

侧链末端为磺酸基团的磺化聚砜 阳离子交换膜性能研究

乔宗文

(陕西国防工业职业技术学院化工学院协同创新中心, 西安 710300)

摘 要 参照前期的研究方法,采用两步一锅法,首先在聚砜(PS)主链上引入活性基团—NCO,紧接着与对羟基苯磺酸钠(HBS)反应制备一种侧链末端为磺酸基团的磺化聚砜(PS-BS),采用流延成膜法制备相应的聚砜阳离子交换膜(PSCEM)。研究温度与 PSCEMs 吸水率、尺寸稳定性和质子传导率性能之间的关系,由于亲水磺酸基团远离在聚砜主链,能够形成亲水微区远离疏水主链的微相分离结构,使 PSCEM 在高的吸水率条件下保持较好的尺寸稳定性。在反应时间为 15h 条件下,制得的 PSCEM 在 25℃ 和 85℃ 的吸水率为 45.1% 和 52.1%,吸水溶胀率仅为 25.1% 和 55.6%,质子传导率分别为 0.077S/cm 和 0.147S/cm,具有较好的性能。

关键词 聚砜,微相分离,尺寸稳定性,侧链末端

Study on sulfonated PSCEM with sulfoacid on side chain end

Qiao Zongwen

(Collaborative Innovation Center of Department of Chemical Engineering, Shaanxi Institute of Technology, Xi'an 710300)

Abstract Isocyanate group was bonded on backbone of polysulfone (PS) by two steps—"one pot" method according to our previous study method. PS-BS was obtained with 4-hydroxybenzenesulfonic acid sodium as reagent. The PSCEMs were prepared by solution casting method. The relationship between temperature and water absorption, swelling ratio and proton conductivity were explored. Due to the hydrophilic sulfonic acid group was far away from hydrophobic polysulfone main chain, the PSCEM can form micro-phase separation. It led to the PSCEM keep excellent size stability at high water absorption. It showed excellent size stability that the swelling ratio of PSCEM were only 25.1% at 25℃ and 55.6% at 85℃ when the water absorption were 45.1% and 52.1% at the same temperature. And the proton conductivity were up to 0.077S/cm and 0.147S/cm respectively.

Key words polysulfone, micro-phase separation, dimensional stability, side chain end

质子交换膜燃料电池(PEMFC)是一种绿色的能源,它具有启动快、能量转化效率高和零污染排放等优点,PEMFCs 已在航天领域、汽车领域和充电电池领域得到了广泛的应用^[1]。在过去几十年,PEMFC 吸引了世界科学家的广泛关注,质子交换膜(PEM)作为它的核心部件之一,一方面为质子从阳极到阴极的传递提供一个通道,其次,作为阴阳极之间的隔膜,防止燃料气和气体氧化剂的混合^[2]。美国杜邦公司生产的 Nafion 系列膜由于其优越的性能,垄断了质子交换膜市场许多年,但是由于其合成路线复杂、价格昂贵和高温性能下降严重等缺点,

阻碍了其进一步的使用,亟待新的膜材来代替它^[3-4]。

磺化芳香聚合物膜材由于其良好的热力学性能、耐酸碱腐蚀性和良好的加工性能,已在部分领域能够替代 Nafion 系列膜。磺化芳香聚合物质子交换膜,根据磺酸基团的位置分为主链型和侧链型。主链型磺化芳香聚合物 PEM 是将亲水磺酸基团直接键合在聚合物主链,由于亲水基团距离主链比较近,吸收的水分对主链影响比较大,在磺化度高条件下,PEM 甚至发生溶解,严重影响膜的使用寿命^[5-6]。而侧链型磺化芳香聚合物 PEM 是设法将磺酸基团远离疏水主链,吸收的水分对主链的影响

基金项目:陕西省自然科学基金研究计划项目(2019JQ-927);陕西国防学院科学研究计划项目(Gfy18-04);2018 年西安市科协青年人才托举计划项目(201809)

作者简介:乔宗文(1987-),男,博士,讲师,主要从事功能高分子的合成与性能研究。

比较小,使得 PEM 在高的磺化度下仍能保持较高的尺寸稳定性,克服了主链型 PEM 存在的不足,具有较高的使用价值。Kobayashi 等^[7]研究了相同条件下主链型和侧链型磺化芳香聚合物质子交换膜的性能,由于侧链型 PEM 的微相分离结构更明显,使得它具有更好的质子传导率,这是第一次通过实验证明侧链型 PEM 比主链型 PEM 具有更好的综合性能。Zhang 等^[8]同时制备了主链型聚苯醚酮和侧链型聚苯醚酮 PEM,由于侧链型质子交换膜的相分离结构更好,使得该质子交换膜在高磺化度下表现出更好的尺寸稳定性。

本课题组^[9]采用两步一锅法,以聚砜(PS)为基础,通过烷基化反应引入—NCO,紧接着与对羟基苯磺酸钠(HBS)反应,成功制备了侧链末端为磺酸基团的侧链型磺化聚砜(PS-BS),本研究采用流延成膜法制备相应的聚砜阳离子交换膜(PSCEM),研究温度对 PSCEM 的吸水率、尺寸稳定性和质子传导率等性能的影响规律,得出有价值的研究结果,希望本研究对设计侧链型 PSCEM 膜材具有参考价值。

1 实验部分

1.1 材料

聚砜(PS, $\bar{M}_r = 6.7 \times 10^4$, 工业级),上海塑料工业联合公司曙光化工厂;氯乙基异氰酸酯(CEC, 试剂级),新沂市汇力精细化工有限公司;对羟基苯磺酸钠(HBS, 试剂级),湖北巨胜科技有限公司;无水四氯化锡(SnCl_4 , 分析纯),天津市元立化工有限公司; N,N -二甲基乙酰胺(DMAC, 分析纯),天津市博迪化工股份有限公司。所有溶剂使用前均用无水硫酸镁干燥处理。

1.2 仪器

高速离心机(TGL20M-2 型),湖南凯达科学仪器有限公司;真空干燥箱(TZG-6020 型),陕西天美科学仪器有限公司;恒温油水浴锅(DF101s 型),河南省予华仪器有限公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, 1700 型),美国 Perkin-Elmer 公司;核磁共振仪(^1H -NMR, DRX300 型),瑞士布鲁克公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-260 型),上海尤尼柯公司;电化学工作站(CHH660 型),上海辰华仪器有限公司。

1.3 样品的制备

采用两步一锅法制备 PS-BS。首先,以 CEC 为试剂,在 PS 主链上引入活性基团—NCO,然后以 HBS 为试剂,与—NCO 通过大分子反应制备具有

相分离结构的 PS-BS^[9]。

(1)在配备有搅拌和回流冷凝装置的四口烧瓶中,加入 0.66g PS 和 50mL 的 DMAC,搅拌使其完全溶解,逐次加入 CEC 1.3mL 和催化剂 SnCl_4 ,将混合液采用恒温油水浴锅(DF101s 型,河南省予华仪器有限公司)60℃反应 24h 后结束反应。

(2)在反应后的混合液中加入 HBS 5.00g 和催化剂二月桂酸二丁基锡 0.04g,将混合液采用恒温油水浴锅(DF101s 型,河南省予华仪器有限公司)加热至 100℃,在 100℃条件下反应 10h 后,结束反应,加入 200mL 无水乙醇作为沉淀剂,通过静置,采用高速离心机(TGL20M-2 型,湖南凯达科学仪器有限公司)离心分离,洗涤,采用真空干燥箱(TZG-6020 型,陕西天美科学仪器有限公司)干燥,得到目标产物 PS-BS,分离出的上清液有待进一步分析。采用固定(2)反应工艺,通过控制(1)的反应时间(分别为 5、10、15、20、24h),制备一系列磺酸基团含量的 PS-BS,根据磺酸基团含量不同,分别记为 PS-BS-1、PS-BS-2、PS-BS-3、PS-BS-4、PS-BS-5,以三氯甲烷为溶剂,采用流延成膜法制得 PSCEM,分别记为 PSCEM-1、PSCEM-2、PSCEM-3、PSCEM-4、PSCEM-5。

1.4 样品的测试

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, 1700 型,美国 Perkin-Elmer 公司)对样品的化学结构进行测试。采用核磁共振仪(^1H -NMR, DRX300 型,瑞士布鲁克公司)对样品的化学结构进行测试,以 CDCl_3 为溶剂。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-260 型,上海尤尼柯公司)测定上清液中磺酸基团的含量,结合 HBS 的加入量进而计算出 PS-BS 的磺酸根基团键合量(BA, mmol/g, 每摩尔磺化聚砜所含磺酸基团的物质质量)。也可以通过 ^1H -NMR 谱图的数据,通过式(1)计算每摩尔纯 PS 所含磺酸基团的物质质量(DC)^[10-11]。

$$DC = (6A_2 \div A_1) \div 442 \quad (1)$$

式中,DC 为每 g 纯 PS 所含磺酸基团的物质质量,mmol/g; A_1 为 PS 主链上甲基的质子峰积分面积; A_2 为氨基甲酸酯中质子的峰积分面积; M 为 PS 的一个链节的摩尔质量,mg/mol。

样品的吸水率计算。将制备好的 PSCEM 样品置于蒸馏水中浸泡一段时间,取出后用吸水纸吸干表面水分,迅速称重,记为 W_1 ,紧接着将膜采用真空干燥箱(TZG-6020 型,陕西天美科学仪器有限公司)烘干,记下质量为 W_2 ,PSCEM 的吸水率计算见

式(2)。

$$\text{吸水率} = [(W_1 - W_2) \div W_2] \times 100\% \quad (2)$$

式中, W_1 为蒸馏水中浸泡后样品的质量, g; W_2 为烘干后样品的质量, g。

样品的吸水溶胀率计算。制备边长为 L_1 的 PSCEM 样品, 在水中浸泡约 24h, 取出后用吸水纸将表面水分吸干, 测量 PSCEM 的边长, 记为 L_2 , PSCEM 的吸水溶胀率计算见式(3)。

$$\text{吸水溶胀率} = [(L_2 - L_1) \div L_1] \times 100\% \quad (3)$$

式中, 吸水溶胀率, %; L_1 为样品原来的边长, mm; L_2 为样品在水中浸泡约 24h 后的边长, mm。

样品的质子传导率计算。采用交流阻抗谱法测定 PSCEM 的质子传导率, 首先制备表面积为 A 的 PSCEM, 膜的厚度记为 L , 然后采用电化学工作站 (CHH660 型, 上海辰华公司) 测定 PSCEM 的膜电阻 R , PSCEM 的质子传导率计算见式(4)。

$$PC = (L \div R) \times A \quad (4)$$

式中, PC 为电导率, S/cm; L 为膜的厚度, mm; R 为 PSCEM 的电阻, Ω ; A 为 PSCEM 的表面积, cm^2 。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

PS 和 PS-BS 的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出, PS 在 1080cm^{-1} 、 1325cm^{-1} 和 1295cm^{-1} 是 $-\text{SO}_2-$ 的特征吸收峰, 1245cm^{-1} 与 1015cm^{-1} 是芳香醚的特征吸收峰, 苯环的特征吸收峰在 1585cm^{-1} 与 1490cm^{-1} 处; PS-BS 的谱图新出现了 4 个吸收峰: 在 1706cm^{-1} 是羰基的伸缩振动吸收峰, 3303cm^{-1} 和 1505cm^{-1} 是 N—H 键的特征吸收峰, 磺酸基团的吸收峰在 1032cm^{-1} 处, 从上述的谱图变化说明, 成功制得 PS-BS。

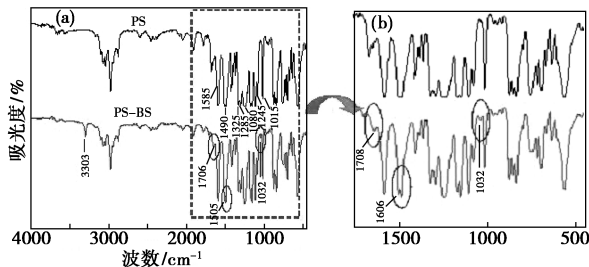


图1 PS 和 PS-BS(a)的 FT-IR 谱图
[(b)为(a)图中的部分放大图]

2.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析

PS-BS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图见图 2。从图可以看出, 除了出现 PS 的所有特征峰以外, $\delta=2.857(\text{i})$ 和

$\delta=2.931(\text{k})$ 分别是侧链亚甲基质子的化学位移; $\delta=8.013(\text{l})$ 是侧链氨基甲酸酯上 N—H 的质子的化学位移, $\delta=7.800(\text{n})$ 和 $7.851(\text{m})$ 分别是苯磺酸基团上苯环上质子的化学位移, $^1\text{H-NMR}$ 谱图的变化进一步说明, 本研究成功制得 PS-BS。

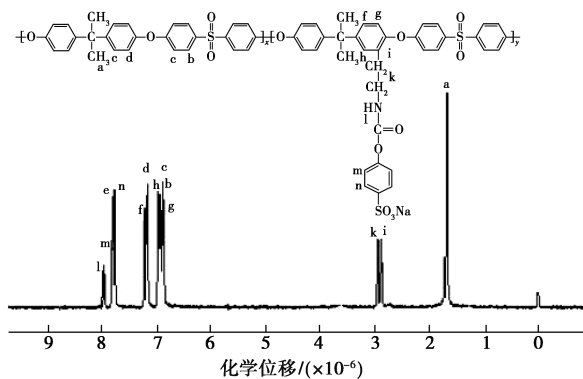


图2 PS-BS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

2.3 PSCEM 基本性能

PSCEM 的基本性能见表 1。从表 1 可知, 随着磺酸基团键合量的增加, PSCEM 的离子交换容量和吸水率增加, 这主要是因为磺酸基团含量增加, PSCEM 上面可交换位点数目增加, 可以交换更多的氢离子, 同时磺酸基团可以结合更多的水分子形成水合离子簇, 从而导致离子交换容量和吸水率增加, 在反应时间为 15h 条件下, 制得的 PSCEM-5 的离子交换容量和吸水率分别达到 1.48mmol/g 、 0.451% 。

表1 一系列 PSCEM 的基本性能

聚合物	反应时间/ h	键合量/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	离子交换容量/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	吸水率/ %
PSCEM-1	5	0.69	0.71	0.188
PSCEM-2	10	1.21	1.19	0.372
PSCEM-3	15	1.49	1.48	0.451
PSCEM-4	20	1.58	1.52	0.474
PSCEM-5	24	1.67	1.68	0.487

2.4 反应温度对 PSCEM 性能的影响

2.4.1 反应温度对吸水率的影响

PSCEM 只有在水中才能进行质子的传递, PS-CEM 吸收一定的水分, 磺酸基团与水分子结合形成水合离子簇, 水合离子簇进行质子的传递, 因此吸水率决定着 PSCEM 性能的好坏。反应温度对 PS-CEM 吸水率的影响见图 3。从图可以看出, 随着反应温度提高, 磺酸基团键合量的增加, 3 种 PSCEM 的吸水率呈增加态势, 这主要是因为磺酸基团增加,

可以结合更多的水分子形成水合离子簇,这可能是由于温度升高,水分子和磺酸基团的运动能力增强,更容易相互结合形成水合离子簇,导致吸水率增加,3 种 PSCEM 的吸水率在 25℃ 和 85℃ 的吸水率均高于商业化的 Nafion115 膜(25℃ 和 85℃ 的吸水率分别为 28.6% 和 42.7%)^[10],其中 PSCEM-3 在 25℃ 和 85℃ 的吸水率分别达到 45.1% 和 52.1%。具有较好的吸水性能。

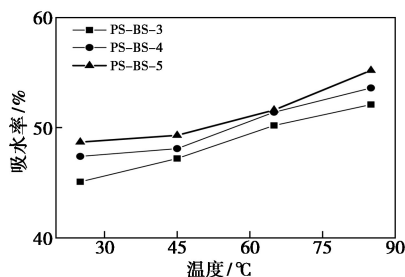


图 3 反应温度对 PSCEM 吸水率的影响

2.4.2 反应温度对尺寸稳定性的影响

尺寸稳定性是 PSCEM 的重要性能指标之一,决定着燃料电池的使用寿命。本研究尺寸稳定性通过 PSCEM 的吸水溶胀率来进行衡量,吸水溶胀率越小,PSCEM 的尺寸稳定性越大。反应温度对 PSCEM 吸水溶胀率的影响见图 4。从图可以看出,3 种 PSCEM 的吸水溶胀率变化与吸水率变化相一致,这是由于吸水率增加导致的,在 25℃ 条件下,PSCEM-3、PSCEM-4、PSCEM-5 的吸水率分别为 45.1%、47.4% 和 48.7%,但是相应的吸水溶胀率分别仅为 25.1%、28.1% 和 28.6%,表现出较好的尺寸稳定性,PSCEM-3 在 25℃ 的吸水溶胀率甚至与 Nafion115(24.5%)的吸水溶胀率相近^[10],此数值也远低于一些主链型磺化芳香聚合物质子交换膜的吸水溶胀率^[12-13],表现出优越的尺寸稳定性,这可能与它们的分子结构有关,由于亲水磺酸基团远离疏水主链,能够使得 PSCEM 形成亲水微区远离疏水微区的微相分离结构,吸收的水分能够限制在亲水区域,使得 PSCEM 在高吸水率下仍能保持较好的尺寸稳定性。

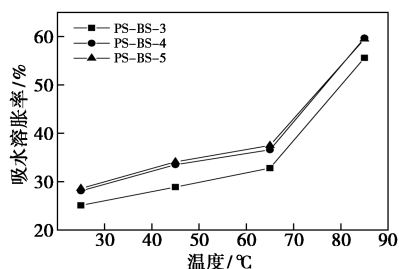


图 4 反应温度对 PSCEM 吸水溶胀率的影响

2.4.3 反应温度对质子传导率的影响

质子传导率是 PSCEM 最重要的性能指标,它直接反映了膜传导质子能力的大小。反应温度对 PSCEM 质子传导率的影响见图 5。从图可以看出,3 种 PSCEM 的质子传导率随着温度的升高而呈增大态势,这可能是因为温度升高,磺酸基团和水分子的运动增强,容易相互结合形成水合离子簇,同时水分子的扩散能力也增加,氢质子的传导主要是由水分子扩散和水合离子簇的运输决定的,随着磺酸基团含量增加,导致磺酸基团结合水分子形成更多的水合离子簇,运输质子的速率增加,从而导致质子传导率增大,3 种 PSCEM 的质子传导率都高于 0.01S/cm(燃料电池中对膜的质子传导率的最低要求)^[14-15],能够符合燃料电池的实际应用,在 25℃ 和 85℃ 反应温度条件下,PSCEM-3 的质子传导率分别为 0.058S/cm 和 0.117S/cm,质子传导率最大的 PSCEM-5 在 25℃ 和 85℃ 的质子传导率分别为 0.077S/cm 和 0.147S/cm,与 Nafion115(25℃ 和 85℃ 的质子传导率分别为 0.09S/cm 和 0.157S/cm)的质子传导率相接近^[10],表现出较好的传导质子的性能。

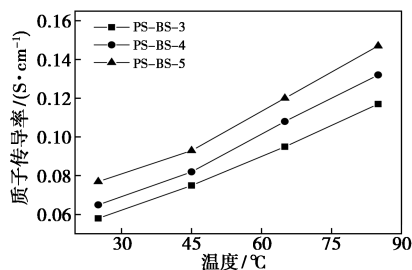


图 5 反应温度对 PSCEM 质子传导率的影响

3 结论

采用两步一锅法成功制备一种侧链型磺化聚砜 PS-BS,采用流延成膜法制得质子交换膜 PSCEM,与主链型相比,由于具有明显亲水基团远离疏水主链的微相分离结构,使得该质子交换膜在高吸水率条件下能保持较高的尺寸稳定性,同时随着温度的升高,侧链末端磺酸基团的运动能力增强,更容易结合水分子,导致 PSCEM 的吸水率、吸水溶胀率和质子传导率增加,在反应时间为 15h 条件下,制得的 PSCEM 在 25℃ 和 85℃ 的吸水率为 45.1% 和 52.1%,吸水溶胀率仅为 25.1% 和 55.6%,接近于商业化的 Nafion115 膜的吸水溶胀率,表现出良好的尺寸稳定性,质子传导率分别为 0.077S/cm 和 0.147S/cm,能够满足燃料电池的实际应用。

参考文献

- [1] 吴雪梅,贺高红,顾爽,等.经胺交联的磺化聚芳醚砜酮荷电膜的制备及微观结构[J].功能材料,2006,37(8):1341-1344.
- [2] Feng S G, Shang Y M, Xie X F, et al. Synthesis and characterization of crosslinked sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes for DMFC applications[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 335: 13-20.
- [3] 宫飞祥,齐永红,薛群翔.含氟磺化双三蝶烯型聚芳醚砜质子交换膜的制备及性能[J].高等学校化学学报,2014,35(2):433-439.
- [4] Mishra A K, Bose S, Kuila T, et al. Silicate-based polymer-nanocomposite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells [J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37: 842-869.
- [5] 荣倩,顾爽,贺高红,等.SPEEK/P4VP 酸碱复合质子交换膜的制备与性能[J].高分子材料科学与工程,2009,25(8):126-129.
- [6] Lafitte B, Jannasch P. Proton-conducting aromatic polymers carrying hypersulfonated side chains for fuel cell applications [J]. Advanced Functional Materials, 2007, 17(15): 2823-2834.
- [7] Kobayashi T, Rilukawa M, Sanui K, et al. Proton conducting polymers derived from poly(ether-etherketone) and poly(4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylene) [J]. Solid State Ionic, 1998, 106: 219-225.
- [8] Zhang Y, Wan Y, Zhao C J, et al. Novel side-chain-type sulfonated poly(arylene ether ketone) with pendant sulfoalkyl groups for direct methanol fuel cells [J]. Polymer, 2009, 50: 4471-4478.
- [9] 乔宗文,高保娇,陈涛.侧链末端为磺酸根基团的磺化改性聚砜的制备及其阳离子交换膜的基本性能[J].功能高分子学报,2014,27(4):399-407.
- [10] Zhu Y Q, Manthiram A. Synthesis and characterization of polysulfone-containing sulfonated side chains for direct methanol fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196: 7481-7487.
- [11] Pang J H, Zhang H B, Li X F, et al. Poly(arylene ether)s with pendant sulfoalkoxy groups prepared by direct copolymerization method for proton exchange membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 184: 1-8.
- [12] Chen S L, Bocarsly A B, Benziger J. Nafion-layered sulfonated polysulfone fuel cell membranes [J]. Journal of Power Sources, 2005, 152: 27-33.
- [13] Gao Y, Robertson G P, Guiver M D, et al. Proton exchange membranes based on sulfonated poly(phthalazinone ether ketone)s/aminated polymer blends B [J]. Solid State Ionics, 2005, 176: 409-415.
- [14] Ekström H, Lafitte B, Ikonen J, et al. Evaluation of a sulfo-phenylated polysulfone membrane in a fuel cell at 60 to 110°C [J]. Solid State Ionics, 2007, 178: 959-966.
- [15] Wang G G, Weng Y M, Chu D, et al. Developing a polysulfone-based alkaline anion exchange membrane for improved ionic conductivity [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 332: 63-68.
- 收稿日期:2018-04-18
修稿日期:2019-06-10
- ~~~~~
- (上接第 108 页)
- [7] Peng P, Huang H, Hu A, et al. Functionalization of silver nanowire surfaces with copper oxide for surface-enhanced Raman spectroscopic bio-sensing [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(31): 15495-15499.
- [8] Mao Y, Wang C, Yang H. Rapid and uniform synthesis of silver nanowires via rice-shaped silver nucleant [J]. Materials Letters, 2015, 142: 102-105.
- [9] Hu M, Gao J, Dong Y, et al. Flexible transparent PES/silver nanowires/PET sandwich-structured film for high-efficiency electromagnetic interference shielding [J]. Langmuir, 2012, 28(18): 7101-7106.
- [10] Sun Y, Yin Y, Mayers B T, et al. Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO₃ with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinyl pyrrolidone) [J]. Chemistry of Materials, 2002, 14(11): 4736-4745.
- [11] Liang J, Wang Y, Huang Y, et al. Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites [J]. Carbon, 2009, 47(3): 922-925.
- [12] Saini P, Choudhary V. Enhanced electromagnetic interference shielding effectiveness of polyaniline functionalized carbon nanotubes filled polystyrene composites [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2013, 15(1): 14-15.
- [13] Arjmand M, Mahmoodi M, Gelves G A, et al. Electrical and electromagnetic interference shielding properties of flow-induced oriented carbon nanotubes in polycarbonate [J]. Carbon, 2011, 49(11): 3430-3440.
- [14] Gupta A, Choudhary V. Electromagnetic interference shielding behavior of poly(trimethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube composites [J]. Composites Science and Technology, 2011, 71(13): 1563-1568.
- [15] Mahmoodi M, Arjmand M, Sundararaj U, et al. The electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of injection molded multi-walled carbon nanotube/polystyrene composites [J]. Carbon, 2012, 50(4): 1455-1464.
- [16] Yan D X, Ren P G, Pang H, et al. Efficient electromagnetic interference shielding of lightweight graphene/polystyrene composite [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(36): 18772-18774.
- [17] Gupta T K, Singh B P, Mathur R B, et al. Multi-walled carbon nanotube-graphene-polyaniline multiphase nanocomposite with superior electromagnetic shielding effectiveness [J]. Nanoscale, 2014, 6(2): 842-851.
- [18] Yuan B, Yu L, Sheng L, et al. Comparison of electromagnetic interference shielding properties between single-wall carbon nanotube and graphene sheet/polyaniline composites [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2012, 45(23): 235108.
- [19] Huang C Y, Wu J Y, Tsao K Y, et al. The manufacture and investigation of multi-walled carbon nanotube/polypyrrole/EVA nano-polymeric composites for electromagnetic interference shielding [J]. Thin Solid Films, 2011, 519(15): 4765-4773.
- 收稿日期:2018-04-03
修稿日期:2019-05-28