

УДК 541.64:537.3

## СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ. ПОЛИАЦЕТИЛЕН В МАТРИЦЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

© 1994 г. Л. М. Ярышева, С. А. Сайфуллина, Е. А. Розова, А. И. Сизов,  
Б. М. Булычев, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 18.06.93 г.

На основе высокодисперсных пористых матриц ПЭ, образующихся при вытяжке полимера в жидкой среде по механизму делокализованного крейзинга, получены электропроводящие полимерные смеси ПЭ с полиацетиленом. Полимерные смеси на основе такого рода пористых матриц характеризуются анизотропией механических и электрофизических свойств, обусловленной ориентацией макромолекул полиацетилена при полимеризации в порах.

### ВВЕДЕНИЕ

Интенсивные исследования в области электропроводящих полимеров обусловлены широкими перспективами их использования в различных областях науки и техники. Однако практическое применение таких материалов затруднено из-за их хрупкости, неплавкости, нерастворимости и, как следствие, невозможности формования из них изделий в виде пленок или волокон традиционными способами.

В связи с этим в настоящее время разрабатываются самые разнообразные способы модификации электропроводящих полимеров, среди которых наиболее перспективными являются способы, основанные на использовании полимерных смесей. При этом полимерные добавки могут вводиться на стадии синтеза электропроводящего полимера или использоваться в качестве матрицы, внутри которой происходит процесс полимеризации электропроводящего полимера. В последнем случае реализованы процессы полимеризации в предварительно набухшие полимерные пленки [1, 2] или в пористые мембранны [3 - 7].

Отличительной особенностью материалов, полученных с использованием пористых мембран, является то, что структура пор определяет степень дисперсности и морфологию, а следовательно, и физико-механические свойства электропроводящего компонента [3]. Это представляет несомненный интерес для получения композиционных материалов с заранее заданными свойствами.

В настоящей работе приведены результаты исследования физико-механических и электрофизических свойств электропроводящего материала нового типа – полимерной смеси, получен-

ной полимеризацией ацетиленена в пленке ПЭВП, пористость в которой создается путем вытяжки полимера в жидкых средах по механизму крейзинга. Ранее уже были разработаны подходы к получению полимерных смесей на основе таких пористых пленок и описаны закономерности изменения их структуры и механических свойств [8]. Задача нашей работы состояла в создании и изучении такого рода полимерных смесей с электропроводящим компонентом.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В герметический реактор для синтеза полиацетиленена объемом 250 см<sup>3</sup> помещали растягивающее устройство, в зажимах которого закрепляли пленку промышленного неориентированного ПЭВП с рабочей частью 25 × 35 мм. Перед вытяжкой пленку выдерживали в толуольном растворе катализатора, полученного по методике [9] (комплекс состава (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiH<sub>2</sub>AlH<sub>2</sub>, концентрация 2.7 - 3.2 ммоль/л), в течение 30 мин до достижения равновесной степени набухания. Вытяжку пленки ПЭ осуществляли в том же растворе на 200 или 400% со скоростью 2 мм/мин. После этого реактор охлаждали до -70°C, насыщали раствор очищенным ацетиленом (0.2 - 0.3 моль/л) и проводили процесс полимеризации в течение 30 - 40 мин при -60°C. Затем реактор медленно нагревали до комнатной температуры и оставляли образцы в реакторе на 1 сут. Далее пленки, закрепленные в растягивающем устройстве, переносили из реактора в бокс, заполненный сухим азотом, механически очищали поверхность пленки от геля полиацетиленена и многократно промывали толуолом. Отмытые образцы вновь помещали в реактор, сушили в вакууме при комнатной

температуре, извлекали из зажимов растягивающего устройства и хранили в герметических боксах в атмосфере аргона.

Для измерений электропроводности полученные пленки допировали иодом, выдерживая их в течение 1 ч в 5%-ном растворе иода в хлороформе. Удельную объемную электропроводность пленок и удельную поверхностную электропроводность пленок вдоль и поперек направления их вытяжки измеряли четырехзондовым методом. Напряжение подавали от источника питания постоянного тока Б5-49. Концентрацию полиацетилена в пленках определяли весовым методом.

Калориметрические исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы "Du Pont" модели 1090 (скорость нагревания 20 град/мин). ИК-спектроскопические исследования проводили на спектрофотометре "Beckman IR-4260". Микросрезы пленок по толщине вдоль оси вытяжки для оптико-микроскопических исследований готовили с помощью санного микротома. Для наблюдений в оптический микроскоп срезы помещали в иммерсионную жидкость. Механические испытания осуществляли на динамометре "Instron" (скорость растяжения 20 мм/мин). Образцы вырубали вдоль и поперек направления вытяжки пленки ПЭ в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части  $4 \times 10$  мм. Все физико-механические и электрофизические исследования полученных материалов проводили на воздухе в течение 1 - 6 сут после их приготовления.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс получения смеси ПЭ с полиацетиленом, рассматриваемый в настоящей работе, состоит из двух основных стадий. На первой из них производится одноосная вытяжка пленки ПЭ в толуоле, содержащем катализатор полимеризации ацетилена. Поскольку толуол является средой, в которой ПЭ способен набухать, вытяжка осуществляется по механизму, получившему название делокализованного крейзинга [10]. В результате в деформируемой пленке образуется высокодисперсная структура, состоящая из взаимопроникающих пор, разделенных фибрillами ориентированного полимера. Размеры пор и фибрill имеют близкие значения и, как было показано в работе [11], для ПЭ, деформированного в жидкостях, оказывающих пластифицирующее действие, составляют величину порядка нескольких нанометров.

Одновременно с образованием высокодисперсной пористой структуры происходит и включение в объем пор катализатора полимеризации. Аналогичные процессы ранее наблюдали на примере многих бикомпонентных систем (растворитель с добавкой низкомолекулярного соединения), используемых в качестве жидких сред для

вытяжки полимеров. Было показано, что при деформировании полимера в таких бикомпонентных системах происходит захват – адсорбция низкомолекулярного соединения в возникающую пористую структуру крейзов [12].

Полимеризация ацетилена осуществляется на второй стадии процесса при введении в раствор газообразного мономера. Этот процесс сопровождается интенсивным окрашиванием пленки в темно-фиолетовый, почти черный цвет. При этом, судя по отсутствию градиента в окраске микросрезов пленок по толщине, исследованных методом оптической микроскопии, образование полиацетилена в описанных условиях полимеризации происходит не только на поверхности пленки ПЭ, но и равномерно по всему объему пор.

Согласно работе [11], при 200 - 400%-ном деформировании ПЭ в жидких средах по механизму делокализованного крейзинга его пористость достигает 40 - 50%. Вследствие этого можно было ожидать получения композиционного материала, содержащего близкие к этим величинам количества полиацетилена. Однако, судя по весовым характеристикам, концентрация полиацетилена в пленке после ее высушивания не превышает 8%. Очевидно, что такое несоответствие между ожидаемым и полученным на опыте количеством полиацетилена можно объяснить образованием в порах матрицы в процессе полимеризации не монолитного полимера, а такого же рыхлого геля, содержащего более 90% растворителя, как и образующегося в объеме реактора.

Исследование этого материала методом ДСК показало, что температура и теплота плавления макрокомпонента смеси (ПЭ) идентичны соответствующим характеристикам, полученным для индивидуального гомополимера, что свидетельствует о фазовом разделении обоих компонентов смеси и наличии в ней протяженной фазы ПЭ. Вместе с тем ПЭ полностью не вымывается из этой смеси, даже при ее нагревании в декалине до 145°C, т.е. в условиях, когда исходная пленка ПЭ, приготовленная путем вытяжки в толуоле, растворяется на цело. Такое поведение смеси может быть объяснено образованием жесткого трехмерного каркаса полиацетилена, армирующего ПЭ-матрицу.

Ранее отмечалось, что полимеризация электропроводящего полимера в материалах с анизометрическими ориентированными порами приводит к заметной ориентации образующихся макромолекул вдоль оси пор [5], причем это свойство, видимо, в первую очередь определяется диаметром последних [4]. Для используемой в данной работе пористой матрицы ПЭ, полученной путем вытяжки полимера в жидких средах, была известна лишь ориентация низкомолекулярных соединений, включенных в поры. Критерием устойчивости этого состояния является минимум суммарной величины поверхностной и упругой

составляющей свободной энергии системы полимер–низкомолекулярное вещество [13]. Можно было предположить, что подобные высокодисперсные пористые матрицы способны оказывать влияние и на ориентацию макромолекул, в том числе и электропроводящего полимера. Действительно, при исследовании полученной нами полимерной смеси методом ИК-спектроскопии обнаружен четко выраженный эффект дихроизма.

При концентрации полиацетилена в пленке ПЭ около 8% в ИК-спектре помимо интенсивных полос поглощения ПЭ наблюдаются две характеристические полосы поглощения при 1015 и 446  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся соответственно к внеплоскостным деформационным колебаниям связи C–H в *транс*-изомере полиацетилена и к деформационным колебаниям связи C–C=C в *цик*-изомере (рис. 1). Две другие полосы поглощения полиацетилена при 3013 и 740  $\text{cm}^{-1}$  перекрываются полосами поглощения ПЭ и проявляются на спектре в виде слабовыраженных плеч.

В поляризованном свете у полос поглощения при 446 и 1015  $\text{cm}^{-1}$  возникает соответственно параллельный и перпендикулярный дихроизм с величинами дихроичного отношения 6.4 и 3.0 (рис. 2). Аналогичные изменения интенсивностей исследуемых полос поглощения характерны и для структуры ориентированного полиацетилена, в котором ориентация макромолекул задается традиционным способом за счет вытяжки [14, 15]. Анализ результатов ИК-спектроскопического исследования вытянутых тонких пленок полиацетилена в поляризованном свете [14, 15] и полученных нами полимерных смесей полиацетилена с ПЭ, позволяет сделать вывод о том, что ориентация макромолекул полиацетилена совпадает с направлением предварительной вытяжки пленки ПЭ в жидкой среде. Эффект дихроизма наблюдается только для пленок с объемным заполнением ПЭ-матрицы полиацетиленом. Для пленок, у которых полиацетилен синтезирован на поверхности ПЭ, изменения интенсивностей полос поглощения в поляризованном свете не происходит. Следовательно, ориентация макромолекул полиацетилена задается именно влиянием высокодисперсной пористой ориентированной матрицы ПЭ.

Таким образом, в полученной полимерной смеси ПЭ с полиацетиленом ориентированными являются обе фазы. Вследствие этого дальнейшее исследование механических и электрофизических свойств этих смесей проводили с учетом возможной их анизотропии в различных направлениях.

Результаты исследования механических свойств смесей ПЭ с полиацетиленом в сравнении со свойствами исходного недеформированного и деформированного в толуоле ПЭ представлены на рис. 3. На механические свойства недеформированного ПЭ направление растяжения практи-

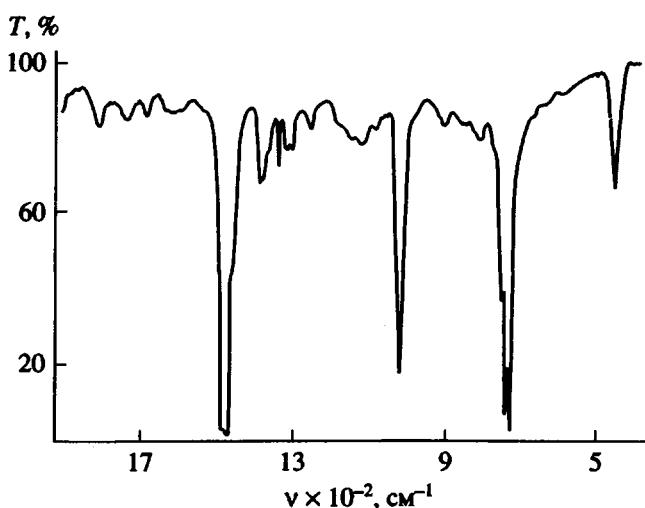


Рис. 1. ИК-спектр поглощения полимерной смеси ПЭ с полиацетиленом.

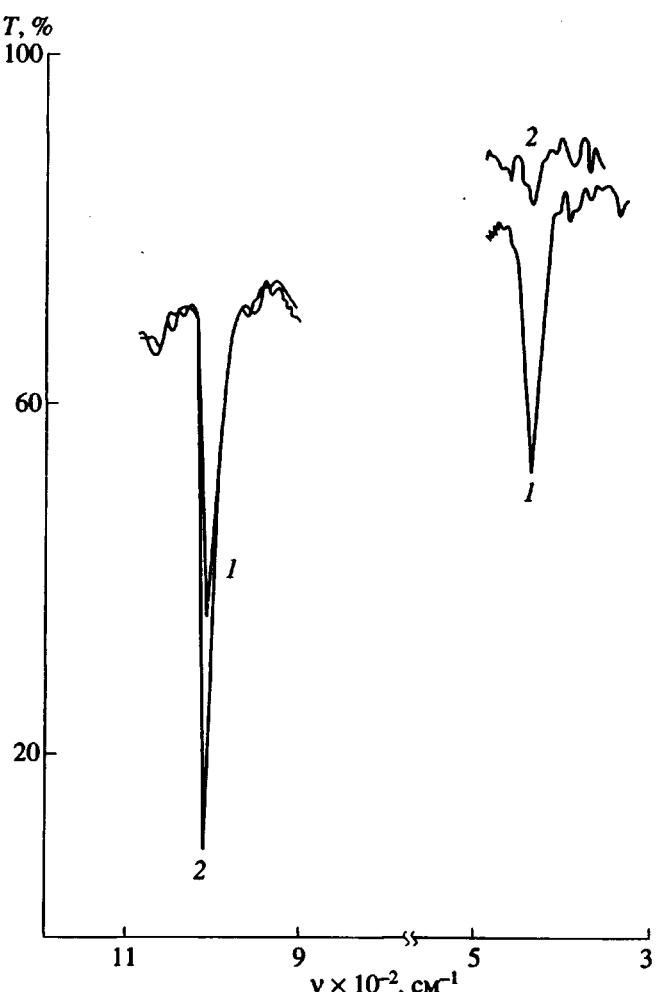


Рис. 2. ИК-спектры поглощения полиацетилена в матрице ПЭ при параллельном (1) и перпендикулярном (2) направлении плоскости поляризации относительно оси вытяжки ПЭ.

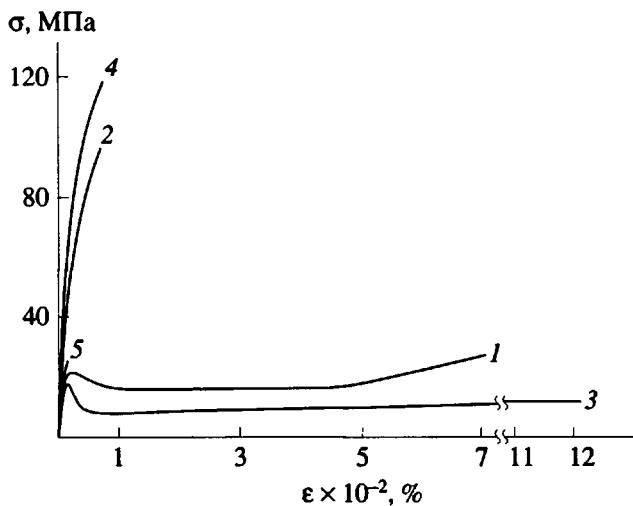


Рис. 3. Кривые растяжения исходного ПЭ (1), предварительно деформированного в толуоле ПЭ (2, 3) и полимерной смеси ПЭ с полиацетиленом (4, 5) параллельно (2, 4) и перпендикулярно (3, 5) оси вытяжки ПЭ в жидкой среде.

чески не оказывает влияния (кривая 1). Ориентация пористой полимерной матрицы ПЭ путем его вытяжки в толуоле приводит к характерному различию механических характеристик при растяжении образца вдоль и поперек оси предшествующей вытяжки. Растяжение пленки вдоль оси предварительной ориентации ПЭ (кривая 2) осуществляется при более высоком уровне напряжения и с меньшими разрывными удлинениями по сравнению с неориентированным ПЭ. И наоборот, растяжение поперек оси предварительной ориентации (кривая 3) осуществляется при более низком уровне напряжения, а разрывная деформация выше, чем для неориентированного ПЭ.

Подобная анизотропия механического поведения сохраняется и для смесей ПЭ с полиацетиленом (кривые 4, 5). Вклад полиацетиленов как более жесткоцепного полимера выражается в увеличении модуля упругости и разрывного напряжения при растяжении в обоих направлениях по сравнению как с исходным полимером, так и предварительно деформированным. Так, если модуль упругости исходного ПЭ составляет 460 МПа, а модули упругости пористого ориентированного ПЭ в параллельном и перпендикулярном направлениях относительно оси предварительной деформации равны соответственно 550 и 390 МПа, то аналогичные величины для смеси ПЭ с полиацетиленом составляют 790 и 570 МПа. Из приведенных данных видно, что заполнение полиацетиленом пористой матрицы ПЭ значительно снижает способность полученного материала к деформации в направлении, перпендикулярном оси предварительной ориентации. Исходя из сеточной модели строения полимеров, это свойство может быть

объяснено жесткой фиксацией ПЭ-каркаса молекулами полиацетиленов, что делает невозможным усадку пленки и переориентацию макромолекул ПЭ в противоположном направлении.

При исследовании электрофизических свойств полученных полимерных смесей были измерены величины удельной объемной и поверхностной электропроводности, а также проведена оценка анизотропии поверхностной электропроводности.

Анизотропия механических свойств полимерного материала предполагает анизотропию и его электрофизических свойств. На сегодняшний день самые высокие значения электропроводности получены для тонких вытянутых пленок полиацетиленов, дипированных иодом и измеренных в направлении оси ориентации макромолекул. Так, при 200%-ной степени вытяжки полиацетиленов на подложке из ПЭВП электропроводность, измеренная вдоль направления вытяжки ( $\sim 2600 \text{ Ом}^{-1}/\text{см}$ ), почти в 2 раза превышает электропроводность неориентированного полимера ( $\sim 1500 \text{ Ом}^{-1}/\text{см}$ ) и почти на порядок выше электропроводности, измеренной поперек направления вытяжки ( $\sim 300 \text{ Ом}^{-1}/\text{см}$ ) [16]. Аналогичного изменения электрофизических свойств можно ожидать и для полученной нами полимерной смеси.

Измерение удельной поверхностной электропроводности материала, содержащего ~8% полиацетиленов и обработанного раствором иода в хлороформе, показало, что на разных участках образца значения проводимости существенно отличаются друг от друга. Эти различия, видимо, объясняются вертикальным расположением исходной пленки ПЭ в реакторе синтеза, что приводит к значительному градиенту концентрации полиацетиленов по ее длине. Действительно, максимальные значения электропроводности наблюдаются в верхней части пленки, минимальные – в нижней. Таким образом, определенное по приведеному содержанию полиацетиленов в материале является интегральной величиной, не учитывающей градиента концентрации проводящего компонента по всей длине образца. В связи с этим все последующие измерения электропроводности в продольном и в поперечном направлениях проводили для одного и того же участка пленки и, во избежание окисления полиацетиленов на воздухе (за 10 сут хранения на воздухе электропроводность полиацетиленов снижается почти на порядок [17]), сразу же после извлечения дипированной и высушенной пленки из реактора.

Согласно работе [18], ПЭ является диэлектриком с удельной объемной электропроводностью порядка  $10^{-17} \text{ Ом}^{-1}/\text{см}$ . Введение в него даже сравнительно небольшого количества полиацетиленов (8%) и последующее дипирование полимерной смеси иодом способствует увеличению объемной электропроводности на 14 - 16 порядков, т.е. до  $(0.2 - 1.4) \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}/\text{см}$ . Этот факт, с учетом того, что удельная объемная электропровод-

ность чистого полиацетилена, полученного по аналогичной методике и допированного иодом, составляет  $\sim 1 \times 10^2 \text{ Ом}^{-1}/\text{см}$ , указывает на то, что структура полученной полимерной смеси обеспечивает низкий переколяционный порог электропроводности.

При измерении поверхностной электропроводности обнаружены различия измеряемых величин в зависимости от направления вытяжки матрицы ПЭ. Так, величина поверхностной электропроводности, измеренная на различных участках пленки вдоль направления вытяжки матрицы ПЭ, изменяется в пределах  $0.09 - 0.13 \text{ Ом}^{-1}/\text{см}$ , что в 3 - 10 раз превышает эту же величину, измеренную на тех же участках пленки, но в поперечном направлении ( $0.009 - 0.044 \text{ Ом}^{-1}/\text{см}$ ). Наблюдаемая анизотропия поверхностной электропроводности согласуется с определенной методом ИК-спектроскопии ориентацией макромолекул полиацетилена в пористой матрице ПЭ преимущественно вдоль оси ее вытяжки.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе показана принципиальная возможность получения электропроводящего композиционного материала путем проведения реакции его полимеризации внутри пор высокодисперской ориентированной ПЭ-матрицы. К сожалению, максимальное количество полиацетилена, внедренное в ПЭ-матрицу, в одноразовом эксперименте не превышает 8%, но, видимо, может быть увеличено при проведении нескольких циклов полимеризации с использованием одной и той же пленки, пористость которой вполне допускает внедрение до 50% второго компонента. Тем не менее даже при относительно небольшом содержании полиацетилена образует внутри пор собственный каркас, армирующий ПЭ-матрицу по всему ее объему. Специфика структуры пористой ориентированной матрицы ПЭ оказывает прямое влияние на характер структурообразования полиацетилена, в первую очередь обеспечивая преимущественную ориентацию его макромолекул в направлении, парал-

лельном оси вытяжки матрицы. Это приводит к хорошо выраженной анизотропии механических и электрофизических свойств материала.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Galvin M.E., Wnek G.E.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1983. V. 21. № 9. P. 2727.
2. *Rubner M.F., Tripathy S.K., Georger J., jr, Cholewa P.* // *Macromolecules.* 1983. V. 16. № 6. P. 870.
3. *Орленко А.П., Телешов Э.Н., Герасимов Г.Н.* // *Высокомолек. соед. А.* 1991. Т. 33. № 7. С. 1504.
4. *Cai Z., Martin C.R.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. V. 111. № 11. P. 4138.
5. *Liang W., Martin C.R.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. № 26. P. 9666.
6. *Van Dyke L.S., Martin C.R.* // *Langmuir.* 1990. V. 6. № 6. P. 1118.
7. *Martin C.R.* // *Adv. Mater.* 1991. V. 3. № 9. P. 457.
8. *Advances in Interpenetrating Polymer Networks.* / Ed. by Klempner D., Frisch K.C. Lancaster-Basel: Technomic Publishing Co., Inc., 1991. V. III. P. 53.
9. *Bulychev B.M., Evdokimova E.V., Sizov A.I., Soloveichik J.L.* // *J. Organomet. Chem.* 1982. V. 239. № 2. P. 313.
10. *Волынский А.Л., Шматок Е.А., Уколова Е.М., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. А.* 1991. Т. 33. № 5. С. 1004.
11. *Шматок Е.А.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1989. 162 с.
12. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // *Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров.* М.: Химия, 1984. 192 с.
13. *Москвина М.А.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1987. 22 с.
14. *Leising G.* // *Polym. Bull.* 1984. V. 11. № 5. P. 401.
15. *Electronic Properties of Conjugated Polymers* / Ed. by Kuzmany H. Berlin: Springer, 1987. P. 128.
16. *Conducting Polymers: Special Applications* / Ed. by Alcacer L. Dordrecht: Reidel, 1987. P. 65.
17. *Abd-Lefdil M., Cadene M.* // *J. Mat. Sci. Lett.* 1989. V. 24. № 8. P. 1048.
18. *Энциклопедия полимеров* М.: Сов. энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 941.

# Structure and Physico-Mechanical Properties of Electroconducting Composites Based on Highly Disperse Porous Polymer Matrices. Polyacetylene in HDPE Matrix

L. M. Yarysheva, S. A. Saifullina, E. A. Rosova, A. I. Sizov,  
B. M. Bulychev, A. L. Volynskii, and N. F. Bakeev

*Moscow State University  
Moscow, 119899 Russia*

**Abstract** – Highly disperse porous HDPE matrices prepared by polymer drawing in the liquid environment via delocalized crazing were used for preparation of electroconducting polyacetylene-HDPE composites. The composites obtained were shown to possess a marked anisotropy in both mechanical and electrophysical properties due to a preferential orientation of polyacetylene as a result of *in situ* polymerization of acetylene within the porous HDPE matrices.

---

Сдано в набор 29.10.93 г.  
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0  
Тираж 751 экз.

Подписано к печати 12.01.94 г.  
Усл. кр.-отт. 181 тыс.  
Заказ 617

Формат бумаги 60 × 88<sup>1</sup>/<sub>8</sub>  
Уч.-изд. л. 23.5  
Цена 200 р.