙烯) = 20/80	樟脑磺酸	溶液共混静电纺丝	85.8	72	100	单根长丝、纤维毡	不必镀金可直接用于扫描电子显微镜观察
聚吡咯	—	模板聚合		30	数百纳米	短原纤	最高达 $10^3$ 数量级
聚苯乙烯或聚丙烯腈纳米纤维基体涂敷聚吡咯	—	静电纺丝 + 原位沉积聚合	涂层厚度 20 ~ 25			单根长丝	—
苯胺/吡咯共聚物	盐酸	模板聚合	80	长度 20000		短原纤	$12 \times 10^{-3}$
聚(3-甲基噻吩)	—	模板聚合		30	数百纳米	短原纤	最高达 $10^3$ 数量级

### 1.1 静电纺丝法

静电纺丝法或电纺丝法是聚合物溶液或熔体借助静电作用进行喷射拉伸而获得纳米级纤维的纺丝方法。该法早在 20 世纪 30 年代就已出现,但将其应用于导电聚合物的纳米纤维纺丝却是近几年的事<sup>[3]</sup>。到目前为止,已纺织出多个品种的纳米纤维,例如丙纶、腈纶、芳纶、锦纶、聚乙烯、聚氧乙烯、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚苯乙烯和聚苯胺等。该方法与传统的方法明显不同。在传统纺丝中,纤维受到拉力、流变力、重力、惯性力以及空气动力的作用。在静电纺丝中,高聚物溶液则受到电场力的驱动,其拉伸力来自于所加电场和聚合物喷流中的电荷之间的相互作用,而传统纺丝中拉伸力是由纺锤和卷筒产生的。在静电纺丝中,电场是决定纺丝成败的关键因素,只有在对聚合物溶液或熔体施加几千至上万伏的高压静电后,聚合物才可能克服表面张力形成喷射细流,同时在喷射过程中随溶剂蒸发而固化,最终形成单根纳米级长丝或类似非织造布状的纤维毡,这主要取决于接受装置。用静电纺丝法制得的

纤维比传统纺丝法纤维细得多,直径一般在几十纳米至几微米之间。

影响静电纺丝过程的因素主要有溶液性质,例如黏度、电导率、表面张力等;可控变量,例如毛细管中的流体静压、毛细管尖端的电位以及尖端和收集装置之间的距离;环境参数,包括温度、湿度、纺丝室的气流速度等<sup>[4]</sup>。

导电聚合物因具有较高的电导率而在静电纺丝中较普通聚合物易于负载静电而纺成纳米纤维。目前,利用静电纺丝技术已成功地获得了聚苯胺及其与常规高聚物共混的纳米纤维。

### 1.2 模板合成法

模板合成法是近 10 年来发展起来的合成新型纳米结构材料的简单方法。利用模板合成法可以制得具有管状结构或纤维状结构的导电聚合物、金属、碳等纳米材料。模板在合成中仅起一种模具作用,材料的形成仍然要依靠化学反应如电化学沉积、电聚合、化学聚合和化学气相沉积等来合成。用作模板的材料主要有径迹蚀刻聚合物膜和多孔三氧

化二铝膜。前者膜孔孔径大小分布较广,分布不均匀;后者孔率较高,膜孔孔径大小分布均匀。早在 1985 年, Penner 和 Martin<sup>[5]</sup> 就通过电化学方法在聚碳酸酯过滤膜的模板纳米微孔中合成了导电聚吡咯。到目前为止,利用模板合成法已制得了聚吡咯、聚(3-甲基噻吩)和聚苯胺纳米原纤及聚苯胺纳米纤维阵列等。然而,尽管模板合成法具有合成方法简单易行的特点,但它只能合成出纳米级短原纤或一端与膜相连的毛刷状结构,而不能像静电纺丝法那样获得连续的纳米纤维长丝。

### 1.3 电化学合成法

电化学合成法制备导电纳米纤维是近 1 年来出现的新方法。该法主要是利用外接有电位脉冲发生器的恒电位仪进行电聚合,关键在于所施加的脉冲电位需精密可控,聚合时根据需要选用可控振幅、可控脉冲宽度和可控重复周期的脉冲电位。一般采用 0.8~1.6 V 的脉冲电压,脉冲宽度即脉冲持续时间为 0.1~2.0 s,脉冲数通常为 1~60,后者取决于所用电极面积和所制纳米线的数量。用该法已成功合成出聚苯胺纳米线及其二维和三维纳米网络<sup>[6]</sup>。

## 2 聚苯胺类纳米纤维

### 2.1 纯聚苯胺纳米纤维

聚苯胺是优良的结构型导电聚合物,用其制备导电纤维,导电性能持久。更为令人惊奇的是,聚苯胺在室温下的空气中能经受住 25 kV 的高压静电,而在整个静电纺丝过程中不发生显著的化学或物理变化。MacDiarmid<sup>[1]</sup> 采用静电纺丝技术制备了高导电的硫酸掺杂的聚苯胺纳米纤维。将质量分数约 20% 的聚苯胺(商标为 Versicon<sup>TM</sup>)溶解在 98% 的硫酸中形成的纺丝溶液放置在毛细管中,毛细管的尖端离铜阴极的表面约 3 cm。铜阴极浸在电位差为 5 kV 的纯水中,加上电压进行纺丝,即可在水中或水表面收集到聚苯胺纤维。扫描电镜测得其平均直径为 139 nm,最大直径为 275 nm,最小直径为 96 nm。四探针法测得单根纤维的电导率为 0.1 S/cm。低电导率是因为部分纤维在水中的阴极上发生了脱掺杂。目前,静电纺丝技术应用于导电聚合物还不很成熟,进一步的研究兴趣将集中在以下几个方面:①带电流体动力学以及流体不稳定性的发展过程,以便理解和解释诸如质量传递、热量传递、聚合物黏弹性等参数;②带电溶液及纺程上各点电场的评价方法;③通过溶液性质和操作参数的选择以及纺丝设备的设计来控制纤维直径;④表征纳米纤维及其织

物性能的方法,尤其是在机械性能、分子取向、空隙率和比表面积方面;⑤提高静电纺丝生产率。

Wu 和 Bein<sup>[7]</sup> 利用含有直径仅 3 nm 的六角形孔道的铝硅酸盐基体模板制备出了导电聚苯胺纳米原纤。铝硅酸盐基体先由氢氧化三甲基十六烷基铵合成煅烧而制得。气相苯胺单体通过真空法吸附到基体模板中,形成每克含 0.5 g 苯胺的饱和基体。然后将其浸渍在二硫过氧化物氧化剂水溶液中反应 4 h。所得聚苯胺原纤直径与孔径相一致,约为 3 nm,直径均匀。从孔道中抽出的聚苯胺纳米原纤电导率约为  $10^{-2}$  S/cm,远远大于抽出前基体的电导率  $10^{-8}$  S/cm,这表明聚苯胺原纤的确是在模板孔道中生成的。

Langer 等人<sup>[6]</sup> 在 pH 值约为 1 的水溶液中使用电化学合成方法通过控制流过电极的电荷数制成了聚苯胺及富勒烯衍生物掺杂的聚苯胺导电纳米原纤,该原纤可以单根形式存在,也可组成电接触性良好的二维或三维非周期性纳米原纤网络。扫描电镜观察发现,单根原纤长 250~450 nm,厚 10~50 nm,在二维网络体系中,聚苯胺纳米呈树枝状排列,线长 850 nm 或更长,厚为 30~70 nm。适当延长电聚合反应时间可得到三维纳米网络,电导率可达 10~100 S/cm。

近年来,利用化学氧化聚合法,通过多孔阳极氧化铝(AAO)模板,可制得高度有序的聚苯胺纳米纤维阵列<sup>[8]</sup>。先将模板浸泡在 1.0 mol/L 的苯胺硫酸溶液中,缓慢滴入 0.5 mol/L 的过硫酸铵溶液,聚合 2 h 后,即得到聚苯胺/AAO 纳米复合物。生成的聚苯胺具有毛刷状结构,毛刷根部为生长在 AAO 模板表面的聚苯胺膜,高度取向有序排列的聚苯胺纳米纤维生长在 AAO 模板微孔中,纤维长约 60  $\mu$ m,直径与选用的 AAO 模板的孔径相同,约为 200 nm。

### 2.2 共混聚苯胺纳米纤维

将导电高聚物与机械力学性能优良的高聚物的混合溶液进行纺丝制成共混纳米纤维,已成为研究热点之一。目前,和导电聚合物共混的高聚物品种有聚氧乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯腈等。Norris 和 MacDiarmid 等人<sup>[9,10]</sup> 将樟脑磺酸掺杂的聚苯胺(重均相对分子质量为 120 000)与聚氧乙烯在氯仿中进行溶解共混,用静电纺丝法制备出纳米共混导电纤维。聚苯胺在聚氧乙烯基体中的质量分数为 11%~50%。纺丝溶液的配制是分步进行的。先将掺杂聚苯胺所需的准确份量的樟脑磺酸溶解在氯仿中,再在室温剧烈搅拌下缓慢加入聚苯胺,过滤后在搅拌

下加入聚氧乙烯,进而获得均一共混溶液。静电纺丝所用锥形管尖口的直径为1.2 mm,锥形管与水平方向成5°左右角度放置,目的是有利于锥形口尖端液滴的形成。将一根铜线插入到溶液中,使高聚物与正极相连。负极亦即收集装置是一块10 cm × 10 cm的铜板,铜板与锥形管尖端相距25 cm。在正负极之间加上25 kV的电压(电场强度为1 kV/cm),即可产生喷射细流。

共混比对静电纺丝的顺利进行有很大影响。如果不将聚氧乙烯加到聚苯胺的氯仿溶液中,就难以纺成纤维,因为此时溶液的黏度和表面张力不够大,不足以在锥形管尖端维持一个稳定的聚合物液滴。另一方面,加入过多的聚苯胺并不能增加溶液的黏度,因为聚苯胺在氯仿中的溶解度有限。当聚氧乙烯质量分数达到2%时,在锥形管尖端可形成稳定的液滴,即可进行静电纺丝。所得聚苯胺/聚氧乙烯共混纤维的直径从950 nm到2.1 μm不等,平均直径为1.6 μm。共混纤维的电导率也随聚苯胺含量增加而急剧增加,当聚苯胺在共混物中的质量分数达50%时,共混纤维的电导率为0.2 S/cm。

MacDiarmid等人<sup>[10]</sup>在使用聚苯乙烯的四氢呋喃溶液静电纺丝制得直径小于100 nm的聚苯乙烯纤维的基础上,将樟脑磺酸掺杂聚苯胺与聚苯乙烯混合物的氯仿溶液通过静电纺丝制得了聚苯胺/聚苯乙烯共混纳米纤维。其最小直径已达72 nm,这种纤维的导电性很高,不必使用喷金涂层处理即可用于扫描电镜观察。

### 3 聚吡咯类纳米纤维

#### 3.1 纯聚吡咯纳米原纤

聚吡咯由于难溶难熔而不能通过聚合物的静电纺丝或其他成型方法获得纤维。目前的聚吡咯纤维都是通过直接聚合成型的。Cai等人<sup>[11]</sup>以亚微米的核孔膜为模板合成了几百纳米的取向聚吡咯纳米导电原纤。这种模板包含线型的、圆柱形的孔。合成时,在膜两侧分别放置单体溶液与氧化剂溶液,它们通过膜上的孔相互渗透并反应生成聚吡咯原纤。通过对孔道完全填充聚合物的复合膜进行电阻测试后,计算得到聚吡咯纤维的电导率,发现其直径小于200 nm时,原纤电导率随着直径减小而大幅度升高,直径为30 nm的原纤电导率达到 $10^3$  S/cm,比直径为200 nm的纤维上升了1个数量级。而直径大于200 nm的原纤,电导率则基本不变。

#### 3.2 复合聚吡咯纳米纤维

利用原位沉积聚合在常见纳米级纤维表面可涂敷一层聚吡咯,制得纳米纤维。目前的研究已经涉及到沉积聚吡咯的聚苯乙烯纳米纤维和聚丙烯腈纳米纤维等。该法首先需制得单根常规聚合物纳米纤维,可在静电纺丝时将一个合适的接受基体如玻璃片、硅晶片、铜线圈等放置于阴极和阳极之间靠近阴极处,数秒钟后即可收集到纳米纤维。将这样获得的纳米纤维浸渍在吡咯溶液中,吡咯发生聚合并沉积在纤维表面<sup>[1]</sup>。用这种方法,可方便地在聚丙烯腈纳米纤维上涂上一层20~25 nm的聚吡咯<sup>[1,10]</sup>。

### 4 苯胺/吡咯共聚物纳米原纤

Li等人<sup>[12]</sup>用模板法合成了苯胺/吡咯共聚物纳米原纤。他们使用AAO中均一的直孔道(直径约为80 nm)作为模板,以化学共聚法充填苯胺和吡咯。先将AAO模板膜浸没在预冷至5℃的苯胺和吡咯的盐酸溶液中,再加入同样体积的预冷氧化剂溶液,让上述混合液在5℃下聚合2 h,聚合过程中,共聚物不断在AAO膜的膜孔中生成。采用模板合成法可以很好地控制共聚物原纤的直径和长度。热重分析表明产物是共聚物而非简单的共混物。共聚物原纤的电导率为 $12 \times 10^{-3}$  S/cm。

### 5 聚(3-甲基噻吩)纳米原纤

Cai等人<sup>[11]</sup>也用亚微米的核孔膜为模板合成了直径为几十纳米的聚(3-甲基噻吩)导电原纤。合成时模板两侧分别是3-甲基噻吩的乙腈溶液与高氯酸铁乙腈溶液。电导率研究表明,原纤直径在200 nm以下时,电导率随直径降低而迅速增高,最大可达 $1.5 \times 10^3$  S/cm左右,增加了近10倍,这一变化规律与模板法合成的聚吡咯中直径与电导率之间的反比关系相一致。与常规聚合物相比,直径为30 nm的取向聚(3-甲基噻吩)纤维电导率要高出1个数量级。在微孔的有限空间里完成聚合有利于大分子链沿着孔道轴向取向,这应该是导电高聚物纳米纤维的电导率得到显著提高的原因。

### 6 结语

导电聚合物纳米纤维研究才刚刚起步,绝大多数研究还仅仅是涉及到纺丝成型、模板合成等方面,对材料的结构与性能表征还不很成熟,应用方面的研究就更为罕见。因此,还有许多工作有待进一

(下转第22页)

- [22] Aramori I, Fukagawa M, Tsumura M, et al. Cloning and nucleotide sequencing of a novel 7  $\beta$ -(4-carboxybutanamido) cephalosporanic acid acylase gene of *Bacillus laterosporus* and its expression in *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis*[J]. J Bacteriol, 1991, 173(24):7848 ~ 7855
- [23] Ishii Y, Saito Y, Fujimura T, et al. High-level production, chemical modification and site-directed mutagenesis of a cephalosporin C acylase from *Pseudomonas* strain N176[J]. Eur J Biochem, 1995, 230(2):773 ~ 778
- [24] Kim D W, Yoon K H. Cloning and high expression of glutaryl 7- aminocephalosporanic acid acylase gene from *Pseudomonas diminuta* [J]. Biotechnol Lett, 2001, 23(13):1067 ~ 1071
- [25] Binder R, Brown J, Romancik G. Biochemical characterization of a glutaryl-7- aminocephalosporanic acid acylase from *Pseudomonas* strain BI072[J]. Appl Environ Microb, 1994, 60(6):1805 ~ 1809
- [26] Vicenzi J T, Hansen C T. Enzymatic oxidation of cephalosporin C using whole cells of the yeast *Trigonopsis variabilis* within a "cross-flow" filter-reactor[J]. Enzyme Microbial Technol, 1993, 15(4):281 ~ 285
- [27] Alfani F, Cutarella N, Gallifuol A, et al. Preliminary investigation for the continuous enzymatic production of 7- aminocephalosporanic acid [J]. Ann N Y Acad Sci, 1995, 750:491 ~ 495
- [28] Golini P, Bianchi D, Battistel E, et al. Immobilization of D- amino acid oxidase from different yeasts: characterization and application in the deamination of cephalosporin C[J]. Enzyme Microbial Technol, 1995, 17(4):324 ~ 329
- [29] Conlon H D, Baqai J, Baker K, et al. Two-step immobilized enzyme conversion of cephalosporin C to 7- aminocephalosporanic acid[J]. Biotech Bioeng, 1996, 46(6):510 ~ 513
- [30] Ju S S, Lin I. L., Chien H R, et al. Substitution of the critical methionine residues in *Trigonopsis variabilis* D- amino acid oxidase with leucine enhances its resistance to hydrogen peroxide [J]. FEMS Microbiol Lett, 2000, 186(2):215 ~ 219
- [31] Monti D, Carrea G, Riva S, et al. Characterization of an industrial biocatalyst: immobilized glutaryl-7- ACA acylase[J]. Biotech Bioeng, 2000, 70(2):239 ~ 244
- [32] Nikolov A, Danielsson B. Enzymatic transformation of cephalosporin C to 7- aminocephalosporanic acid (II): single-step procedure using a co-immobilized enzyme system[J]. Enzyme Microb Technol, 1994, 16(12):1037 ~ 1041
- [33] Bianchi D, Bortolo R, Golini P, et al. Enzymatic transformation of cephalosporin C to 7- ACA by simultaneous action of immobilized D- amino acid oxidase and glutaryl-7- ACA acylase [J]. Appl Biochem Biotech, 1998, 73(2/3):257 ~ 268
- [34] 姜先荣, 杨杰, 任克勤. 用固定化大肠埃希氏基因工程菌株转化戊二酰基-7-氨基头孢烷酸为 7-氨基头孢烷酸的研究[J]. 中国抗生素杂志, 1999, 24(4):273 ~ 276
- [35] Alfani F, Cantarella M, Cutarella N, et al. Enzymatic conversion of cephalosporin C into glutaryl 7- aminocephalosporanic acid: a study in different reactor configurations[J]. Biotechnol Lett, 1997, 19(2):175 ~ 178 ■

(上接第 13 页)

步拓宽和深入, 现有的纺丝工艺参数、合成工艺条件等还有待进一步优化。然而, 从已有的研究中, 我们已经看到了导电聚合物纳米化和功能化的希望曙光。有理由相信, 伴随着纳米技术研究手段的日益成熟以及导电聚合物成型加工技术的完善, 导电聚合物纳米纤维可望在微型光电子器件、分子级电路、电磁屏蔽、隐身技术等领域获得广泛的应用, 取得巨大的社会效益和经济效益。

### 参考文献

- [1] MacDiarmid A G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers [J]. Synth Met, 2002, 125:11 ~ 22
- [2] Li Xingui, Huang Meirong, Duan Wei, et al. Novel multifunctional polymers from aromatic diamines by oxidative polymerizations[J]. Chemical Reviews, 2002, 102(9):2925 ~ 3030
- [3] Reneker D H, Chun I. Nanometre diameter fibers of polymer, produced by electrospinning[J]. Nanotechnology, 1996, 7:216 ~ 223
- [4] Doshi J, Reneker D H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers[J]. Journal of Electrostatics, 1995, 35:151 ~ 160
- [5] Penner R M, Martin C R. Controlling the morphology of electronically conductive polymers[J]. J Electrochem Soc, 1986, 133(10):2206 ~ 2207
- [6] Langer J J, Franski G, Joachimiak R. Polyaniline nano-wires and nano-networks[J]. Synth Met, 2001, 121:1281 ~ 1282
- [7] Wu Chun-Guey, Bein Thomas. Conducting polyaniline filaments in a mesoporous channel host[J]. Science, 1994, 264:1757 ~ 1759
- [8] 王臻, 力虎林. 模板法制备高度有序的聚苯胺纳米纤维阵列[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(4):721 ~ 723
- [9] Norris I D, Shaker M M, Ko F K, et al. Electrostatic fabrication of ultra-fine conducting fibers: polyaniline/polyethylene oxide blends[J]. Synth Met, 2000, 114:109 ~ 114
- [10] MacDiarmid A G, Jones W E Jr, Norris I D, et al. Electrostatically-generated nanofibers of electronic polymers[J]. Synth Met, 2001, 119:27 ~ 30
- [11] Cai Zhihua, Martin C R. Electronically conductive polymer fibers with mesoscopic diameters show enhanced electronic conductivities[J]. J Am Chem Soc, 1989, 111:4138 ~ 4139
- [12] Li Xiaohong, Zhang Xiaogang, Li Hulin. Preparation and characterization of pyrrole/aniline copolymer nanofibrils using the template-synthesis method[J]. J Appl Polym Sci, 2001, 81:3002 ~ 3007 ■