

掺杂/脱掺杂诱导的聚苯胺织物浸润性开关*

金俊平 李 昕** 张德权 赵 莉

(北京服装学院 材料科学与工程学院 服装材料研究开发与评价北京市重点实验室 北京 100029)

摘 要 以三氟乙酸(TFA)作为掺杂剂,三氯化铁为氧化剂,采用原位化学氧化法制得了具有超疏水性能的聚苯胺/棉布复合导电织物(PANI/CCT),所得织物在外界酸度诱导下发生掺杂/脱掺杂反应而导致其由导电态向绝缘态的转变,从而实现超疏水到超亲水的可逆、快速变化. 研究结果证实上述的超疏水/超亲水可逆的变化来自聚苯胺与纤维的微/纳米结构和 TFA 的低表面自由能的协同效应.

关键词 聚苯胺, 导电织物, 浸润性开关, 掺杂/脱掺杂

浸润性是固体表面的重要特征之一,它主要是由表面的化学组成和微/纳米结构共同决定的^[1,2],并由表面与水的接触角(CA)来表征. 一般是将 CA 小于 90°定义为亲水性,而大于 90°和 150°分别定义为疏水性和超疏水性. 通过调节材料表面的粗糙度及其化学结构,实现材料表面的疏水和亲水性乃至超疏水和超亲水性的转变,无论在理论研究方面和实际应用方面都具有重要的科学意义^[3-7]. 通常,这种具有可逆的浸润性转变的表面通常被称之为浸润性开关(wettability switching)^[8],因其在微流体器件^[9]、可控药物传输^[10]、生物分离^[11]以及自清洁表面^[12]等方面具有重要的应用价值,因而引起了人们的广泛关注. 目前,电控^[13]、温控^[14]及光控^[15]等其他多种方法^[16,17]均被用来制备浸润性开关. 例如,美国麻省理工学院的 Langer 等^[8]在 2003 年报道了在金表面自组装的 16-巯基六癸酸在电场的作用下可发生单层分子构象的可逆转变,从而实现电场控制的浸润性开关表面. 而 Athanassia 及其合作者^[18]采用平版印刷术制得了光致变色的螺吡喃分子掺杂的聚合物表面,在绿色激光的诱发下,该表面因为吸收光子使得无极性的螺吡喃分子转变为极性的步花青异构体,而使其表面的水接触角大大增加,从而得到了光控的浸润性开关. 但这两种方法都没有实现超亲水到超疏水的转变,而且其所采用的制备方法相当复杂. 因此寻求一种简单的方法制备具有超疏水到超亲水转变功能的浸润性开关,一直是人们试图解决的难题之一.

在功能材料的研究领域中,导电聚合物通过简单的化学掺杂/脱掺杂,即可实现电导率在绝缘体—半导体—金属态宽范围内($10^{-9} \sim 10^5$ S/cm)的可逆转变,因而是一种理想的可控电导梯度的材料^[19]. 其中,聚苯胺(PANI)由于具有结构可调、环境稳定、优异的物理和化学性能以及制备方法简单等特点^[20]而受到广泛的研究,并且在光学、电学和磁学材料及器件领域获得广泛应用^[21-24]. 由于聚苯胺特殊的酸掺杂机理,在合成过程中选择具有特定功能的掺杂剂可赋予聚苯胺诸如特殊的微/纳米结构^[25-27]、光异构化^[28]、磁性能^[29]以及超疏水性能^[30]等多种特殊的功能. 本文即是采用三氟乙酸作为掺杂剂,三氯化铁作为氧化剂,选择多羟基的纤维素棉织物为基底,通过聚苯胺在织物表面的原位聚合,制得了具有超疏水性能的聚苯胺导电织物,并发现掺杂/脱掺杂过程可诱导织物的浸润性发生超疏水到超亲水的可逆转变. 此外,当采用涤纶、氨纶等其它多种织物为基底,也有类似的结果,进一步的研究正在进行之中. 总之,当采用低表面自由能的含氟酸作为掺杂剂时,通过导电聚合物在织物表面的原位聚合方法,即可得到浸润性在超疏水和超亲水之间可逆、快速转变的织物,这种方法有望在开发酸度调控的浸润性开关中得到应用.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯胺(分析纯,天津市光复精细化工研究所)

* 2009-02-16 收稿,2009-05-05 修稿 北京市科技新星计划项目(项目号 2007B010)资助; ** 通讯联系人, E-mail: clylx@bift.edu.cn

在使用前减压蒸馏,得到无色或淡黄色液体。六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分析纯,天津市申泰化学试剂有限公司)、三氟乙酸(TFA,分析纯,上海元越化工有限公司)、无水乙醇(分析纯,北京化工厂)、间甲酚(分析纯,常州市新华活性材料研究所)等其它试剂使用前均未作处理,实验用水均为去离子水。

所用的棉布为市售白色平纹棉布,在使用前对其进行脱浆处理:即先将棉布用去离子水清洗干净、晾干,再先后将其放入 1 mol/L 的 NaOH 和 HCl 溶液中分别浸泡 12 h;然后把织物取出再用去离子水洗净、晾干,并裁剪成面积约为 $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ 大小,待用。

采用日本电子公司 JSM-6360LV 型电子扫描电镜(SEM)进行形貌分析;Nicolet Nexus670 型傅立叶变换红外显微拉曼光谱仪(FTIR)测试红外吸收谱;使用 V-570 型紫外分光光度计(UV)测定紫外吸收光谱(间甲酚作溶剂),采用 ESCALab220i-XL 型 X-射线光电子能谱仪(XPS)测定 X-射线光电子能谱,采用 Keithley6221 + 2182A 体系通过四电极法测定电导率。水接触角的测试使用 Germany data physics instruments GmbH(TBU 90E)光学接触角测量仪在室温下进行,其精度在 $\pm 0.6^\circ$ 。

1.2 超疏水性聚苯胺导电织物的制备

室温下,将 0.1 mL 苯胺(ANI), $0 \sim 32.7 \mu\text{L}$ TFA,加入到 10 mL 蒸馏水中,超声 5 min 后,将 $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ 棉布加入混合液中并磁力搅拌,然后将 1.65 mL 1 mol/L 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液加入到上述体系中,持续反应 24 h。反应结束后,取出织物,先用去离子水洗去其表面附着物,再用无水乙醇浸泡洗涤织物至洗涤液无色,然后在红外灯下干燥,得到墨绿色聚苯胺/棉布复合物,用 PANI/CCT (polyaniline/conducting cotton textile) 表示。研究了三氟乙酸和苯胺的摩尔比($[\text{TFA}]/[\text{ANI}]$)对 PANI/CCT 的电导率和水接触角的影响。

1.3 聚苯胺导电织物浸润性的可逆转变

聚苯胺导电织物浸润性的可逆转变是采用光学接触角测量仪测定其掺杂和脱掺杂前后的水接触角 CA。本实验中所取的水滴体积为 $2 \mu\text{L}$,每一样品取 4 个不同位置进行测试,将其平均值定义为掺杂态的 PANI/CCT 表面的接触角 CA。将掺杂

态的 PANI/CCT 在干燥的氮气中静置 20 s 后所测量的接触角 CA 定义为脱掺杂的 PANI/CCT 的接触角。然后再将此棉布在 2.5 mol/L 的 TFA 中浸泡 120 s,取出干燥后测量 CA,此为一个循环,并测量了掺杂/脱掺杂循环次数对水接触角的影响。

2 结果与讨论

2.1 形貌表征

图 1 给出了纯棉布和在 $[\text{TFA}]/[\text{ANI}] = 0.1$ 时制备得到的 PANI/CCT 表面的 SEM 图。由图 1(a)和 1(b)可见,纯棉布表面光滑,其单根纤维的直径约为 $10 \sim 20 \mu\text{m}$,纤维上面的几个颗粒可能是织物后整理时的残留物或灰尘颗粒。它与水的接触角为 0° (图 1a 中插入的小图),呈现超亲水性。对于 PANI/CCT(图 1c ~ 1f),可看到聚苯胺致密、均匀地包覆在棉布纤维的表面上。从放大的 SEM 图可见包覆在棉布纤维上的聚苯胺是直径在 200 nm 左右的纳米颗粒。PANI/CCT 表面与水的接触角为 156° (图 1c 中插入的小图),这表明原位化学氧化法制得的 PANI/CCT 具有超疏水性。此外,我们还研究了不同 TFA 含量下 PANI/CCT 的 SEM 图,结果发现, $[\text{TFA}]/[\text{An}]$ 用量对 PANI/CCT 表面生成的 PANI 纳米结构的影响不是很明显。因此, PANI/CCT 的超疏水性主要来自两方面,一是由于棉纤维的微米结构和吸附在其表面的聚苯胺的纳米结构形成了共存的微/纳米结构,这种粗糙表面空间所截留的空气有利于超疏水性的形成^[2,31];其次, TFA 兼具强酸性和低的表面自由能的特性,它的加入既可作为聚苯胺的掺杂剂,又可作为表面活性剂改变 PANI/CCT 的表面特性,从而得到超疏水性表面。

2.2 结构表征

由于棉纤维的分子结构中含有大量羟基($-\text{OH}$)和醚键($-\text{O}-$),因此可作为掺杂剂或以氢键的方式与聚苯胺分子发生作用。图 2 和图 3 分别给出了纯棉布、PANI/CCT 和纯 PANI 的 FTIR 和 XPS 谱图,进一步证明了我们的观点。由图 2 可见, PANI 的谱图(图 2 谱线 c)与我们前期所报道的掺杂态 PANI 的谱图一致^[32],例如,其在 1564 和 1479 cm^{-1} 的苯环和醌环 $\text{C}=\text{C}$ 键的吸收峰、 1302 cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{N}$ 键伸缩振动和 1117 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动峰,以及 808 cm^{-1} 处的 1,4-取代苯环的振动吸收峰,都清晰可见。

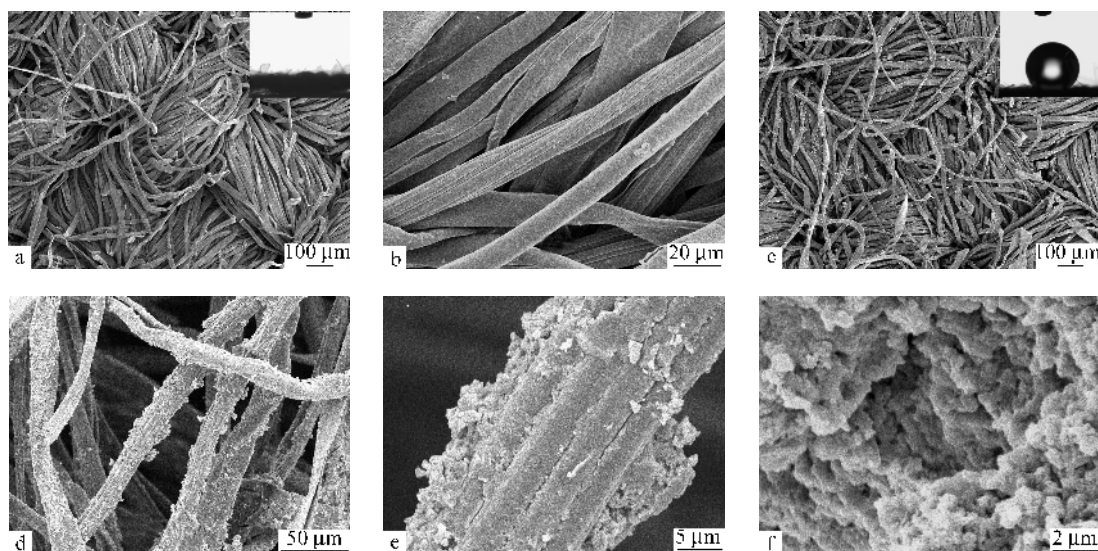


Fig. 1 SEM images of pure cotton textile and PANI/CCT

a) Pure cotton textile and its corresponding CA (the inserted picture); b) Cotton fibers; c) PANI/CCT and its corresponding CA (the inserted picture); d) PANI/cotton fibers; e) The surface of single PANI/CCT fiber; f) Nanoparticles on the PANI/CCT fiber; The multiples of (a), (b), (c), (d), (e) and (f) are 100, 900, 100, 500, 3300 and 8500, respectively; PANI/CCT is prepared at $[TFA]/[ANI] = 0.1$.

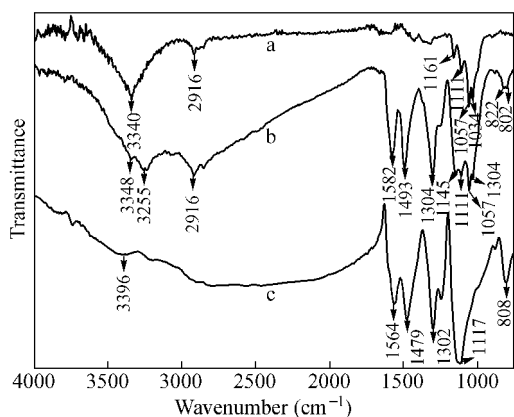


Fig. 2 FTIR spectra of pure cotton textile (a), PANI/CCT prepared at $[TFA]/[An] = 0.06$ (b), and pure PANI (c)

在纯棉布的谱图中(图 2a), 3340 cm^{-1} 处归属为棉纤维素分子链内和链间氢键的吸收峰, 2916 cm^{-1} 处是 CH 和 CH_2 的伸缩振动, 1161 、 1111 cm^{-1} 和 1057 、 1034 cm^{-1} 处的两组双重吸收峰为 C—O—C 的对称和不对称伸缩振动吸收带^[33]. 而 PANI/CCT 的 FTIR 谱图则结合了 PANI 和棉布二者的特点, 二者的特征峰皆可清楚地观察到, 但是大多数峰都出现了些许的红移或蓝移. 尤其值得注意的是, 3340 cm^{-1} 处的吸收峰在 3343 和 3255 cm^{-1} 处裂分, 且峰形变宽, 说明 PANI/CCT 中的氢键作用增强. 此外, 808 cm^{-1} 处的吸收峰也同样裂分为 822 和 802 cm^{-1} 处的两个小峰. 上述 PANI/CCT FTIR 谱图的特点, 说明在“原位”聚合

的过程中, 除了发生苯胺单体的聚合反应之外, 聚苯胺与棉纤维间也形成分子键的结合——纤维素中的羟基(—OH)或醚键(—O—)可通过掺杂或氢键的方式与聚苯胺分子中的亚氨基氮(—NH)相互作用, 使得聚苯胺与棉纤维间的结合更加牢固. 这一点还可由图 3 给出的纯棉布和 PANI/CCT 的 XPS 测试结果中的 $\text{O}1s$ 谱峰结合能的降低进一步得到说明. 由图 3 可见, PANI/CCT 中的 $\text{O}1s$ 峰出现在 531.7 eV , 低于纯棉布的 533.1 eV 的 $\text{O}1s$ 峰, 这正是由于 PANI/CCT 中新的氢键(—O— $\cdots$ —H—N—)的生成或掺杂作用(—OH)的结果而使其电子密度增加, 从而引起其结合能的降低. 但原棉纤维的分子链结构并未被破坏, 因此 PANI/CCT 保持了原基质纤维的机械性能. 而且, 由于这种化学键的结合, 聚苯胺和棉纤维之间的结合也比普通的包覆牢固得多, 所以制得的 PANI/CCT 在水中连续磁力搅拌 48 h 之后, 其电导率和水接触角基本保持不变.

图 4 是纯 PANI 和从 PANI/CCT 上收集的 PANI 颗粒溶于间甲酚的 UV-Vis 光谱. 由图可以看出, 二者的 UV-Vis 吸收光谱不尽相同. 位于 317 nm (PANI, 图 4 谱线 a) 和 314 nm (PANI/CCT, 图 4 谱线 b) 处的 π - π^* 跃迁吸收峰和 606 nm 处的醌亚胺结构的电子跃迁吸收峰, 以及 832 nm (PANI, 图 3a) 与 849 nm (PANI/CCT, 图 4 谱线 b) 的极化子拖尾峰, 表明单纯的 PANI 和制备所

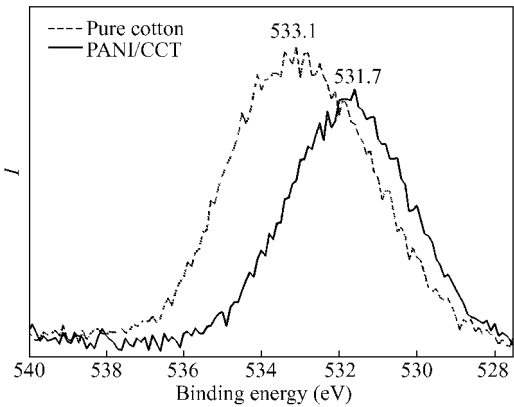


Fig. 3 XPS O1s spectra of pure cotton and the PANI/CCT

得的棉布上聚合的聚苯胺均为掺杂态聚苯胺^[34]；而 PANI/CCT 谱图上在 394 nm 和 442 nm 新出现的两个肩峰则进一步说明苯胺在棉布上原位聚合的同时和棉纤维发生了化学键的结合。此外，PANI/CCT 在 606 nm 处醌环结构的吸收峰要明显弱于 PANI，说明前者发生在醌环上的质子掺杂程度高于后者，即 PANI/CCT 的掺杂度高于 PANI^[35]，这也进一步说明了纤维素对聚苯胺具有掺杂作用。

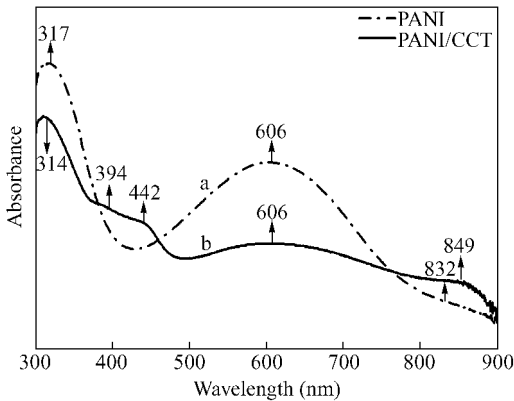


Fig. 4 UV-Vis spectra of pure PANI (a) and the collected particles from PANI/CCT prepared at [TFA]/[ANI] = 0.06 (b)

2.3 [TFA]/[ANI] 对 PANI/CCT 电导率和接触角的影响

在实验中发现，[TFA]/[ANI] 比例是影响 PANI/CCT 的电导率及接触角大小的关键因素。[TFA]/[ANI] 和 PANI/CCT 电导率之间的关系见图 5。从图 5 可以看出，PANI/CCT 体系的电导率均约为 10^{-4} S/cm，和其他的 PANI 涂层导电织物相比不算高^[5]；当 [TFA]/[ANI] 在 0 ~ 0.06 之间时，PANI/CCT 的电导率随着 [TFA]/[ANI] 的

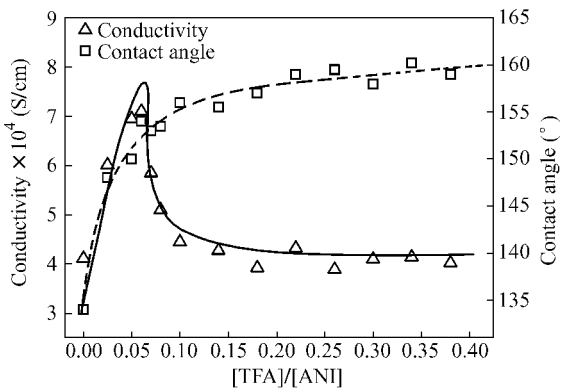


Fig. 5 The effect of [TFA]/[ANI] on the conductivity and contact angle of PANI/CCT

增大而增加，并在 [TFA]/[ANI] = 0.06 时达到最大值 7.1×10^{-4} S/cm，此后，随着 [TFA]/[ANI] 的进一步增加而快速下降，在 [TFA]/[ANI] 大于 0.14 之后，继续加入 TFA 则对 PANI/CCT 的导电性能影响不明显。这种极值现象的产生主要归因于 TFA 的酸性掺杂功能，但是如果反应体系中的 TFA 含量过高，过量的掺杂剂在体系形成的胶束中将相当于杂质而影响聚合反应的进行，从而导致电导率的降低^[32]。而 [TFA]/[ANI] 对 PANI/CCT 接触角的影响则与电导率的不同（见图 5 中虚线所示部分）。实验测得，水在纯棉布表面的接触角是 0°，显示了超亲水性，当聚合体系中不含 TFA 时（即 [TFA]/[ANI] = 0），此时制备得到的 PANI/CCT 与水的接触角是 134°，属于疏水状态。随着 TFA 的加入，当 [TFA]/[ANI] 在 0 ~ 0.4 之间时，PANI/CCT 表面的接触角迅速增加至超疏水状态。例如，在 [TFA]/[ANI] = 0.05 时，PANI/CCT 表面达到超疏水状态（CA = 150°），而当 [TFA]/[ANI] = 0.34 时，其 CA 可高达 160.5°。通过前面的分析，我们知道，聚苯胺在棉布织物表面形成了颗粒或纤维状的纳米结构，其与微米级网状棉纤维共同组成了特殊的微/纳米结构，这种微/纳米结构结合所构成的粗糙表面可以吸附足够的空气，减少了水与纤维膜之间的接触^[2]，从而使得疏水性能从 0°增加至 134°。另一方面，TFA 对疏水性能的贡献则来自于其本身所具有的低的表面自由能，当其作为掺杂剂与 PANI 结合时，其分子中的亲水性羧酸基与 PANI 中的 N 相结合，而使含氟的疏水性基团朝外排列，使得复合织物表面的自由能大大降低，从而使其浸润性达到了超疏水状态的突变。

2.4 PANI/CCT 超疏水性和超亲水性的可逆转变

PANI 是一种典型的酸掺杂机制,在酸性和碱性条件下,可发生可逆的掺杂和脱掺杂的变化,并导致其发生导电态和绝缘态之间的转变.如上所述,TFA 兼具掺杂和低表面自由能的双重功能.因此通过掺杂和脱掺杂则可诱导 PANI/CCT 浸润性的可逆变化.我们的实验结果证实了上述设想,例

如,PANI/CCT 表面的超疏水性在碱性条件下则消失,进而变为超亲水性,而且这种转化是可逆性的.图 6 给出了 PANI/CCT 表面在氨气和 TFA 作用下浸润性的转变情况.图 6(a)为水滴在 PANI/CCT(在 $[TFA]/[ANI] = 0.1$ 时制备)表面的照片,其 $CA = 156^\circ$.图 6(b)为在干燥的氨气中静置 20 s 后的情况, $CA = 0^\circ$.图 6(c)则表明这种接触角的变化可多次可逆.

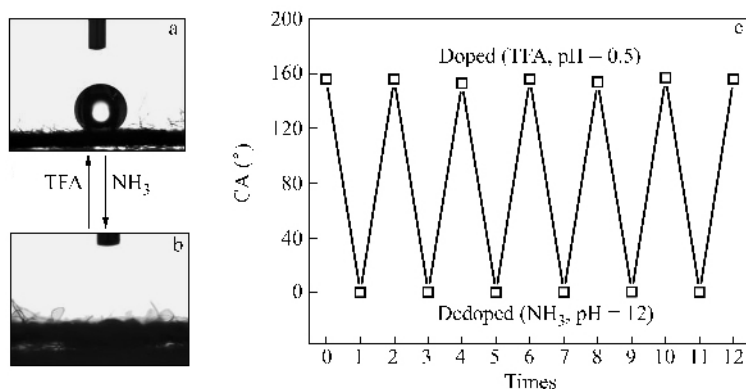


Fig. 6 The reversible of PANI/CCT switched by NH_3 and TFA

(a) and (b): Photographs of water droplet shape on the PANI/CCT before (a) and after (b) treatment by ammonia gas; (c): Reversible superhydrophobic-superhydrophilic conversion of the PANI/CCT through doping with TFA and dedoping by ammonia gas; The PANI/CCT is prepared at $[TFA]/[ANI] = 0.1$.

当将 PANI/CCT 在氨气中 ($pH = 12$) 静置时,氨气分子扩散到复合导电棉布中,使 PANI 发生脱掺杂并成为绝缘体,此时,TFA 分子不再固定在 PANI 分子上而是可以自由移动.当水滴滴落到其表面时,TFA 中的亲水性 COO^- 基发生翻转朝外排列,从而引起接触角由 156° 向 0° 的转变.当将织物在 2.5 mol/L 的 TFA 中 ($pH = 0.5$) 浸泡 120 s,干燥后测量其接触角则又恢复到 $CA = 156^\circ$,这是 PANI 再次掺杂并转变为导电态的结果.聚苯胺在空气中良好的稳定性和掺杂/脱掺杂的可逆性,使得这种 PANI/CCT 表面的超疏水性能和超亲水性能可多次可逆转变.这种浸润性完全可逆变化的表面通常被称之为浸润性开关,具有重要的应用价值.而通过导电聚合物的原位聚合制备所得导电织物具有浸润性开关的作用,这种特性有望在气体检测方面得到应用,尤其是检测有毒

的酸、碱性气体.

3 结论

通过原位化学氧化自组装法制得了三氟乙酸掺杂的具有超疏水性能的聚苯胺/棉布复合导电织物.研究结果发现,聚苯胺纳米颗粒与微米级网状棉纤维共同组成的特殊微/纳米结构与低表面自由能 TFA 的掺杂作用是这种 PANI/CCT 表面具有超疏水性能的原因.此外,所得 PANI/CCT 的疏水性能可对外界酸度的变化发生快速响应,实现超疏水到超亲水的可逆转变,这种特性有望在开发酸度控制的浸润性开关中得到应用.

致谢 本文受到了北京航空航天大学环境学院朱英博士的很多帮助,在此深表感谢.

REFERENCES

1 Liu M J,Wang S T,Wei Z X,Song Y L,Jiang L. Adv Mater,2008,20 1 ~ 5

2 Zhu Ying(朱英),Zhang Jingchang(张敬畅),Zheng Yongmei(郑咏梅),Zhai Jin(翟锦),Jiang Lei(江雷). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报),2006,27(1) 196 ~ 198

3 Nakajima A,Fujishima A,Hashimoto K,Watanabe T. Adv Mater,1999,11 1365 ~ 1368

4 Feng L,Song Y L,Zhai J,Liu B Q,Xu J,Jiang L,Zhu D B. Angew Chem Int Ed,2003,42 800 ~ 802

5 Zhu Y,Li J M,He H Y,Wan M X,Jiang L. Macromol Rapid Commun,2007,28 2230 ~ 2236

6 Li H J,Wang X B,Song Y L,Liu Y Q,Li Q S,Jiang L,Zhu D B. Angew Chem Int Ed,2001,40 1743 ~ 1746

7 Luk Y Y,Abbott N L. Science,2003,301 623 ~ 626

8 Mahaveer D K,Matthew R N,Alec D,Nicolas H V. Langmuir,2008,24(8) 4238 ~ 4244

9 Zhao B,Moore J S,Beebe D J. Science,2001,291 1023 ~ 1026

10 Blosssey R. Nat Mater,2003,2 301 ~ 306

11 D ’Andrea S C,Fadeev A Y. Langmuir,2006,22 3962 ~ 3963

12 Blosssey R. Nat Mater,2003,2 301 ~ 306

13 Lahann J,Mitragotri S,Tran T N,Kaido H,Sundaram J,Choi I S,Hoffer S,Somorjai Gr A,Langer R. Science,2003,299 371 ~ 374

14 Sun T L,Wang G J,Feng L,Liu B Q,Ma Y M,Jiang L,Zhu D B. Angew Chem Int Ed,2004,43 357 ~ 360

15 Peter F D,Nipa P,Nantanit W,Lambert C R,McGimpsey W G. Langmuir,2007,23(26) 13181 ~ 13187

16 He X Y,Yang W,Pei X W. Macromolecules,2008,41(13) 4615 ~ 4621

17 Josefina L,Daniel N,Emma Ö,Antoni P,Carlmark A,Johansson M,Hult A,Malmström E. Biomacromolecules,2008,9(8) 2139 ~ 2145

18 Athanassia A,Maria I. L,Dario P,Kleanthi L,Maria V,Elisa M,Costas F,Roberto C,Spiros H A. Langmuir,2006,22(5) 2329 ~ 2333

19 McFarland E W,Tang J. Nature,2003,421 616 ~ 618

20 MacDiarmid A G. Synthetic Met,1997,84 27 ~ 34

21 Ramanathan K,Bangar M A,Yun M,Chen W,Myung V N,Mulchandani A. J Am Chem Soc,2005,127 496 ~ 497

22 Li X,Wan M X,Wei Y,Shen J Y,Chen Z J. J Phys Chem B,2006,110(30) 14623 ~ 14626

23 Wan M X. Adv Mater,2008,20 2926 ~ 2932

24 Prakash R S,Radhakrishnan S. Mater Chem Phys,2002,77 117 ~ 133

25 Zhu Y,Hu D,Wan M X,Jiang L,Wei Y. Adv Mater,2007,19 2092 ~ 2096

26 Yan Y,Yu Z,Huang Y W,Yuan W X,Wei Z X. Adv Mater,2007,19 3353 ~ 3357

27 Zhu Y,Li J M,Wan M X,Jiang L. Polymer,2008,49 3419 ~ 3423

28 Huang K,Wan M X. Chem Mater,2002,14 3486 ~ 3492

29 Zhang Z M,Deng J Y,Shen J Y,Wan M X,Chen Z J. Macromol Rapid Commun,2007,28,585 ~ 590

30 Ding Hangjun(丁杭军),Zhu Changjin(朱长进),Zhou Zhiming(周智明),Wan Meixiang(万梅香). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(3) 282 ~ 288

31 Li X,Wan M X. Cryst Growth Des,2006,6(12) 2661 ~ 2666

32 Li X,Shen J Y,Wan M X,Chen Z J,Wei Y. Synth Met,2007,157 575 ~ 579

33 Guo Liying(郭立颖),Shi Tiejun(史铁钧),Li Zhong(李忠),Duan Yanpeng(段衍鹏),Wang Yugang(王于刚). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报),2008,29(9) 1901 ~ 1907

34 Wei Y,Tang X,Sun Y,Focke W W. J Polym Sci Part A Polym Chem,1989,27(7) 2385 ~ 2396

35 Wan M X,Yang J. J Appl Polym Sci,1995,55(3) 399 ~ 405

DOPING/DEDOPING PROCESS INDUCED WETTABILITY SWITCHING OF POLYANILINE-COATED CONDUCTIVE TEXTILE

JIN Junping, LI Xin, ZHANG Dequan, ZHAO Li

(Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R&D and Assessment, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029)

Abstract Polyaniline-coated conductive cotton textile (PANI/CCT) with superhydrophobic function was prepared *via* an *in situ* polymerization of aniline in the presence of trifluoroacetic acid (TFA) as the dopant and FeCl_3 as the oxidant. The SEM results present that the PANI nano-particles with diameter of about 200 nm evenly spread over on the surface of cotton fabrics with diameter of 10 ~ 20 μm . The structure characterizations further indicate that the cotton cellulose has certain doping function to the PANI, and there is a stronger chemical combination formed between them in the process of *in situ* polymerization than that in common coating. The contact angle of the PANI/CCT prepared at $[\text{TFA}]/[\text{ANI}] = 0.34$ is found as high as 160.5° . It is proposed that the super-hydrophobic function of the PANI/CCT results from synergetic effect of co-existence of micro/nanostructures with a low surface energy of TFA. Moreover, wettability of the PANI/CCT is reversibly varied from super-hydrophobic to super-hydrophilic induced by a doping with TFA and dedoping with ammonia gas, exposing a promising property for preparing acidity-controlled wettability switching.

Keywords Polyaniline, Conductive textile, Wettability switching, Doping/dedoping process