УДК 677.494
DOI 10.47367/0021-3497_2026_3_331

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ ТЕКСТИЛЬ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА*

ELECTRICALLY CONDUCTIVE COMPOSITE TEXTILE BASED ON POLYANILINE

С.Н. МАЛАХОВ[1], А.А. ПАУТОВА[2], С.Н. ЧВАЛУН[1]

S.N. MALAKHOV[1], A.A. PAUTOVA[2], S.N. CHVALUN[1]

**([1]Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт",
[2]МИРЭА – Российский технологический университет)**

**([1]National Research Centre "Kurchatov Institute",
[2]MIREA – Russian Technological University)**

E-mail: s.malakhov@mail.ru

В работе показана возможность получения электропроводящего композиционного текстиля на основе полианилина и коммерчески доступных полиимидных полотен. Исходные и конечные образцы охарактеризованы при помощи методов ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и растровой электронной микроскопии. Установлено влияние условий синтеза проводящего слоя на морфологию полианилина и характеристики композитных полотен. Показано, что полученные электропроводящие материалы характеризуются значениями линейного сопротивления до 20 кОм/см и могут быть использованы в органической электронике и других отраслях.

The paper shows the possibility of obtaining electrically conductive composite textiles based on polyaniline and commercial polyimide fabrics. Initial and final samples were characterized by IR spectroscopy, X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy. The influence of the conditions of synthesis of the conductive layer on the morphology of polyaniline and characteristics of the composite webs was established. It was shown that the obtained electrically conductive materials were characterized by values of linear resistance up to 20 kΩ/cm and can be used in organic electronics and other industries.

Ключевые слова: текстиль, полиимид, полианилин, композиты, синтез, электропроводящие материалы.

Keywords: textile, polyimide, polyaniline, composites, synthesis, electrically conductive materials

Введение

В настоящее время в связи с развитием «умной» одежды и носимой электроники все большую актуальность и практическую значимость приобретает создание гибких и легких полностью органических электропроводящих материалов, которые могут быть использованы в качестве различных токопроводящих компонентов, сенсоров и актуаторов [1, 2]. При этом традиционные текстильные материалы на основе как природного, так и синтетического сырья являются диэлектриками. Один из самых простых подходов к достижению требуемого

* Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт» с использованием оборудования Ресурсного центра «Оптика» НИЦ «Курчатовский институт».

результата – нанесение на конечное изделие покрытия из электропроводящего полимера.

Такие покрытия могут быть нанесены на изделия из натуральных и синтетических материалов, в т. ч. материалов специального назначения, таких как полиимиды. Полиимиды – это класс полимеров, отличающихся целым рядом полезных свойств, в т. ч. высокой термостойкостью с возможностью работы от криогенных температур до +300°С, устойчивостью к УФ-воздействию, низким влагопоглощением, хорошими физико-механическими и диэлектрическими свойствами. В виде пленок, волокон, тканей и иных конечных форм полиимиды могут быть использованы при создании защитной одежды и покрытий, в микроэлектронике как изоляторы и оптические компоненты, как основа для создания композитных материалов для авиации и космонавтики и т. д. [3].

Среди проводящих полимеров, которые можно использовать для нанесения на текстиль, одним из наиболее распространенных является полианилин (ПАНИ), что во многом обусловлено простотой и дешевизной его синтеза при достаточно высокой электропроводности [4]. При этом за счет варьирования условий синтеза возможно получение ПАНИ с различными свойствами и морфологией: микро- и наночастицы гранулярного типа, нановолокна (наностержни), микросферы, пластины и т. д. [5…7]. При создании гибких электропроводящих материалов в качестве непроводящих матриц для нанесения слоя ПАНИ могут быть использованы различные нетканые материалы (например, получаемые методами электроформования), губки, пены, аэрогели [9…17] и т. д. В то же время большая часть подобных высокотехнологичных материалов не выпускается в промышленном масштабе, что ограничивает возможность практического внедрения получаемых композитных материалов.

Целью данной работы является получение электропроводящих композиционных материалов с различной морфологией поверхности на основе полианилина и коммерческого полиимидного текстиля, а также изучение влияния условий синтеза ПАНИ на свойства получаемых материалов.

Материалы и методы

В работе использовали гидрохлорид анилина 99%, персульфат аммония (ПСА) 98%, лимонную кислоту 99,5% (Acros Organics, Бельгия), анилин 99% (Central Drug House Ltd, Индия), соляную кислоту (хч, «Компонент-Реактив», Россия) и гидрат аммиака (33%, Alfa Aaesar, Германия).

Синтез проводящего слоя осуществляли по методикам [6…8] на коммерчески доступных полиимидных полотнах Yilun (Changchun Hipolyking Ltd, Китай) плотностью 70 г/м^2. Фрагменты материала размерами 3x1,5 см выдерживали 2 часа в растворе анилина в 1М соляной кислоте (pH 0), 0,05М лимонной кислоте (pH 4) или 0,3М гидрате аммиака (pH 11) для диффузии мономера, после чего добавляли инициатор (водный раствор ПСА). Мольное соотношение мономера с инициатором составляло 1:1,25. По окончании синтеза материал извлекали из реакционной среды, промывали для удаления избытков ПАНИ, используя для этого 0,1М раствор соляной кислоты, 0,01М лимонной кислоты или 0,03М гидрат аммиака, и далее сушили на воздухе в течение 24 ч.

ИК-спектроскопию выполняли на ИК-Фурье спектрометре Thermo Fisher Scientific Nicolet iS5 с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения iD5 ATR в диапазоне 4000…550 см$^{-1}$. Рентгеноструктурный анализ образцов проводили на пропускание с использованием дифрактометра Rigaku SmartLab (CuKα излучение, λ=1.5408 Å). Микрофотографии образцов получали при помощи растрового электронного микроскопа Thermo Fisher Scientific Phenom XL при ускоряющем напряжении 5 кВ без напыления токопроводящего покрытия. Электрофизические характеристики определяли при помощи прецизионного мультиметра HP 3478A.

Результаты и обсуждение

Исходя из РЭМ-изображений, можно отметить, что полиимидный материал вы-

полнен в классическом полотняном переплетении с расстоянием между рядами нитей около 350 мкм (рис. 1 – РЭМ-изображение полиимидного полотна после синтеза ПАНИ, во врезке – оптические фотографии материала до и после синтеза в среде HCl). Основа и уток состоят из 80 филаментных нитей, при этом диаметр индивидуального филамента составляет 10,6±0,4 мкм. Исходный материал имеет типичный для полиимидов желто-оранжевый цвет, после синтеза в кислой среде он становится темно-зеленым, что характерно для ПАНИ. Стоит отметить, что благодаря стадии отмывки избытков ПАНИ покрывает только поверхность индивидуальных филаментов, а межволоконное пространство остается незаполненным, т. е. морфология макрообразца не претерпевает значимых изменений.

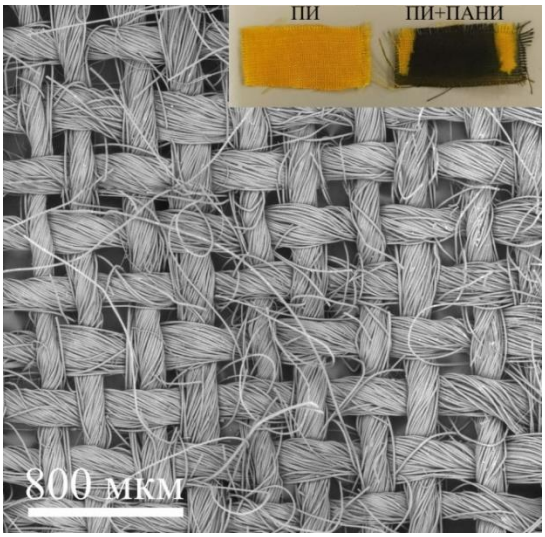


Рис. 1

После синтеза толщина филаментов увеличивается до 10,9±0,4 мкм. Это позволяет сделать вывод о том, что толщина слоя ПАНИ составляет около 150 нм, что согласуется с результатами измерений толщины слоя ПАНИ на сколах волокон (150…200 нм).

Морфология поверхности волокон представлена на рис. 2. Как видно из микрофотографий (рис. 2 – морфология поверхности волокон после синтеза ПАНИ в соляной (а), лимонной (б) кислотах и гидрате аммиака (в)), во всех случаях на филаментах присутствует тонкий гладкий сплошной слой ПАНИ, который образуется первым вне зависимости от условий синтеза. И лишь затем на его поверхности начинают формироваться индивидуальные частицы (и их агрегаты), форма которых определяется средой синтеза: гранулярная в соляной кислоте (сильная кислота), нанофибриллы в лимонной кислоте (слабая кислота), микросферы в гидрате аммиака (щелочная среда). Большая часть таких частиц удаляется на стадии отмывки от избытков ПАНИ, в результате чего на выходе остаются преимущественно волокна с тонким однородным слоем синтезированного полимера. В то же время при использовании в качестве исходного сырья гидрохлорида анилина образования нанофибрилл в слабокислой среде не происходит – в этом случае образующиеся частицы имеют гранулярную морфологию. Таким образом, получение нанофибрилл в слабокислой среде возможно только при синтезе непосредственно из анилина.

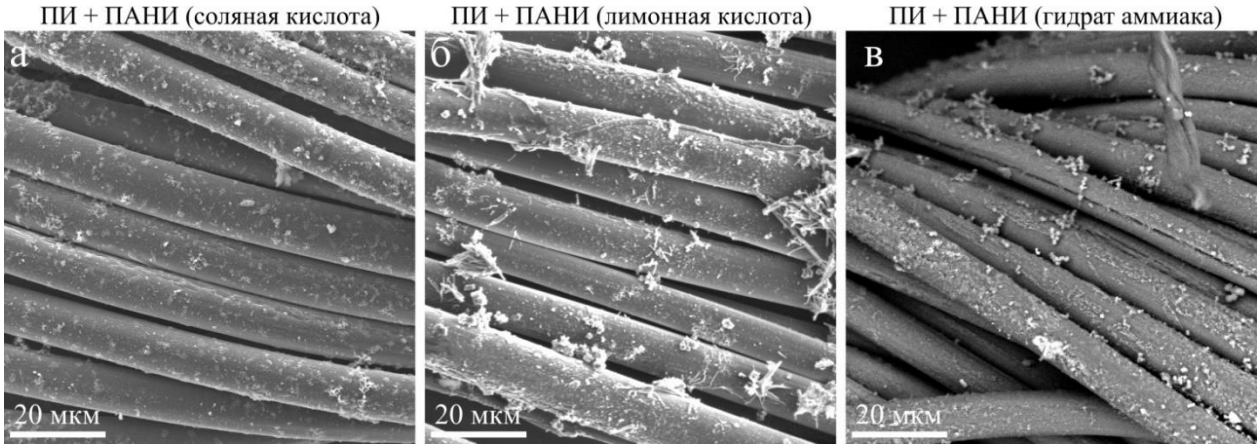
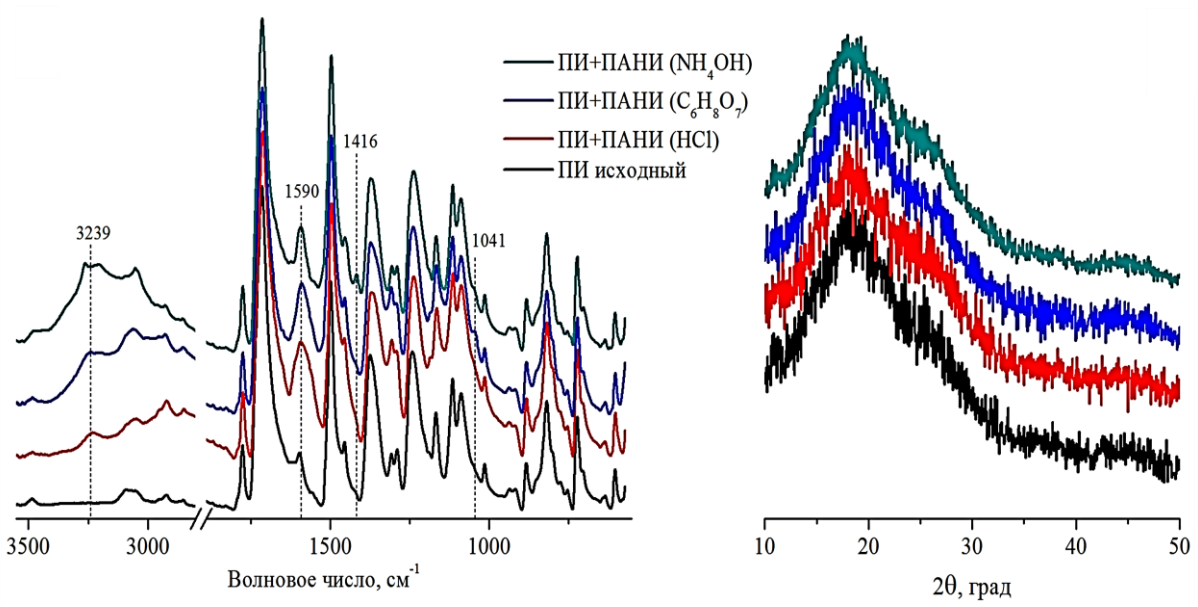


Рис. 2

ИК-спектры образцов представлены на рис. 3, а. Исходный полиимидный текстиль характеризуется набором полос поглощения, типичных для данного класса полимеров [18]. После синтеза ПАНИ в спектрах появляется ряд новых полос поглощения. Так, в области 3200-3300 см$^{-1}$ наблюдаются валентные колебания N–H, причем положение максимума зависит от среды, в которой происходил синтез: 3230 см$^{-1}$ для соляной кислоты, 3239 см$^{-1}$ для лимонной кислоты и две полосы (3204 и 3264 см$^{-1}$) при синтезе в щелочной среде [19]. При 1590 см$^{-1}$ наблюдаются валентные колебания хиноидных колец, а полоса колебаний бензеноидных колец в области 1505 см$^{-1}$ перекрывается более сильной полосой колебаний полиимида [15, 19]. Для материалов, полученных в лимонной кислоте и гидрате аммиака, также наблюдается полоса поглощения при 1041 см$^{-1}$, соответствующая колебаниям остаточных сульфогрупп [6]. В образце, синтезированном в щелочной среде, присутствует полоса валентных колебаний феназиновых колец при 1416 см$^{-1}$, которая характерна для олигомеров анилина [20].



а) б)

Рис. 3

Большеугловые дифрактограммы образцов (рис. 3, б) характеризуются наличием основного максимума при 18° и еще нескольких более слабых рефлексов, при этом после синтеза ПАНИ значимого изменения картины рентгеновского рассеяния не наблюдается. Это может быть связано как с очень слабыми рефлексами ПАНИ в силу его малого количества по отношению к текстильной матрице, так и со слабой упорядоченностью кристаллической решетки в целом. Схожую ситуацию наблюдали и ранее при синтезе ПАНИ на других волокнистых матрицах [15, 17].

Измерение электрофизических свойств показало, что линейное сопротивление полученных материалов при синтезе из 0,1М анилина в сильнокислой среде составляет 30 кОм/см, при синтезе в слабокислой среде – 2 МОм/см. Это хорошо коррелирует с электропроводностью чистого ПАНИ, полученного в аналогичных условиях, где разница также составляет около 2 порядков величины: 3,7 См/см для синтеза в соляной кислоте и 0,036 См/см – в лимонной [6]. Увеличение концентрации реагентов позволяет улучшить электропроводность материалов: так, при синтезе из 0,2М анилина в сильнокислой среде линейное сопротивление конечного композиционного материала составляет 20 кОм/см. Линейное сопротивление для материалов, полученных в щ-

елочной среде, составляет более 500 МОм/см и значимо не изменяется при попытках его допирования в парах соляной кислоты. Это может быть связано с тем, что в таких условиях образующиеся продукты преимущественно состоят из олигомеров анилина (для которых и характерна сферическая морфология [21]), внутри которых также может быть капсулирован и чистый анилин [6].

ВЫВОДЫ

В работе получены и охарактеризованы композиционные текстильные материалы на основе полианилина и коммерчески доступного полиимидного полотна. Показано, что во всех средах первоначально происходит покрытие волокон тонким равномерным слоем ПАНИ, после чего начинается рост характерных для данной среды частиц (гранул, нанофибрилл или микросфер). Состав материалов и образование ПАНИ на поверхности текстиля подтверждено данными ИК-спектроскопии. Установлено, что наилучшими электрофизическими свойствами обладают материалы, полученные в сильнокислой среде, что позволяет применять их для создания «умной» одежды и различных устройств органической электроники, таких как элементы памяти, конденсаторы и топливные элементы.

REFERENCES

1. *Stoppa M., Chiolerio A.* Wearable Electronics and Smart Textiles: a Critical Review // Sensors. 2014, 14 (7). P. 11957…11992.

2. *Persson N.K., Martinez J.G., Zhong Y. etc.* Actuating Textiles: Next Generation of Smart Textiles // Advanced Materials Technologies. 2018, 3 (10). P. 1700397.

3. *Liaw D.J., Wang K.L., Huang Y.C. etc.* Advanced Polyimide Materials: Syntheses, Physical Properties and Applications // Progress in Polymer Science. 2012, 37 (7). P. 907…974.

4. *Bhadra S., Khastgir D., Singha N.K., Lee J.H.* Progress in Preparation, Processing and Applications of Polyaniline // Progress in Polymer Science. 2009, 34 (8). P. 783…810.

5. *Hao J., Zhao W., Zhang H. etc.* Controlled Synthesis of PANI Nanostructures Using Phenol And Hydroquinone as Morphology-Control Agent // Polymer Bulletin. 2018, 75. P. 2575…2585.

6. *Stejskal J., Sapurina I., Trchová M. etc.* Oxidation of Aniline: Polyaniline Granules, Nanotubes, and Oligoaniline Microspheres // Macromolecules. 2008, 41(10). P. 3530…3536.

7. *Yin J., Xia X., Xiang L. etc.* The Electrorheological Effect of Polyaniline Nanofiber, Nanoparticle and Microparticle Suspensions // Smart Materials and Structures. 2009, 18 (9). P. 095007.

8. *Stejskal J., Gilbert R.G.* Polyaniline. Preparation of a Conducting Polymer (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. 2002, 74 (5). P. 857…867.

9. *Chatzidaki E.K., Favvas E.P., Papageorgiou S.K. etc.* New Polyimide-Polyaniline Hollow Fibers: Synthesis, Characterization and Behavior in Gas Separation // European Polymer Journal. 2007, 43 (12). P. 5010…5016.

10. *Muthukumar N., Thilagavathi G., Kannaian T.* Polyaniline-Coated Polyurethane Foam for Pressure Sensor Applications // High Performance Polymers. 2016, 28 (3). P. 368…375.

11. *Wang Y., Gao X., Fu Y. etc.* Enhanced Microwave Absorption Performances of Polyaniline/Graphene Aerogel by Covalent Bonding // Composites Part B: Engineering. 2019, 169. P. 221…228.

12. *Lv P., Zhao Y., Liu F. etc.* Fabrication of Polyaniline/Polyimide Composite Fibers with Electrically Conductive Properties // Applied Surface Science. 2016, 367. P. 335…341.

13. *Wang L., Xu X., Zhang C. etc.* Fabrication of Electrospun Polyetherimide/Polyaniline Self-Supporting Microfiber Membranes as Electrodes for Flexible Supercapacitors via In-Situ Polymerization // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2022. V. 651. P. 129796.

14. *Sheng M., Xiao Z., Deng S. etc.* A Super Water-Stable Polyaniline Sponge Sensor for Multifunctional Sensing of Physical and Chemical Stimuli // Sensors and Actuators A: Physical. 2025, 387. P. 116398.

15. *Chen D., Miao Y.E., Liu T.* Electrically Conductive Polyaniline/Polyimide Nanofiber Membranes Prepared via a Combination Of Electrospinning and Subsequent In Situ Polymerization Growth // ACS Applied Materials & Interfaces. 2013, 5 (4). P. 1206…1212.

16. *Cheng K., Li H., Zhu M. etc.* In Situ Polymerization of Graphene-Polyaniline @ Polyimide Composite Films with High EMI Shielding and Electrical Properties // RSC Advances. 2020, 10 (4). P. 2368…2377.

17. *Malakhov S.N., Demina I.M., Chvalun S.N.* Multifunctional Nonwoven Conductive Materials Based on Polyaniline and Commodity Polymers // Nanobiotechnology Reports. 2024, 19. P. 949…955.

18. *Yang Y., Yin D., Xiong R. etc.* FTIR and Dielectric Studies of Electrical Aging in Polyimide Under AC

Voltage // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2012, 19 (2). P. 574…581.

19. *Trchová M., Stejskal J.* Polyaniline: The Infrared Spectroscopy of Conducting Polymer Nanotubes (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. 2011, 83 (10). P. 1803…1817.

20. *Stejskal J., Trchová M.* Aniline Oligomers versus Polyaniline // Polymer International. 2012, 61 (2). P. 240…251.

21. *Jing Y., Wang R., Shi C., Wang R.* Comparative Study of the Formation Mechanism of Polyaniline Nanorods and Nanotubes through In Situ NMR Technique // Applied Magnetic Resonance. 2021, 52. P. 1581…1589.

Рекомендована тематическим семинаром «Органические и гибридные наноматериалы» Курчатовского КК НБИКС-пт НИЦ «Курчатовский институт». Поступила 02.10.25.