

Электропроводящие волокнистые материалы со слоевой структурой

Я. В. Редько^a, * А. Н. Ющишина^b, О. В. Романкевич^c

^aКиевский национальный университет технологий и дизайна,
ул. Немировича-Данченко, 2, г. Киев, 01011, Украина

^bИнститут импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, * e-mail: yuiia@mksat.net

^cНиколаевский национальный университет им. В.А. Сухомлинского,
ул. Никольская, 24, г. Николаев, Николаевская область, 54000, Украина

Изучен процесс самоорганизации электропроводящего слоя наночастиц полианилина в ходе гетерокоагуляции на полиамидное волокно. Показано, что распределение частиц дисперсии полианилина, полученной окислительной конденсацией анилина, имеет нормальный характер с максимумом 150 нм. Установлено, что сопротивление волокнистых материалов с многослойным полианилиновым покрытием, полученных методом layer-by-layer, зависит от числа слоев и типа используемого поверхностно-активного вещества. Процесс гетерокоагуляции частиц полианилина на полиамидное волокно описан в рамках модели квазихимической реакции. Показано, что в этих условиях возникают структуры с ограниченным временем жизни, что способствует процессу их самоорганизации.

Ключевые слова: электропроводящие волокнистые материалы, полианилин, гетерокоагуляция, самоорганизация наночастиц.

УДК 677.014

Электропроводящие наноструктурированные материалы, не содержащие металлы, представляют интерес в ряде областей их использования [1–3]. При этом возможно образование различных структур, в частности, кристаллических за счет самоорганизации наночастиц. Характер образующихся структур, возможность управления их образованием представляют интерес как с научной [1–7], так и с практической точки зрения ввиду влияния на свойства наносистем. Одним из широко используемых электропроводящих полимеров является полианилин – жесткоцепной линейный полимер с сопряженными двойными связями вдоль цепи.

В работе [8] показана возможность получения электропроводящих волокон за счет осаждения на их поверхности по механизму гетерокоагуляции (в работе используется термин по [9, 10]) слоя наночастиц полианилина.

Цель данной работы – охарактеризовать процесс самоорганизации электропроводящего слоя наночастиц в процессе гетерокоагуляции на примере системы «полиамидное волокно – полианилин».

В работе в качестве волокнистого материала использовались трикотажное полиамидное волокно и комплексная полиамидная нить. Дисперсию полианилина получали окислительной конденсацией анилина в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) в красильной ванне [8]. В работе использовались: 1) неионогенные ПАВ – препарат ОС-20 – моноалкиловый

эфир полиэтиленгликоля на основе первичных жирных спиртов $C_nH_{(2n+1)}O(C_2H_4OH)$, где n около 18, $t \approx 20$; 2) анионоактивные ПАВ – сульфанол – алкилбензолсульфонат и катионоактивные ПАВ – алкамон ОС-2 [11].

Для выявления распределения частиц по размерам использовался лазерный седиментограф Mastersizer 2000 (Malvern, UK). Для решения поставленных задач применялись методы технологии текстильных материалов и определения электрофизических характеристик комплексных нитей. При выявлении количества полианилина на волокне применялась фотоколориметрия растворов волокон в серной кислоте. Концентрация полианилина в ванне принималась пропорциональной концентрации анилина до синтеза [8].

На рис. 1 приведены кривые распределения частиц полианилина по размерам в дисперсии.

К наночастицам относят по формальному признаку частицы размером менее 100 нм [12]. По сути, более верен подход С. Липатова: частица относится к коллоидным (к наночастицам), если при уменьшении размеров появляются качественно новые свойства [13]. В наносистемах возможно широкое распределение по размерам: при многократном диспергировании или обратимом процессе агрегирования реализуется логарифмически нормальное распределение по размерам частиц [14]. Во многих случаях частицы со средним размером между 100 и 1000 нм также рассматривают в качестве наночастиц, так

как одни частицы попадают в область размеров менее 100 нм, а часть из них может являться динамическими агломератами, состоящими из частиц с размером менее 100 нм. Как следствие, исследуемые в работе дисперсии полианилина рассматриваются в качестве наносистем.

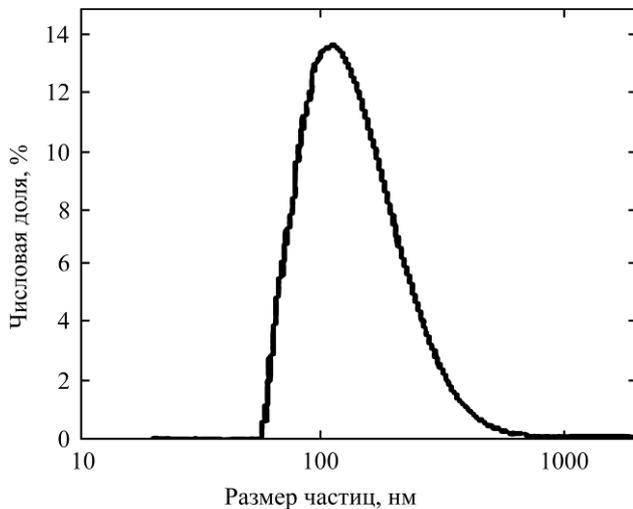


Рис. 1. Дифференциальная кривая распределения частиц полианилина в дисперсии по размерам.

На рис. 2 приведена в координатах уравнения Ленгмюра зависимость оптической плотности растворов волокнистых материалов, содержащих полианилин (D), от концентрации полианилина в ванне (C) в присутствии: 1) неионогенного препарата ОС-20 и 2) катионоактивного алкамона ОС-2.

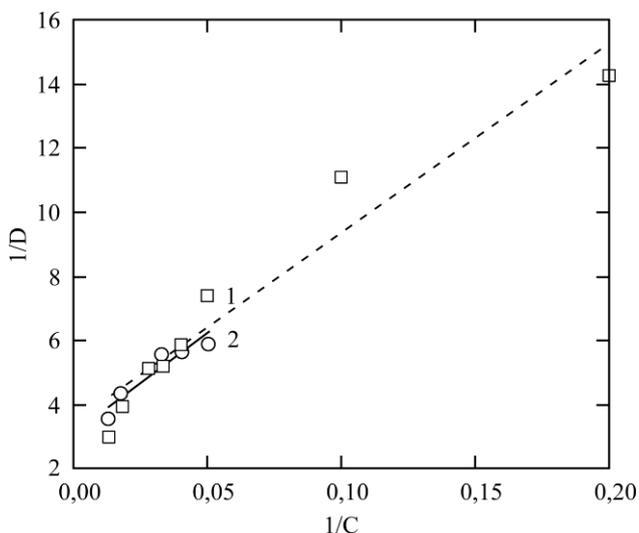


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов окрашенных волокнистых материалов (D) от концентрации полианилина в ванне (C) в присутствии: 1) препарата ОС-20 и 2) алкамона ОС-2.

Уравнение Ленгмюра выведено и используется для описания адсорбции, например молекул на поверхности в виде мономолекулярного слоя [15]. Известно [16, 17], что осаждение наночастиц на поверхность может происходить в виде

монослоев за счет самоорганизации, в частности, возможен синтез монослоев полианилина на пленках [18].

На рис. 3 показана зависимость потенциальной энергии взаимодействия от расстояния между двумя пластинами в соответствии с теорией ДЛВО [19, 20]. Дальнейшее развитие этой теории привело, в принципе, к сходным выражениям для взаимодействия между сферическими частицами [21]. Процесс дезагрегации при коагуляционном равновесии становится возможным при небольшой глубине второго минимума, и агрегаты коллоидных частиц, возникающие в результате дальнего взаимодействия, могут распадаться [10, 19]. Наличие адсорбционно-сольватного барьера не исключает возможность равновесия процессов агрегации – дезагрегации (сорбция – десорбция наночастиц при гетерокоагуляции) в коллоидных системах [19, 21].

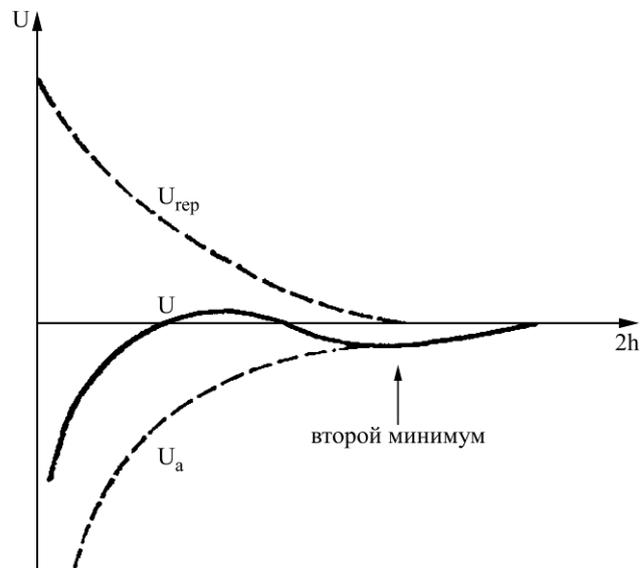
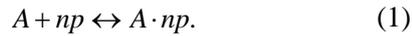


Рис. 3. Кривые потенциальной энергии в зависимости от расстояния между пластинами ($2h$) [19]. \bar{U}_{rep} – энергия отталкивания; \bar{U}_a – энергия притяжения; $\bar{U} = \bar{U}_{rep} + \bar{U}_a$.

Мы рассматриваем только равновесный обратимый процесс коагуляции, независимо от причин подобного взаимодействия поверхности подложки и наночастиц дисперсии. Представим равновесие между процессами гетерокоагуляции и пептизации (сорбция – десорбция) коллоидных частиц на поверхности в виде квазихимической обратимой реакции.

Использование обратимой квазихимической реакции принято при выводе уравнения Ленгмюра при исследовании процессов молекулярной адсорбции [15]. Равновесие между поверхностными «активными» центрами A , наночастицами дисперсии np и временно осевшими на поверхности наночастицами $A \cdot np$ определяется квазихимическим уравнением обратимой реакции:



Если максимальная концентрация (активных центров поверхности A), потенциально способных образовывать соединения с наночастицами в соотношении 1:1, равна $C_{A,\infty}$, то концентрация активных центров, оставшихся свободными, определяется величиной $(C_{A,\infty} - C_{A,np})$. При концентрации наночастиц в дисперсии C_{np} константа равновесия для реакции (1):

$$K = \frac{C_{A,np}}{C_{np}(C_{A,\infty} - C_{A,np})}. \quad (2)$$

В координатах $1/C_{A,np} = f(1/C_{np})$ уравнение (2) преобразуется в уравнение прямой:

$$\frac{1}{C_{A,np}} = \frac{1}{C_{A,\infty}} + \frac{1}{K C_{A,\infty}} \cdot \frac{1}{C_{np}}. \quad (3)$$

Анализ уравнений (2) и (3) показывает, что при образовании монослоя частиц дисперсной фазы в обратимом процессе гетерокоагуляции изотерма сорбции аналогична по форме уравнению Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции на межфазной поверхности. Совпадение уравнений для мономолекулярной адсорбции [15, 19], для растворения с образованием сольватов [22], для гетерокоагуляции наночастиц на поверхности волокна обусловлено реализацией ситуации, когда образуется соединение с ограниченным временем жизни (процесс обратим), что создает условия для прохождения процесса самоорганизации наночастиц с созданием упорядоченной структуры, в частности, монослоя наночастиц на поверхности волокна – подложки.

Полиамидное волокно в кислых средах (при $pH < 5$) имеет положительный заряд поверхности [23], наночастицы полианилина, синтезированные в присутствии анионактивного ПАВ – сульфанола, – обладают отрицательным зарядом, как следствие, гетерокоагуляция в данном случае протекает по классическому механизму [9] – как взаимодействие частиц с противоположным зарядом. Электростатическое взаимодействие частиц достаточно интенсивно для необратимости процесса. Как следствие, при использовании сульфанола в качестве стабилизатора зависимость количества красителя на волокне от концентрации полианилина в ванне не описывается уравнением, совпадающим по форме с уравнением Ленгмюра. Отсутствие возможности перестройки осажденного слоя, по-видимому, может приводить к структуре слоя, подобной фрактальной структуре при агрегации, ограниченной диффузией.

Известно послойное осаждение (layer-by-layer) полиэлектролитов, белков, коллоидных

частиц на подложку [16–18, 24]. Метод layer-by-layer может быть применим для увеличения электропроводности, по сути, композиционного материала «волокно – слой электропроводящего полимера» на поверхности. В методе layer-by-layer одноименность или разноименность зарядов поверхности и осаждаемых частиц различной природы играет важную роль [16–18, 24]. В работе проводился многостадийный синтез электропроводящего слоя анилина с использованием на каждой стадии дисперсий, стабилизированных ПАВ, образующих мицеллы с зарядом, противоположным заряду поверхности волокнистого материала. На рис. 4 (кривая *a*) приведена зависимость изменения сопротивления волокнистого материала от количества стадий осаждения полианилина при реализации процесса многостадийного крашения при синтезе полианилина. Каждая последующая стадия осаждения проводилась со сменой типа ПАВ и, как следствие, со сменой заряда наночастиц полианилина.

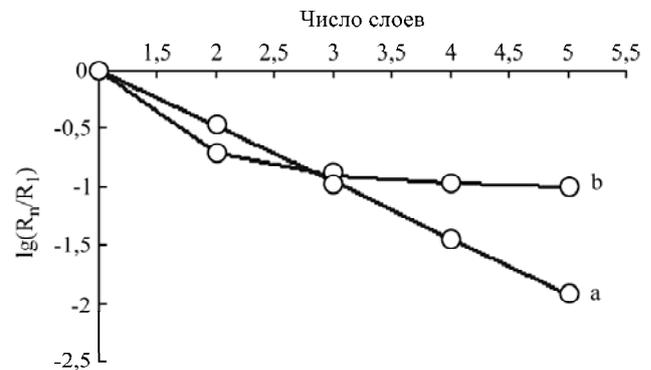


Рис. 4. Изменение сопротивления волокнистого материала от количества стадий осаждения полианилина при реализации процесса многостадийного крашения при синтезе полианилина. R_n/R_1 – отношение сопротивлений при n слоев полианилина, нанесенных последовательно, к сопротивлению при одном слое; *a* – осаждение со сменой типа ПАВ; *b* – осаждение при неизменности типа ПАВ, использованного при получении дисперсии полианилина.

Таким образом, при осаждении осуществлялся процесс классической гетерокоагуляции [9, 10], когда участвуют разноименно заряженные поверхности (в нашем случае поверхности частиц полианилина и волокнистого материала). С увеличением количества осажденных слоев существенно изменялось сопротивление материала (на два порядка). Характер электростатического взаимодействия обеспечивал регулярность в уменьшении сопротивления с каждым последующим слоем (\approx в 3 раза). Зависимость $\lg(R_n/R_1)$ от n описывается эмпирическим уравнением $\lg(R_n/R_1) = 0,478n - 0,478$.

Иной характер имеет зависимость изменения сопротивления волокнистого материала от количества стадий осаждения полианилина при реализации процесса многостадийного крашения

при синтезе полианилина в условиях использования на каждой стадии одного и того же ПАВ. На рис. 4 (кривая *b*) отмечено изменение сопротивления при проведении 5 стадий осаждения полианилина в присутствии анионного ПАВ – сульфанола. Неизменность знака заряда частиц полианилина на каждой стадии приводит к эффективной гетерокоагуляции на первой стадии осаждения (положительный ζ -потенциал волокна и отрицательный из-за адсорбции на поверхности наночастиц полианилина сульфанола ζ -потенциал наночастиц). При проведении последующих стадий осаждения происходит замедление сопротивления с увеличением количества стадий при отрицательном ζ -потенциале наночастиц и поверхности волокна (и по-видимому, с прогрессирующим уменьшением количества сорбированного полианилина).

Изменение сопротивления при многостадийном нанесении наночастиц полианилина с неизменным использованием анионного ПАВ (рис. 4, кривая *b*), подобно адсорбции по БЭТ, [25–27] – энергия взаимодействия первого слоя адсорбированных молекул значительно больше, чем энергия взаимодействия между каждым последующим слоем.

При рассмотрении полимолекулярной адсорбции в рамках уравнения БЭТ используется модель возникающей структуры адсорбционного слоя, представленная на рис. 5. Согласно этой модели, процесс состоит из одновременной адсорбции на поверхности твердого тела и на ранее адсорбированных молекулах первого, второго, третьего или других слоев [25–27]. При нанесении следующего слоя наночастиц полианилина, синтезированных в присутствии сульфанола, продолжают «достраивание» существующего слоя или слоев осаждаемых частиц на подложку и возникновение нового слоя в процессе обратимой гетерокоагуляции частиц на поверхности подложки. В связи с этим модель строения слоя БЭТ осуществима при замене молекул на наночастицы.

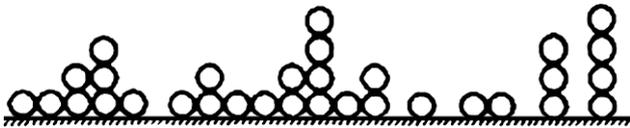


Рис. 5. Модель структуры адсорбционного слоя физической адсорбции по БЭТ на поверхности твердого тела [27].

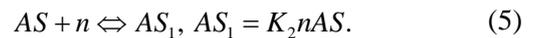
При выводе уравнения БЭТ для адсорбции, совпадающего по форме с уравнением БЭТ для процессов, связанных с абсорбцией низкомолекулярных веществ, часто используется квазихимический подход [27–32]. Поскольку модель БЭТ может быть применена для процесса многослойной обратимой гетерокоагуляции наноча-

стиц на поверхности подложки, то алгоритм вывода уравнения, принятый в работах [30–32], использован для описания подобного процесса гетерокоагуляции.

Рассмотрим гетерокоагуляцию монодисперсных наночастиц на 1 моле активных центров *A*, которая сопровождается обратимым многослойным осаждением наночастиц на поверхность подложки. В работе координационное число активного центра подложки принимается равным 1. Первым актом является взаимодействие *n* наночастиц с подложкой, образуя *AS* (первая координационная сфера в соответствии с моделью БЭТ [25–27]) с константой равновесия *K*₁:



Определим среднечисленную длину цепи наночастиц в модели БЭТ, которые присоединены к первому слою частиц. Присоединение частицы к *AS* в ходе обратимого процесса взаимодействия наночастиц во втором слое с константой равновесия *K*₂:



Следующая стадия:



Во второй и последующих стадиях для взаимодействия наночастиц принимается: $K_2 \cong K_3 \cong \dots \cong K_i$. Аналогичный подход используется при рассмотрении цепи обратимых реакций при поликонденсации в предположении независимости реакционной способности концевых групп от степени полимеризации [33–36]. Для *i*-й стадии (*i*-го слоя) количество наночастиц в цепочке (при $\alpha = K_2 n$, $\beta = AS \pm$):



Для *i*-й стадии (каждый последующий слой заполняется менее плотно, рис. 5):

$$\alpha = n K_2 = n \frac{AS_i}{n AS_{i-1}} = \frac{AS_i}{AS_{i-1}} < 1. \quad (8)$$

Суммарное число цепей разной длины, образованных взаимодействующими наночастицами (модель БЭТ, рис. 5), которые начинаются в первом слое наночастиц, осевших на поверхность при обратимой гетерокоагуляции, определяется

суммой $\sum_{i=1}^{\infty} AS_i = \beta \sum_{i=1}^{\infty} \alpha^i$, которая при $\alpha < 1$ равна:

$$\beta \sum_{i=1}^{\infty} \alpha^i = \beta \left(\sum_{i=0}^{\infty} \alpha^i - 1 \right) = \beta \frac{\alpha}{1 - \alpha}. \quad (9)$$

Суммарное количество наночастиц *a*, осевших на поверхность в виде цепей различной

длины (в цепь не входят наночастицы, которые непосредственно контактируют с поверхностью), при многослойной обратимой гетерокоагуляции определяется суммой $\beta \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot \alpha^i$, которая при $\alpha < 1$ равна [37]:

$$a = \beta \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot \alpha^i = \beta \sum_{i=0}^{\infty} i \cdot \alpha^i = \beta \frac{\alpha}{(1-\alpha)^2}. \quad (10)$$

В модели БЭТ длина «цепи» молекул адсорбированного вещества у активного центра статистически меняется (рис. 5) от одного активного центра к другому [25–27]. В работе принимается, что при обратимой гетерокоагуляции на активном центре ситуация аналогична. Среднечисленное количество наночастиц N_n , входящих в последовательности (цепи) наночастиц:

$$N_n = \beta \sum_{i=1}^{\infty} i \alpha^i / \beta \sum_{i=1}^{\infty} \alpha^i = 1 / (1-\alpha). \quad (11)$$

Полученное выражение для среднечисленного количества наночастиц в цепи совпадает с аналогичным по смыслу уравнением для определения среднечисленной степени полимеризации при поликонденсации [33, 34]. В данном случае поверхность, образованная наночастицами, осевшими по механизму гетерокоагуляции, не будет «гладкой», а самоорганизация наночастиц приведет к образованию поверхности с выступами произвольной длины. Из-за статистического распределения наночастиц по размерам в реальной дисперсии шероховатость поверхности дополнительно увеличится.

Имеется существенное различие между коагуляцией в объеме дисперсии однородных частиц и гетерокоагуляцией на поверхности [21]. Разные условия устойчивости в объеме дисперсии (аналогичные по природе, например, по знаку и величине константы Гамакера, по знаку и величине ζ -потенциала) и вблизи поверхности – подложки (различные по природе, например, по знаку и величине константы Гамакера, по знаку и величине ζ -потенциала). Отсюда потенциально различная устойчивость к агрегированию наночастиц в объеме и к оседанию при гетерокоагуляции на поверхность подложки. Из этого различия вытекают два следствия.

Первое – структурное, при пренебрежимо малой скорости коагуляции в объеме из-за высокой агрегативной устойчивости в объеме дисперсии образование многослойной коагуляционной структуры на поверхности подложки мало вероятно, так как, по сути, многослойность определяется возможностью агрегирования наночастиц друг с другом с образованием пространственной коагуляционной структуры на подложке (первый

слой – взаимодействие наночастицы непосредственно с подложкой).

Второе – технологическое. Известны золи, устойчивые к коагуляции в течение десятков лет, однако увеличение концентрации частиц дисперсной фазы, присутствие электролитов в коллоидном растворе уменьшают агрегативную устойчивость частиц в объеме дисперсии. Степень агрегативной устойчивости в объеме дисперсии должна быть достаточна для технологической устойчивости: система устойчива на протяжении времени, достаточного для осуществления нанотехнологии (крашение, покрытие, производство датчиков, элементов электронных схем и т.п.) – получение нанодисперсии и ее гетерокоагуляция на поверхности с реализацией заданной структуры.

Таким образом, пример системы ПКА – полианилин показывает, что изменение баланса сил притяжения и отталкивания наночастиц за счет изменения условий коагуляции в объеме и гетерокоагуляции (осаждения) на поверхности подложки может приводить к получению различных структур в процессе самоорганизации наночастиц и соответственно наносистем с различными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аксіментьєва О.І. *Електрохімічні методи синтезу та провідність спряжених полімерів*. Львів: Світ, 1998. 154 С.
2. Wallace Gordon G., Spinks Geoffrey M., Kane-Maguire Leon A.P., Teasdale Peter R. *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems*. 2nd ed. London, New York, Washington, D.C. CRC Press LLC, 2003.
3. Eftekhari Ali. *Nanostructured Conductive Polymers*. Wiltshire, Great Britain: John Wiley & Sons Ltd, 2010. 810 p.
4. Kotov N.A. *Nanoparticle Assemblies and Superstructures*. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006. 614 p.
5. Yoon S. Lee. *Self-Assembly and Nanotechnology: a Force Balance Approach*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008. 361 p.
6. Leite E.R., Ribeiro C. *Crystallization and Growth of Colloidal Nanocrystals*. N.Y.: Springer, 2012. 101 p.
7. Born P.G. *Crystallization of Nanoscaled Colloids*. N.Y.: Springer, 2013. 138 p.
8. Редько Я.В. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну*. 2010, 3(5), 129–134.
9. Песков Н.П. *Физико-химические основы коллоидной науки*. М.: ОНТИ, 1934. 325 с.
10. Зонтаг Г., Штрэнге К. *Коагуляция и устойчивость дисперсных систем*. Ленинград: Химия, 1973. 152 с.

11. Абрамзон А.А., Бочаров В.В. и др. *Поверхностно-активные вещества*. Справочник. Ленинград: Химия, 1979. 376 с.
12. *Nanofibers and Nanotechnology in Textiles*. Ed. P.J. Brown and K. Stevens. Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited, 2007. 544 p.
13. Липатов С.М. *Физико-химия коллоидов*. М.–Л.: ГНТИ, 1948. 372 с.
14. Колмогоров А.Н. *ДАН СССР*. 1941, **31**(2), 99–101.
15. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н., Киселев А.В., и др. *Курс физической химии*. Т. 1. М.: Химия, 1964. 624 с.
16. *Colloidal Particles at Liquid Interfaces*. Ed. Bernard P. Binks and Tommy S. Horozov. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 503 p.
17. *Self-Organized Morphology in Nanostructured Materials*. Ed. K. Al-Shamery, J. Parisi. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. 175 p.
18. Travas-Sejdic J., Soman R., Peng H. *Thin Solid Films*. 2006, **497**, 96–102.
19. Фридрихсберг Д.А. *Курс коллоидной химии*. Ленинград: Химия, 1984. 368 с.
20. Kralchevsky P.A., Danov K.D., Denkov N.D. *Chemical Physics of Colloid Systems and Interface. Handbook of Surface and Colloid Chemistry*. New York: CRC Press, 2002. Chapter 5. P. 137–344.
21. Дерягин Б.В. *Успехи химии*. 1979, **48**(4), 675–721.
22. Романкевич О.В. Доповіді Національної академії наук України. 2006, (4), 148–151.
23. Кричевский Г.Е., Корчагин М.В., Сенахов А.В. *Химическая технология текстильных материалов*. М.: Легпромбытиздат, 1985. 640 с.
24. *Multilayer Thin Films*. Ed. G. Decher, J.B. Schlenoff. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2003. 524 p.
25. Брунауэр С. *Адсорбция газов и паров*. Т. 1. *Физическая адсорбция*. М.: Издательство, 1948. 781 с.
26. Gregg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. London: Academic Press, Inc., 1982. 303 p.
27. Карнаухов А.П. *Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов*. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. 470 с.
28. Laatikainen M., Lindström M. *Acta Polytechn Scand Chem Technol Ser.* 1987, **178**, 105–116.
29. Ключев Л.Е., Гребенников С.Ф. *Журнал физической химии*. 1996, **70**(11), 2053–2058.
30. Романкевич О.В. *Доповіді Національної академії наук України*. 2007, (1), 152–156.
31. Романкевич О.В. *Химические волокна*. 2008, (5), 28–30.
32. Романкевич О.В. *Фазовые процессы в гетерогенных полимерных системах*. Киев: Наукова думка, 2012. С. 108–131.
33. Коршак В.В., Рафиков С.Р. *Синтез и исследование высокомолекулярных соединений*. М.–Л.: Изд-во Академии наук СССР, 1949. 446 с.
34. Бреслер С.Е., Ерусалимский Б.Л. *Физика и химия макромолекул*. М.–Л.: Наука, 1965. 509 с.
35. Соколов Л.Б. *Основы синтеза полимеров методом поликонденсации*. М.: Химия, 1979. 263 с.
36. Романкевич О.В. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну*. 2003, (1), 59–62.

Поступила 25.11.15

Summary

The article is devoted to the study of self-organization processes of conductive layer of polyaniline nanoparticles in heterocoagulation on a polyamide fiber. It is shown that the particle size distribution of polyaniline dispersion obtained by the oxidative condensation of aniline has a normal with a maximum of 150 nm. It is found that the resistance of the multilayer fibrous material with a polyaniline coating obtained by layer-by-layer depends on the number of layers and the type of the surfactants. The process of a heterocoagulation of polyaniline particles on the polyamide fiber is described by the quasi-chemical reaction model. It has been shown that under these conditions the structures with a limited lifetime and with the following self-organization are emerged.

Keywords: conductive fiber materials, polyaniline, heterocoagulation, self-organization of nanoparticles.