

Нетканые материалы (полотна) сополи(уретан-имидов), аппретированные электропроводящим полипирролом

© А.Л. Диденко, М.А. Шишов, А.М. Камалов, И.Ю. Сапурина, А.Э. Бурсиан, Н.Н. Сапрыкина, А.С. Иванова, В.Е. Крафт, Г.В. Ваганов, В.Е. Юдин, В.М. Светличный, В.В. Кудрявцев

Филиал НИЦ „Курчатовский институт“ —ПИАФ—ИВС, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vanilin72@yandex.ru

Поступило в Редакцию 5 мая 2025 г.

В окончательной редакции 24 июня 2025 г.

Принято к публикации 24 июня 2025 г.

Нетканые проницаемые маты, составленные из нановолокон поли(уретан-имидов), аппретированы электропроводящей формой полипиррола путем гетерофазного синтеза полипиррола на поверхности поли(уретан-имидных) нановолокон. Электропроводность исходной матрицы (10^{-10} – 10^{-12} S/cm) после аппретирования полипирролом увеличилась на десять порядков и достигла 1.5 ± 0.5 S/cm. Материал имеет омические вольт-амперные характеристики и высокую электрическую стабильность в диапазоне ± 1.0 V при наложении постоянного и переменного электрического потенциала. Композиты имеют перспективы применения в качестве изделий медицинского назначения, а также мембран с электроуправляемыми свойствами.

Ключевые слова: сополи(уретан-имиды), электроформование, полипиррол.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.24.62098.8012

Сополи(уретан-имиды) (СПУИ) являются производными высокопрочных термостойких жесткоцепных полиимидов и гибкоцепных полиуретанов. Молекулярное строение СПУИ определяется общей формулой $[A-(B)_k]_n$ [1], где A — жесткий блок ароматического имида, обрамленного уретановыми группами, B — гибкий блок алифатического полиэфира, входящего в состав полиуретана. Такая структура макромолекул обуславливает фазовое разделение доменов, образованных жесткими и гибкими блоками, и обеспечивает уникальные свойства СПУИ как высокотеплостойкого и высокопрочного эластомера [2–6]. В работах [7,8] показана возможность использования метода электроформования для получения из сополи(уретан-имиды) пористых нетканых матов с регулируемой толщиной и плотностью. На основе преполимеров СПУИ получены нетканые проницаемые маты, состоящие из нановолокон. Далее с целью придания материалу электропроводящих свойств нетканая матрица СПУИ была аппретирована электропроводящей формой полипиррола (ППи) путем гетерофазного синтеза ППи на поверхности нановолокон [9]. Следует отметить, что ППи поддерживает как электронный, так и ионный тип проводимости.

Цель настоящей работы состоит в получении электропроводящего гибкого нетканого мата СПУИ–ППи, исследовании структуры и механических свойств композита в сопоставлении с исходным СПУИ, а также изучении электропроводящих характеристик СПУИ–ППи, включая его электрическую стабильность.

В синтезе СПУИ использованы следующие мономеры: пиромеллитовый ангидрид ($> 99\%$, CAS: 89-32-7), 4,4'-диаминодифениловый эфир ($> 98\%$, CAS: 101-80-4), „Tokyo Chemical Industry“; поликапролактондиол с молекулярной массой $M_n = 2000$ ($> 98\%$,

CAS: 101-80-4), 2,4-толуилendiизоцианат ($> 99.5\%$, CAS 584-84-9), Aldric. Применялись методы синтеза, приведенные в [10–15].

Структурная формула СПУИ в имидизованной форме имеет вид, показанный на рис. 1.

Электроформование преполимеров из растворов сополи(уретан-амидокислот) с характеристической вязкостью $[\eta] = 1.1 \cdot 10^2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ проводили на установке „Nanon-01A“ („МЕСС Со.“, Япония) при напряжении 25–30 kV. Образцы нетканых матов имели размеры $300 \times 210 \text{ mm}$ при толщине $\sim 100 \mu\text{m}$.

Матрица СПУИ аппретирована электропроводящей формой ППи путем гетерофазной полимеризации пиррола под действием FeCl_3 в качестве окислителя и в присутствии допирующего агента в виде паратолуолсульфокислоты. Реакция протекала при 0°C в течение 20 h в водно-спиртовом растворе, в котором присутствовала матрица СПУИ. По окончании синтеза матрица, получившая черную окраску ППи, промыта подкисленным водным раствором и высушена на воздухе.

Морфология материалов изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Supra-55 VP (SEM) (Carl Zeiss, Германия). Механические характеристики измеряли на универсальной разрывной машине Instron 5940 (Instron, Швейцария) в режиме одноосного растяжения со скоростью 10 mm/min на образцах в виде полос шириной 2 mm с длиной рабочей части 25 mm.

Поверхностное сопротивление электроформованных материалов после модификации их с помощью ППи измерялось в соответствии с тестовой методикой ААТСС 76-2005 (ГОСТ 10589–87) с использованием прижимного электрода, состоящего из двух плоскопараллель-

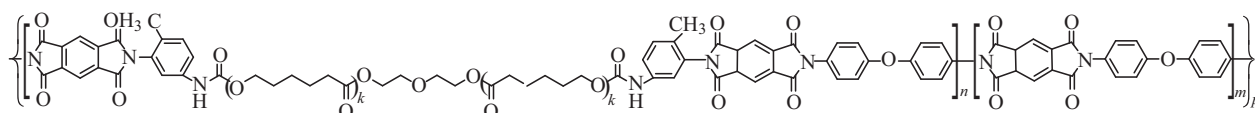


Рис. 1. Структурная формула СПУИ в имидизованной форме ($n = 1, m = 10$).

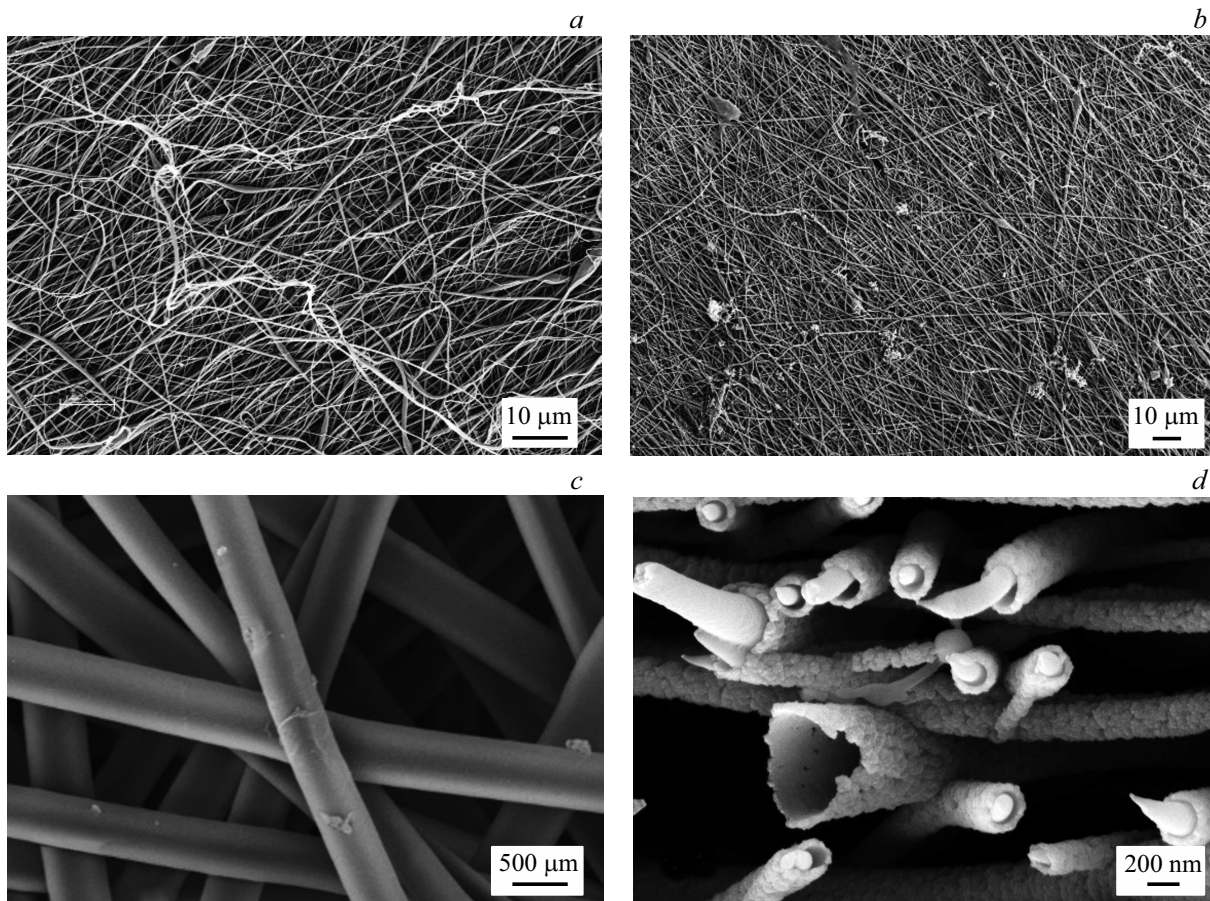


Рис. 2. СЭМ-изображения электроформованного мата СПУИ (a, c) и СПУИ–ППи (b, d) при разных увеличениях. Микрофотография на части d получена в месте слома мата СПУИ–ППи.

ных платиновых полос длиной 10 mm, закрепленных на расстоянии 10 mm друг от друга. Устройство накладывалось на образец и прижималось с усилием 10 N. Поверхностное сопротивление рассчитывалось по формуле $R = R_s l / w$, где R — сопротивление [Ω/sq], R_s — сопротивление [Ω], l — длина электродов, w — расстояние между электродами [9].

Сквозное сопротивление измерялось путем наложения с двух сторон образца плоских круглых электродов из нержавеющей стали диаметром 0.8 cm. На время измерения электроды зажимались пружинным динамометром с контролируемым усилием 10 N.

Сопротивление рассчитывалось по формуле $R = \frac{\rho l}{S}$, где R — сопротивление [Ω], ρ — искомое удельное сопротивление [Ω/mm], S — площадь контакта образца с электродом [mm^2], l — расстояние между электродами [mm]. Толщины образцов измерялись микрометром (МКЦ-25 Эталон) с ценой деления 0.001 mm [16].

Электрическое сопротивление ППи, полученного в тех же экспериментальных условиях, определялось четырехточечным методом на порошках ППи, спрессованных в виде таблеток. Для сопоставления характеристик порошковых и электроформованных материалов параметры Ω/sq пересчитывались в единицы S/cm удельной электропроводности материалов. Измерения проводились с использованием вольтметра-амперметра Keithley 2010 и источника тока Keithley 237 при комнатной температуре и влажности [17,18].

Электрохимические характеристики композита СПУИ–ППи исследованы с помощью потенциостат-гальваностата ELINS P-30J в тefлоновой ячейке с плоскопараллельными платиновыми электродами [17,18].

Морфология электроформованных образцов СПУИ и СПУИ–ППи приведена на рис. 2. Видно (рис. 2, a, b), что образцы СПУИ и СПУИ–ППи представляют собой однородные маты, состоящие из протяженных волокон

субмикронного диаметра. Волокна уложены равномерными слоями преимущественно перпендикулярно друг другу, межволоконные пространства порядка $1\text{ }\mu\text{m}$ как для СПУИ, так и для СПУИ–ППи. На поверхности мата СПУИ–ППи (рис. 2, *b*) видны редкие светлые „островки“ — это осадок ППи, который не закреплен на поверхности волокон. Изображения с большим увеличением (рис. 2, *c, d*) позволяют рассмотреть индивидуальные волокна. В случае СПУИ (рис. 2, *c*) волокна гладкие, а в случае СПУИ–ППи (рис. 2, *d*) поверхность волокон шероховатая, она покрыта оболочкой плотноупакованных частиц ППи диаметром $30\text{--}40\text{ nm}$. Изображение скола мата СПУИ–ППи (рис. 2, *d*) позволяет увидеть, что сплошной оболочкой ППи покрыто каждое волокно СПУИ. Толщина оболочки определяется размерами наночастиц ППи и в данном случае составляет $30\text{--}40\text{ nm}$. Таким образом, композит СПУИ–ППи имеет структуру „волокно в оболочке“, где протяженные волокна СПУИ субмикронного диаметра инкапсулированы в слое ППи, который представляет собой монослой плотноупакованных сферических наночастиц.

В таблице приведены механические характеристики СПУИ и СПУИ–ППи.

Видно, что прочностные характеристики и эластичность мата СПУИ при аппретировании ППи снижаются. Механические свойства нетканых материалов определяются конкретной сферой применения и могут быть значительно улучшены с помощью таких технологий, как дополнительная ориентация, термопрессование волокон и каландрирование.

Высокое электросопротивление полиимидов и полиуретанов известно [19–21]. Для матов СПУИ оно составляет $10^{10}\text{--}10^{12}\text{ S/cm}$. Для матрицы СПУИ–ППи электросопротивление измерено по методике ААТСС 76-2005 в единицах Ω/sq . Поверхностное сопротивление составляет $65 \pm 6\ \Omega/\text{sq}$, сквозное $80 \pm 10\ \Omega/\text{mm}$ при толщине образца $0.105 \pm 0.008\text{ mm}$. Пересчет данных в единицы S/cm дает результат 1.5 S/cm . Таким образом,

Деформационно-прочностные свойства СПУИ и СПУИ–ППи

Образец	Прочность при растяжении, МПа	Модуль упругости, МПа	Деформация до разрыва, %
СПУИ	24 ± 3	240 ± 20	50 ± 10
СПУИ–ППи	15 ± 2	260 ± 10	13 ± 2

электропроводность СПУИ–ППи на десять порядков выше, чем в случае СПУИ, и близка к проводимости нативного ППи ($\sim 10\text{ S/cm}$) [22].

На рис. 3 приведены данные об электрической стабильности СПУИ–ППи при наложении на образец постоянных или переменных потенциалов в диапазоне $\pm 1\text{ V}$. Образцы тестировались как в сухом состоянии, так и в растворе водного электролита (0.9% NaCl). При наложении на СПУИ–ППи постоянного напряжения $+1$ или -1 V (при расстоянии между электродами 1 cm) образец демонстрирует стабильный ток $18 \pm 0.8\text{ mA}$ (рис. 3, *a*). Смачивание образца электролитом ведет к небольшому начальному возрастанию тока до 20 mA благодаря „включению“ ионной проводимости, а затем к медленному его спаданию, что указывает на формирование двойного электрического слоя, который экранирует и снижает тем самым потенциал электродов. Результаты воспроизводимы.

При наложении на СПУИ–ППи циклического пилообразного потенциала в диапазоне $\pm 1\text{ V}$ (рис. 3, *b*) наблюдается синхронное изменение токов в образце, при этом пиковые значения токов не снижаются, что указывает на стабильность материала. Амплитуды токов в увлажненном образце (линия 2) на 2 mA больше, чем в сухом, что также связано с наличием ионной составляющей проводимости в образце.

В заключение следует отметить, что сочетание пористой проницаемой структуры с хорошими механическими свойствами и электропроводностью открывает

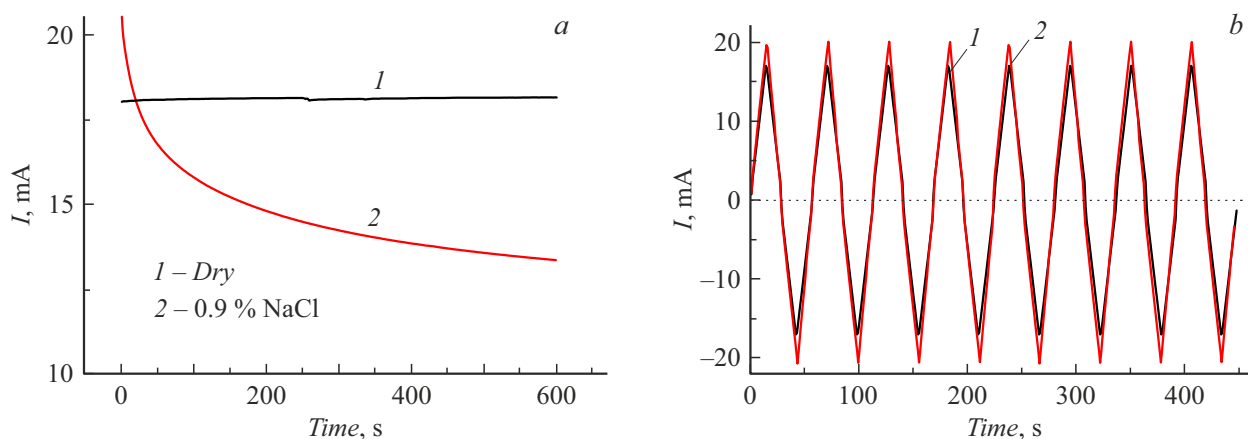


Рис. 3. Токи, протекающие по СПУИ–ППи при наложении на образец постоянного потенциала $+1\text{ V}$ (*a*) и циклического пилообразного потенциала с амплитудой $\pm 1\text{ V}$ при смене знака потенциала каждые 28 s (*b*). 1 — сухой образец, 2 — образец в электролите.

перспективы использования СПУИ–ППИ в сенсорике и биомедицинских приложениях. На основе полученных материалов могут быть разработаны технологические компетенции для гибкой электроники.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема НИР „Полимерные и композиционные материалы для перспективных технологий“, рег. № 1023031700040-5-1.4.4).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.M. Gerkin, B.L. Hilker, in *Encyclopedia of materials: science and technology* (Elsevier, 2001), p. 730–732.
- [2] *Polyurethane-imide membranes and their use for the separation of aromatics from non-aromatics*, patent US 4929358 (publ. 29.05.1990).
- [3] X. Solimando, J. Babin, C. Arnal-Herault, M. Wang, D. Barth, D. Roizard, J.-R. Doillon-Halmenschlager, M. Poncot, I. Royaud, P. Alcouffe, L. David, A. Jonquieres, *Polymer*, **131**, 56 (2017). DOI: 10.1016/j.polymer.2017.10.007
- [4] B. Masiluanis, J. Hroutz, J. Balyrian, M. Ilavsky, K. Dusek, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1941 (1987). DOI: 10.1002/app.1987.070340512
- [5] T. Ueda, S.-I. Inoue, *Open J. Org. Polym. Mater.*, **8**, 1 (2018). DOI: 10.4236/ojopm.2018.81001
- [6] T. Ueda, T. Nishio, S.-I. Inoue, *Open J. Org. Polym. Mater.*, **7**, 47 (2017). DOI: 10.4236/ojopm.2017.74004
- [7] А.С. Нестерова, Е.М. Иванькова, Г.В. Ваганов, А.Л. Диденко, А.М. Камалов, Е.Н. Попова, Т.С. Анохина, И.Л. Борисов, В.Е. Крафт, В.Е. Юдин, А.О. Малахов, В.В. Кудрявцев, *Инж.-физ. журн.*, **97** (6), 1550 (2024). https://www.itmo.by/publications/jeptr/bibl/?ELEMENT_ID=28609
- [8] A.S. Nesterova, A.L. Didenko, G.V. Vaganov, A.M. Kamalov, T.S. Anokhina, I.L. Borisov, V.E. Kraft, V.E. Yudin, A.O. Malakhov, V.V. Kudryavtsev, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **98** (12), 2879 (2024). DOI: 10.1134/S0036024424702169
- [9] I.Yu. Sapurina, V.V. Matrenichev, E.N. Vlasova, M.A. Shishov, E.M. Ivan'kova, I.P. Dobrovolskaya, V.E. Yudin, *Polym. Sci. B*, **62** (2), 116 (2020). DOI: 10.1134/S156009042001008X
- [10] А.Л. Диденко, А.Г. Иванов, Е.А. Богданова, В.Е. Смирнова, Г.В. Ваганов, Е.Н. Попова, Д.А. Кузнецов, И.А. Кобыхно, Е.С. Васильева, О.В. Толочко, В.М. Светличный, В.Е. Юдин, В.В. Кудрявцев, *Изв. АН. Сер. хим.*, № 9, 1746 (2021). [A.L. Didenko, A.G. Ivanov, E.A. Bogdanova, V.E. Smirnova, G.V. Vaganov, E.N. Popova, D.A. Kuznetsov, I.A. Kobychno, E.S. Vasiliyeva, O.V. Tolochko, V.M. Svetlichnyi, V.E. Yudin, V.V. Kudryavtsev, *Russ. Chem. Bull.*, **70**, 1746 (2021). DOI: 10.1007/s11172-021-3279-z].
- [11] А.Л. Диденко, Д.А. Кузнецов, В.Е. Смирнова, Е.Н. Попова, Г.В. Ваганов, А.Г. Иванов, В.Е. Юдин, В.М. Светличный, В.В. Кудрявцев, *Изв. АН. Сер. хим.*, № 2, 369 (2020). [A.L. Didenko, D.A. Kuznetsov, V.E. Smirnova, E.N. Popova, G.V. Vaganov, A.G. Ivanov, V.E. Yudin, V.M. Svetlichnyi, V.V. Kudryavtsev, *Russ. Chem. Bull.*, **69**, 369 (2020). DOI: 10.1007/s11172-020-2769-8].
- [12] А.Л. Диденко, А.Г. Иванов, Е.А. Богданова, В.Е. Смирнова, Г.В. Ваганов, Е.Н. Попова, Д.А. Кузнецов, И.А. Кобыхно, Е.С. Васильева, О.В. Толочко, В.М. Светличный, В.Е. Юдин, В.В. Кудрявцев, *ЖПХ*, **94** (9), 1164 (2021). DOI: 10.31857/S0044461821090073 [A.L. Didenko, A.G. Ivanov, E.A. Bogdanova, V.E. Smirnova, G.V. Vaganov, E.N. Popova, D.A. Kuznetsov, I.A. Kobychno, E.S. Vasil'eva, O.V. Tolochko, V.M. Svetlichnyi, V.E. Yudin, V.V. Kudryavtsev, *Russ. J. Appl. Chem.*, **94** (9), 1240 (2021). DOI: 10.1134/S107042722109007X].
- [13] Д.А. Кузнецов, В.М. Светличный, А.Л. Диденко, Г.В. Ваганов, В.Ю. Елоховский, В.В. Кудрявцев, В.Е. Юдин, *ЖПХ*, **93** (10), 1418 (2020). DOI: 10.31857/S0044461820100023 [D.A. Kuznetsov, V.M. Svetlichnyi, A.L. Didenko, G.V. Vaganov, V.Yu. Elokhovskiy, V.V. Kudryavtsev, V.E. Yudin, *Russ. J. Appl. Chem.*, **93** (10), 1491 (2020). DOI: 10.1134/S107042722010002X].
- [14] A.L. Didenko, D.A. Kuznetsov, A.G. Ivanov, G.V. Vaganov, E.N. Popova, V.M. Svetlichnyi, V.E. Yudin, V.V. Kudryavtsev, *Polym. Sci. C*, **62**, 90 (2020). DOI: 10.1134/S1811238220020046
- [15] А.Л. Диденко, В.Е. Смирнова, Е.Н. Попова, Г.В. Ваганов, Д.А. Кузнецов, В.М. Светличный, О.В. Толочко, Е.С. Васильева, В.Е. Юдин, В.В. Кудрявцев, *Изв. АН. Сер. хим.*, № 8, 1603 (2019). [A.L. Didenko, V.E. Smirnova, E.N. Popova, G.V. Vaganov, D.A. Kuznetsov, V.M. Svetlichnyi, O.V. Tolochko, E.S. Vasiliyeva, V.E. Yudin, V.V. Kudryavtsev, *Russ. Chem. Bull.*, **68** (8), 1603 (2019). DOI: 10.1007/s11172-019-2599-8].
- [16] Н.В. Смирнова, И.Ю. Сапурина, М.А. Шишов, К.А. Колбе, Е.М. Иванькова, В.В. Матреничев, В.Е. Юдин, *ЖТФ*, **90** (10), 1644 (2020). DOI: 10.21883/JTF.2020.10.49794.42-20 [N.V. Smirnova, I.Y. Sapurina, M.A. Shishov, K.A. Kolbe, E.M. Ivan'kova, V.V. Matrenichev, V.E. Yudin, *Tech. Phys.*, **65** (10), 1574 (2020). DOI: 10.1134/S1063784220100217].
- [17] К.А. Колбе, М.А. Шишов, И.Ю. Сапурина, Н.В. Смирнова, В.В. Кодолова-Чухонцева, Е.Н. Дресвянина, А.М. Камалов, В.Е. Юдин, *ЖТФ*, **91** (12), 2059 (2021). DOI: 10.21883/JTF.2021.12.51772.160-21 [K.A. Kolbe, M.A. Shishov, I.Yu. Sapurina, N.V. Smirnova, V.V. Kodolova-Chukhontseva, E.N. Dresvyanina, A.M. Kamalov, V.E. Yudin, *Tech. Phys.*, **67** (15), 2466 (2022). DOI: 10.21883/TP.2022.15.55275.160-21].
- [18] M.A. Shishov, V.E. Yudin, I.Y. Sapurina, N.V. Smirnova, *Biointerface Res. Appl. Chem.*, **13** (1), 96 (2023). DOI: 10.33263/BRIAC131.096
- [19] A.M. Kamalov, M.A. Shishov, N.N. Smirnova, V.V. Kodolova-Chukhontseva, I.P. Dobrovolskaya, K.A. Kolbe, A.L. Didenko, E.N. Ivan'kova, V.E. Yudin, P. Morganti, *J. Funct. Biomater.*, **13** (3), 89 (2022). DOI: 10.3390/jfb13030089
- [20] M.J. Abadie, A.L. Rusanov, *Practical guide to polyimides* (iSmithers Rapra Publ., Shawbury, 2007).
- [21] Д. Холден, Х.Р. Крихельдорф, Р.П. Куирк, *Термоэластопласты*, 3-е изд. (Профессия, СПб., (2011). [D. Holden, H.R. Kricheldorf, R.P. Quirk, *Thermoplastic elastomers*, 3rd ed. (Hanser Publ., Munich, 2004).].
- [22] T.A. Skotheim, J.R. Reynolds, *Handbook of conducting polymers. Conjugated polymers: theory, synthesis, properties and characterization* (CRC Press, Boca Raton, 2007), p. 1320.