

导电高分子材料浸润性的研究进展

赵崇军^{*}, 李星玮, 张 华

(华东理工大学材料科学与工程学院, 超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海 200237)

摘要: 综述了具有不同浸润性的导电高分子材料在制备和性质研究方面的工作进展。根据功能化阶段的不同, 从聚合过程、氧化还原过程、后处理过程以及氟化处理过程等四个方面对导电高分子材料浸润性功能化的研究方法进行了比较详尽的综述。在此基础上, 简单对比了国内、外的发展情况, 并展望了该研究方向的研究前景。

关键词: 导电高分子; 浸润性; 表面粗糙度; 掺杂/脱掺杂

引言

导电高分子是一类导电性介于半导体和金属之间, 性能甚至可与金属相媲美的聚合物, 素有“合成金属”(Synthetic Metals)之美称。它具有独特的电子、电化学和光学性质, 因此在光电子器件、信息存贮、能源、传感器、军事隐身技术等方面具有重要的应用。

由于在防腐^[1]、导电性织物^[2]和防静电涂层^[3]、及生物方面^[4,5]的潜在应用, 导电高分子的表面浸润性引起了广泛的研究兴趣。与其它具有浸润性的材料相比, 导电高分子不但可以提供不同浸润性的基体表面, 而且这些表面可以兼具导电性和电化学活性, 一些导电高分子的亲疏性可以随(化学或电化学)掺杂/脱掺杂状态的变化呈现出开关特性^[3,5~7], 这些特点使得导电高分子材料可用于满足一些有特殊要求的用途。

到目前为止, 导电高分子浸润性研究工作开展得比较广泛, 例如, 研究体系不但有水溶液体系, 而且包括有机溶液体系; 单体包括吡咯、噻吩、苯胺及其衍生物等不同种类; 掺杂剂不仅包含氯离子、高氯酸根离子等简单离子, 也包含一些复杂的含氟阴离子, 例如全氟辛基磺酸离子等; 得到的材料的浸润性也有明显的不同; 导电高分子聚合的方法既有电化学方法, 也有化学方法。

尽管导电高分子浸润性的研究工作开展得如此广泛, 然而尚未见到这方面的综述。为了更全面、详细地了解导电高分子在浸润性方面的研究进展, 作者系统综述了已有的工作, 期望能为进一步的研究提供文献参考。根据导电高分子实现浸润性功能化的阶段的不同, 本文从聚合过程、氧化还原过程、后处理过程和氟化处理过程等四个方面来分析。

1 导电高分子浸润性的功能化

1.1 聚合过程实现功能化

广义上来讲, 浸润性的功能化都是在聚合过程中实现的。此处所讨论的聚合过程中实现功能化是相对狭义的, 针对在合成后(as synthesized)即具有的浸润性而言。由于刚合成的导电高分子往往呈现氧化态, 因此, 这里讨论的主要是在掺杂状态下的浸润性。

1.1.1 掺杂剂的作用 掺杂剂对于导电高分子的导电性、电化学活性具有重要的影响, 而这种影响对于导电高分子浸润性同样有效, 例如一些含氟离子掺杂的导电高分子材料呈现出疏水性; 而氯离子, 高氯

基金项目: 国家自然科学基金项目(20504026);

作者简介: 赵崇军(1971-), 男, 现从事导电高分子材料和光、电功能纳米材料方面的研究;

^{*} 通讯联系人: E-mail: chongjunzhao@ecust.edu.cn.

酸根离子掺杂的则往往对应亲水性。

Xu 等报道了全氟辛基磺酸根离子作为掺杂剂使聚吡咯薄膜呈现疏水性和超疏水性的结果^[7]。

Torres 等证实了高氯酸根离子作为掺杂剂时,聚噻吩和聚(3-甲氧基噻吩)呈现亲水性^[8],不过, Sakmeche 等在使用相同的阴离子作为掺杂剂时却得到了疏水性的聚吡咯膜,这可能要归因于单体上支链的存在^[9]。Azioune 等制备了三种不同离子掺杂的聚吡咯膜:PPyTS、PPyDs 和 PPyCl,他们在研究人的血清蛋白在这三种膜上吸附时,发现不同离子的掺杂对聚吡咯材料的浸润性具有明显的影响,虽然三种聚吡咯材料均呈现亲水性,但是强度不同,按照 PPyTS > PPyDs > PPyCl 的顺序变化^[4]。Wong 等采用 0.1M 对甲苯磺酸四乙基铵作为支持电解质,利用电化学方法在含 0.5 % (vol/vol) 水的乙腈中合成了透明的聚吡咯膜,并将其用于生物体系,发现该膜处于氧化态时,大动脉的内皮细胞可在膜上铺展开^[5,10]。

利用电纺的聚丙烯腈纳米纤维作为模板,采用原位化学聚合的方法, Jiang 等在苯胺的盐酸溶液中制备了具有良好超亲水性的聚苯胺/聚丙烯腈的共轴纳米结构。在利用氨水进行脱掺杂,全氟辛基磺酸根离子再掺杂后,他们得到了超疏水性的材料,而且随着有机磺酸掺杂剂种类的不同,可以调节纤维表面的疏水性^[9]。Mecerreyes 等考察了分别以 LiClO_4 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2)_x\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ ($x=1-9$) 作为掺杂剂或共掺时,化学合成的聚吡咯材料的浸润性。结果表明含氟离子的掺杂降低了聚吡咯材料的表面能,提高了其疏水性^[3]。Krebs 等研究了沉积在多晶 Pt 上的聚苯(poly-*p*-phenylene)的浸润性,发现其显著地依赖于聚合过程中支持电解质,也就是掺杂剂的选择:当 Et_4NBF_4 作为支持电解质得到的膜的疏水性与特氟龙一样,而 Et_4NClO_4 掺杂的膜具有好的亲水性^[11]。

1.1.2 表面孔隙结构和粗糙度的影响 提高表面的粗糙度或孔隙结构的作用在于两方面:一方面,可以增强亲水性材料的亲水性,或疏水性材料的疏水性;另一方面,可以实现亲水性材料的疏水性功能。很显然,这两种粗糙表面引起的增强作用和接触角值都无法采用杨氏方程及其对应的理论模型来解释和计算^[12],但是可以分别利用 Wenzel 方程^[13]和 Cassie 方程^[14,15]及其对应的理论模型来计算和解释。

虽然致密的膜上也可以观察到疏水性,但是当利用聚合过程中少量铁离子的加入提高聚吡咯薄膜的孔隙时,该膜则呈现出超疏水性(Contact angle of water, CAW, 105° vs. 152°)^[7]。Yan 等制备了一种垂直于表面的针状阵列结构,这种结构的聚烷基吡咯具有超疏水性和疏油性;它的显著优点还在于稳定性,在经过热处理或一些溶剂的处理后浸润性质不变^[9]。Jin 等注意到利用电化学方法制备的导电高分子膜的水接触角值强烈依赖于膜厚和包括电极电位(或电流密度)、电解质、溶剂和温度在内的参数^[17]。由于这些参数影响的结果是表面结构和粗糙度的改变,因此这种依赖关系实际上还是接触角与膜表面结构和粗糙度之间的一种依赖关系。Niemitz 等则讨论包括单体浓度、电流密度、膜厚和电位等实验条件变化时,浸润角随膜粗糙度的变化规律^[18,19]。近期,Zhong 等研究了聚苯胺纳米线和亚微米/纳米结构的树状材料的制备方法及其高亲水性^[20]。

Hemminghaus 等在 2000 年从理论上证实可以用一个接触角小于 90° 的材料来构建一个疏水性的表面^[21],清华大学的 Shi 等和中科院化学所的 Wan 等先后独立地在实验上观察到了导电高分子的这种特征^[22,23]。他们分别通过电化学聚合(包括模板法)和自组装结合化学聚合法制备了表面粗糙的结构,演示了聚噻吩和聚苯胺表面,(随粗糙度和微结构的变化)从亲水性向疏水性的演变过程($82^\circ 98' \rightarrow 116^\circ$; $58.1^\circ \rightarrow 98.5^\circ \rightarrow 148.0^\circ \rightarrow 88.7^\circ$),得到的水接触角最高值分别为 134° 和 148° 。而且,最近 Shi 等又利用 LB 膜自组装技术制备了一种疏水性的聚吡咯衍生物薄膜(接触角 110°)^[24]。此外,作者在近期的研究中也得到了相似的结果。作者以旋涂在 ITO 表面的带有纳米孔洞的嵌段高分子(BCP)超薄模板膜作为电极表面,分别在以 KCl 和全氟辛基磺酸四乙基铵作为支持电解质的聚合溶液中电化学沉积导电聚吡咯,得到聚吡咯的纳米-微米结构^[25],该聚吡咯层在 Cl^- 掺杂时,或者在全氟辛基磺酸根离子脱掺杂时,均可呈现出疏水性^[26]。而 Jiang 等也分别在 2003 和 2006 年报道了他们以亲水性聚碳酸酯和聚苯胺材料制备出超疏水性表面的结果^[27,28],不过,他们在将此归因于微结构有利于捕捉空气的同时,也考虑了材料结构重组或者材料表面化学组成改变等因素。无独有偶,该小组采用电纺技术,在将具有超亲水性的聚苯胺/聚苯乙烯复合材料构建成类荷叶结构时,也得到了疏水性的表面,且该疏水性呈现出耐酸、碱和抗氧化的良好稳定

性^[29, 30], 浸润性的转变同样归因于粗糙度和表面成分的变化。这也意味着在将此类疏水性完全归因于粗糙度时需要更谨慎的考察。尽管如此, 但这些并不妨碍该方法在疏水性表面制备方面的使用。

1.1.3 其它作用 这里讨论的内容主要包括(1)利用其它成分的混入或形成复合材料, 来改善导电高分子材料的浸润性;(2)将导电高分子溶解或分散到溶液中并浇铸, 得到具有一定浸润性的薄膜。

聚苯胺一般呈现亲水性^[31, 32], 但是, 疏水性 TiO_2 的加入在一定程度上可以改变其浸润性^[33]。Konyushenko 等将聚苯胺原位沉积在多壁碳纳米管上, 他们发现: 该复合材料表现为亲水性, 甚至在碳纳米管的含量达到 60% 时, 水的接触角仍仅为 40° 左右^[34]。

Hamieh 等将聚苯胺与聚苯乙烯或樟脑磺酸溶解在合适的溶剂中进行混合并旋涂成膜, 同时研究了该膜的动态接触角(dynamic contact angle)、表面能以及表面形貌和粗糙度^[35]。Harada 等利用类似的方法制备了导电聚合物与碳的复合材料的薄膜, 发现电极活性物质和辅助的碳材料的可湿性得到增强, 从而使二次电池显示出良好的循环性能^[36]。通过选择合适的掺杂剂, Abe 将聚苯胺溶解并在玻璃片基底上制膜, 从而得到了防水的聚苯胺薄膜^[37]。利用聚合的离子液体作为稳定剂, Marcilla 等合成了聚吡咯、聚苯胺和聚(乙撑二氧噻吩)在水溶液中的分散体系, 随后加入二(五氟乙烷)硫酰亚胺铍作用后干燥, 将得到的粉末重新分散到有机溶剂中并进行浇铸, 得到了疏水性的薄膜^[38]。

1.2 氧化还原过程中实现浸润性的功能转变

正如前面已经讨论的, 刚聚合的(as-synthesized)导电高分子具有一定的浸润性。其实, 通过化学或电化学方法来控制其氧化还原态, 也就是掺杂/脱掺杂态, 可以实现浸润性的不同程度的转变, 而这正是导电高分子浸润性材料的独特优点。由于掺杂/脱掺杂过程同时与导电性、颜色相联系, 因此, 伴随着掺杂态/脱掺杂态的改变, 往往可以提供一个丰富的材料特性。根据浸润性与掺杂/脱掺杂的不同对应关系, 可以从四个方面来论述。

1.2.1 掺杂态-亲水性; 脱掺杂态-憎水性 具有这一浸润性特点的导电高分子对应的往往是一些亲水性掺杂剂的嵌入/脱出, 因此在掺杂状态下呈现出与掺杂剂一致的浸润性, 而在脱掺杂态时, 具有高表面张力的离子脱出, 这时材料呈现出相反的浸润性。

Wong 等报道了以甲基苯四乙基作为掺杂剂的聚吡咯膜在适合于蛋白质吸附和哺乳动物细胞培养的环境下的性质, 在氧化态时, 大动脉的内皮细胞在膜上可以铺展, 而在还原态, 这一过程受到抑制, 因此该膜可以作为培养基为吸附的细胞提供一种形状和功能控制的方法^[9]。Torres 等研究了高氯酸根离子作为掺杂剂时聚噻吩和聚(3-甲基噻吩)的可湿性行为, 发现膜在氧化态时呈现亲水性, 而在还原态时呈现良好的疏水性。此外, 他们还选取了铁氰化钾和氯化六氨合钨作为氧化/还原对, 演示了膜电极的浸润性随氧化态(还原态)变化的特点^[8]。Kossmehl 等在乙腈体系中用电化学方法制备了聚并噻吩膜, 他们发现该膜在从氧化态向还原态变化时, 其浸润角的变化可以从最低至 0° 到最高至 180° 范围内变化^[18]。Habib 等发现在纯水中, 聚苯胺的前进角与后退角的差值在氧化态时为 78.6° ; 而对应还原态时为 101.7° 。这意味着, 与还原态相比, 氧化态的聚苯胺具有好的亲水性, 因此, 氧化态的表面会引起更多的水进入膜内。当还原态的膜与盐酸水溶液接触时, 可以显示出与氧化态的膜相似的浸润性; 无论是处于氧化态, 还是还原态时, 膜对盐酸水溶液的浸润性都要好于纯水溶液^[39]。

1.2.2 掺杂态-疏水性; 脱掺杂态-亲水性 这一类导电高分子往往对应于含氟离子作为掺杂剂的情况, 在含氟离子掺杂时, 表面呈现出良好的疏水性, 而在脱掺杂后呈现出亲水性。

Xu 等制备的高孔隙的聚吡咯膜在从氧化态向还原态转变时, 材料表面对应发生从超疏水性($\text{CAW} = 152^\circ$)向超亲水性($\text{CAW} = 0^\circ$)的变化, 而从还原态向氧化态转变时, 变化正好相反^[7], 该浸润性变化过程具有很好的可逆性。

1.2.3 掺杂、脱掺杂态-亲水性; 掺杂、脱掺杂态-疏水性 有时导电高分子氧化态与还原态之间的转变并不会实现材料的亲水性和疏水性之间的转变(开关作用, switch), 而只会定量地改变其浸润性。例如, Schönhorn 和 Hernandez 的实验结果证实包括聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩和聚(3-甲基噻吩)在内的多种导电高分子在中性时的浸润角大于或略大于其处于氧化态时, 然而这些数值均不大于 90° , 也就是说, 无论氧化

态还是还原态,这些导电高分子均保持亲水性。符合这一性质的还有最早期研究的导电高分子材料-聚乙炔^[40-41]。聚乙炔材料的这一亲水性在 Guiseppi-Elie 等的工作中得到进一步证实^[42]。他们还发现 KMnO_4 溶液的化学处理可以提高聚乙炔膜对水的浸润性,而利用 I_2 的掺杂可以在不明显影响电导率的情况下将膜的水接触角从 72° 降低到 10° 。借助于亲润性的提高,这些处理过的膜对含水离子溶液的渗透性强于本征态的膜。

对于掺杂和脱掺杂态均为疏水性的材料的报道较少^[36]。

1.3 后处理方法改善材料的浸润性

对于已经合成的导电高分子,其浸润性,特别是疏水性可以通过利用一些低表面自由能的物质来进行化学处理,或利用等离子束处理,从而得到具有疏水性的表面。

Bergman 等利用含氟材料对导电高分子表面处理,从而得到了憎水性表面^[43]。Asmus 等利用离子束对聚乙氧基噻吩(polyethoxythiophene, PEDOT)和聚乙烯二氧基噻吩(polyethylenedioxythiophene, PEDT)表面进行修饰,得到了表面浸润性不同的图案^[44]。

1.4 氟化处理增强材料的浸润性

利用氟代的方法获得含氟导电高分子材料可能是获得疏水、疏油性质材料的一个有效办法,然而,虽然目前通过在单体上引入含氟取代基并进行聚合^[45-47],或通过在聚合物分子上加入含氟取代基从而制备出含氟导电高分子^[48,49]的工作已经开展不少,但是有关这些材料的浸润性研究还很少。通过在单体上引入含氟基团和形成粗糙化表面相结合的方法,Nicolas 等制备了一种水接触角可以大于 150° 的聚噻吩材料,同时,由于含氟基团的存在,该材料还具有良好的疏油性(十六烷的接触角, 135°)^[30]。

2 其它与导电高分子浸润性相关的工作

这一类工作主要涉及(1)为了提高导电高分子与基体的结合力,而对表面进行的浸润性的预处理;(2)导电高分子在表面具有不同亲疏性部位的选择性沉积和聚合;(3)与电场相关的浸润性质的研究

Van Den Schoor 等研究了利用电晕处理的方法来提高玻璃纤维增强的环氧树脂表面的浸润性和表面粗糙度,并发现此举有利于提高随后沉积的聚吡咯膜与基体之间的结合力^[51]。Amstong 等利用一些羧酸取代的小分子去修饰 ITO 表面,提高后者的浸润性,从而增强 ITO 表面与后续的旋涂或电化学沉积的导电高分子膜之间的结合力^[52]。Heisey 等测试了聚吡咯覆盖的导电织物的动态接触角和聚吡咯覆盖的尼龙纤维与环氧的结合力^[53]。Jung 等利用离子束轰击聚苯乙烯(polystyrene, PS)片使最表面 10 nm 的一薄层石墨化,从而增强了其可湿性和导电性,这也使得活性的聚苯胺的电化学沉积成为可能,从而得到一种全有机的绝缘-导电系统^[54]。除了结合力,基体表面浸润性对导电高分子的导电性也会有一定的影响,例如, Wang 等发现疏水表面上得到的聚吡咯和聚苯胺膜的导电性好于亲水性表面上的^[55]。

Woodson 等研究了纳米尺寸的导电高分子在表面功能化的图案上的引导性生长^[56]。利用光掩膜技术和紫外光辐照, Yang 等得到了一种亲水性/憎水性的聚合物表面,并在此表面上利用两种方法有效地制备出导电聚苯胺的微图案^[57]。Wang 等将压印技术引入到表面修饰方法中,从而利用印章上所带的小分子或其它“墨水”对导电高分子表面选择性改性,然后,根据浸润性的不同,通过旋涂或提拉方法使具有荧光性质的聚合物在导电高分子表面选择性地沉积在特定区域^[58]。利用浸润性的不同可以提高微图案的分辨率, Chabinye 和 Kawase 等依据这个原理,采用喷墨打印技术制备了全聚合物晶体管薄膜^[59,60]。Hohnholz 等在不同亲/憎水区域的基体上原位沉积了聚(3,4-乙撑二氧噻吩)(PEDOT)^[61]。

Inoue 等利用导电高分子聚噻吩作为材料,并利用电场的调控来实现反射镜浸润性的变化^[62]。Isaksson 等设计了一个实验,从而观察到了同一材料在氧化还原电位下亲憎水的对比结果^[63]。Narayan 等研究了在微通道中,电场作用对导电高分子在疏水性聚合物表面上分散的操控性能^[64]。Isaksson 等则通过在一块固体电解质表面上放置四块聚苯胺电极并调节电极间的偏压的方法,实现了利用电化学技术调控可湿性的梯度^[65]。

3 国内外研究进展情况的简单对比

在导电高分子的浸润性研究方面,我国与国外并无明显差距,而且做出了一些独具特色的工作,例如, Jiang 等延续了他们在材料浸润性研究方面的优势,制备了超亲水和超疏水性的导电高分子材料^[6,28~30],他们还和 Shi 等,以及 Wan 等分别报道了利用亲水性导电高分子材料制备疏水性表面方面的工作结果^[22,23,28~30],这一点具有显著的理论和实际价值,而国外并无这方面的工作报道。

国内与国外的差距主要还在于理论方面的研究,国外在浸润性的理论即有早期的杨氏方程^[12], wenzel 方程^[13], 或 cassie 方程^[14,15] 及其理论模型,也有近期 Hemminghaus 等^[21] 进行的理论模拟,可是国内却没有这方面理论的重大突破,而这也会在一定程度上限制材料制备及性质研究的更好发展。

导电高分子的浸润性与其掺杂/脱掺杂过程具有密切的关系,前者的转变循环性能取决于后者的可逆性和寿命,而这些都将决定该类性质材料的进一步应用,然而有关这方面的研究在国内、外尚未引起更多关注^[6,7]。

4 结束语

尽管导电高分子的浸润性方面已经取得了许多显著的成效,但是现在认为导电高分子的浸润性研究已经完全成熟显然为时过早,这一体系还需要更多的实验方法及理论来丰富和完善。

导电高分子材料的浸润性研究已经逐渐引起世界范围内研究者的广泛关注,特别是近年来,有关这方面的论文和专利数量迅速增加。目前正处于发展该研究方向的关键时机,谁先掌握了浸润性材料的制备方法和技术,谁就会在随后的应用中占有更多的发言权。国内研究人员在加强这方面的理论研究的同时,更需要发挥在材料制备和性质研究方面已取得的优势,保持我国这一领域的研究水平。当然,这也需要更多不同研究背景和研究方向的人员加入并壮大这一研究队伍,充实这一研究方向。

参考文献:

- [1] Kousik G, Pitchumani S, Renganathan N G. Prog Org Coat, 2001, 43: 286 ~ 291.
- [2] Kuhn H H, Child A D, Kimbrell W C. Synth Met, 1995, 71: 2139 ~ 2142.
- [3] Mecemeyes D, Alvaro V, Cantero I, et al. Adv Mater, 2002, 14: 749 ~ 752.
- [4] Azioune A, Chehimi M M, Miksa B, et al. Langmuir, 2002, 18: 1150 ~ 1156.
- [5] Wong J Y, Langer R, Ingber D E. Proc Natl Acad Sci USA, 1994, 91: 3201 ~ 3204.
- [6] Zhu Y, Zhang J C, Zheng Y M, et al. Chem J Chinese University, 2006, 27(1): 196 ~ 198.
- [7] Xu L B, Chen W, Mulchandani A, Yan Y S. Angew Chem Inter Ed, 2005, 44: 6009 ~ 6012.
- [8] Torres W, Donini J C, Vlcek A A, Lever A B P. Langmuir, 1995, 11: 2920 ~ 2925.
- [9] Sakmeche N, Monnier J P, Aaron J J, Moussa I. AIP Confer Proc, 1996, 354: Organic Coatings, 75 ~ 81.
- [10] Wong J Y, Langer R, Ingber D E. Mater Res Soc Symp Proc, 1994, 331: 141 ~ 145.
- [11] Krebs L C, Ishida T. Energy Res. Abstr, 1992, 17(4): 9683.
- [12] Young T. Philos Trans R Soc London, 1805, 95: 65 ~ 87.
- [13] Wenzel R N. J Phys Colloid Chem, 1949, 53: 1466 ~ 1467.
- [14] Cassie A B D. Discuss Faraday Soc, 1948, 3: 11 ~ 16.
- [15] Cassie A B D, Baxter S. Trans Faraday Soc, 1944, 40: 546 ~
- [16] Yan H, Kurogi K, Mayama H, Tsujii K. Angew Chem Inter Ed, 2005, 44(22): 3453 ~ 3456.
- [17] Jin Z. Ph. D Thesis, York University, 1994.
- [18] Kossmehl G, Niemitz M. Synth Met, 1991, 41 ~ 43: 1065 ~ 1071.
- [19] Niemitz M, Kossmehl G. Angew Makromol Chem, 1991, 185: 147 ~ 155.
- [20] Zhong W B, Chen X H, Liu S M, et al. Macromol Rapid Commun, 2006, 27: 563 ~ 569.
- [21] Hemminghaus S. Europhys Lett, 2000, 52: 165 ~ 170.
- [22] Zhang Z P, Qu L T, Shi G Q. J Mater Chem, 2003, 13: 2858 ~ 2860.
- [23] Ding H J, Zhu C J, Zhou Z M, et al. Macromol Rapid Commun, 2006, 27: 1029 ~ 1034.
- [24] Hong Z M, Shi G Q, Wu X F, Qu L T. Chin J Polym Sci, 2006, 24(5): 457 ~ 462.

- [25] Zhao C, Zhang H, Wang S L, Guo S W. In preparation.
- [26] Zhao C, Zhang H, Chen C, Guo S W. In preparation.
- [27] Guo C W, Feng L, Zhai J, et al. *ChemPhysChem*, 2004, 5: 750~753.
- [28] Chen X H, Chen G M, Ma Y M, et al. *J Nanosci Nanotech*, 2006, 6(3): 783~786.
- [29] Zhu Y, Zhang J C, Zheng Y M, et al. *Adv Funct Mater*, 2006, 16(4): 568~574.
- [30] 朱英,翟锦,张敬畅,万梅香,江雷. 一种导电聚苯胺复合膜及其制备方法和用途, 发明专利, 申请号: 200510053594.3.
- [31] Zhang Z, Wei Z, Wan M. *Macromol*, 2002, 35: 5937~5942.
- [32] Zhang L, Wan M, Wei Y. *Synth Met*, 2005, 151: 1~5.
- [33] Zhang L, Wan M. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 6748~6753.
- [34] Konyushenko E N, Stejskal J, Trchova M, et al. Cieslar M, Hwang J Y, Chen K H, Sapurina I. *Polym*, 2006, 47(16): 5715~5723.
- [35] Hanieh T, Baalbaki Y, Zoeter M, Schultz J. *Macromol Symp*, 2002, 181: 435~445.
- [36] Harada M, Nishiyama T, Okada S, Fujiwara M. *JP 126094*, 1999.
- [37] Abe M. *JP 186980*, 2004.
- [38] Marcilla R, Ochoateo E, Pozo-Gonzalo C, et al. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26(14): 1122~1126.
- [39] Habib M A. *Langmuir*, 1988, 4: 1302~1304.
- [40] Schonhorn H, Baker G L, Bates F S. *J Polym Sci Polym B*, 1985, 23: 1555~1562.
- [41] Hernandez R, Diaz A F, Waltman R, Bargon J. *J Phys Chem*, 1984, 88: 3333~3337.
- [42] Guiseppi-Elie A, Wnek G E. *J Polym Sci-A*, 1985, 23: 2601~2613.
- [43] Bergman B, Hanks T W. *Macromol*, 2003, 33: 8035~8042.
- [44] Asmus T, Wolf G K. *Nucl Instrum Meth B*, 2000, 166~167: 732~736 [45] Audebert P, Miomandre F, Di Magno S G, et al. *Chem Mater*, 2000, 12: 2025~2030.
- [46] Boiteaux G, Ho-Hoang A, Fache F, et al. *Synth Met*, 1995, 69: 487~489.
- [47] King G, Higgins S J. *J Chem Soc Chem Commun*, 1994, 7: 825.
- [48] Killian J G, Gofer Y, Sarker H, et al. *Chem Mater*, 1999, 11: 1075~1082.
- [49] Banerjee S, Maier G, Burger R. *Macromol*, 1999, 32: 4279.
- [50] Nicolas M, Guittard F, Geribaldi S. *Angew Chem Inter Ed*, 2006, 45(14): 2251~2254.
- [51] Van den Schoor R, Knipers M, Van de Leur R, De Wit H. Abstracts of Papers, 220th ACS National Meeting, Washington, DC, United States, August 20~24, 2000. POLY~172.
- [52] Armstrong Neal R, Carter C, Donley C, Simmonds A, et al. *Thin Solid Films*, 2003, 445(2): 342~352.
- [53] Heisey C L, Wightman J P, Pittman E H, Kuhn H H. *Text Res J*, 1993, 63(5): 247~56.
- [54] Jung K G, Schultze J W, AGEF E V. *Synth Met*, 1993, 61(1~2): 185~188.
- [55] Wang P C, Huang Z, MacDiarmid A G. *Synth Met*, 1999, 101: 852~853.
- [56] Woodson M, Liu J. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(11): 3760~3763.
- [57] Yang P, Xie J Y, Yang W T. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27(6): 418~423.
- [58] Wang X J, stblom M, Johansson T, Inganäs O. *Thin Solid Film*, 2004, 449(1~2): 125~132.
- [59] Chabinyc M L, Wong W S, Salleo A, et al. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(22): 4260~4262.
- [60] Kawase T, Shimoda T, Newsome C. *Thin Solid Films*, 2003, 438~439: 279~287.
- [61] Hohnholz D, MacDiarmid A G, Sarno D M, Jones W E Jr. *Chem Commun*, 2001, (23): 2444~2445.
- [62] Inoue T, Kimura O, Fujimura H. *JP 353539*, 2002.
- [63] Isaksson J, Tengstedt C, Fahlman M, et al. *Adv Mater*, 2004, 16: 316~320.
- [64] Narayan K S, Rao M. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(7): 073506/1-073506/3.
- [65] Isaksson J, Robinson N D, Berggren M. *Thin Solid Films*, 2006, 515(4): 2003~2008.

Development of Conducting Polymers Materials with Different Wettability Properties

ZHAO Chong-jun, LI Xing-wei, ZHANG Hua

*(Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)*

Abstract: Development of studies on the preparations and properties of conducting polymers (CPs) with different wettabilities are reviewed. The conducting polymers were functioned during the processes including polymerization, redox, subsequent treatment and fluorinated treatment. In addition, abroad and domestic progresses in this field are compared in brief, and research prospect for wettability properties of conducting polymers is presented.

Key words: Conducting Polymers; Wettability; Surface Roughness; Doping/dedoping