

УДК 541.64:539.24

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СЛОЕВ ПОЛИПИРРОЛА НА МИКРОПОРИСТОЙ ПЛЕНКЕ ПОЛИЭТИЛЕНА¹

© 1998 г. Е. Ю. Розова*, Г. А. Полоцкая*, А. Г. Козлов*, Г. К. Ельяшевич*,
М. Блега**, В. Кудела**

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

** Институт макромолекулярной химии Академии наук Чешской Республики
16206 Прага 6, пл. Гейровского, 2, Чешская Республика

Поступила в редакцию 14.11.97 г.

Принята в печать 15.01.98 г.

Изучены синтез и свойства слоев полипиррола, полученных методом окислительной полимеризации пиррола в газовой фазе *in situ* на пористой поверхности ПЭ-пленки. Для исследования синтеза пиррола на поверхности ПЭ-мембранных и свойств систем ПЭ–полипиррол с различным содержанием полипиррола использовали методы ультрафильтрации, газоразделения и электродиализа. Исследование кинетической зависимости позволило выделить три стадии полимеризации пиррола *in situ* на ПЭ-пленке. Установлено, что система, содержащая до 12% полипиррола, является проницаемой для жидкостей ультрафильтрационной мембраной. Композиционные системы ПЭ–полипиррол, допированные HCl, являются анионообменными мембранами. Было измерено их электролитическое сопротивление в постоянном и переменном токе в зависимости от содержания полипиррола. Проведены электронно-микроскопические исследования исходных ПЭ-пленок и композитов ПЭ–полипиррол, а также определены механические характеристики образцов с различным содержанием полипиррола в композите.

Широкое применение ионообменных мембран в таких областях электрохимии, как электролиз и электродиализ, а также возможность использования их в источниках тока и в электрохимических сенсорах вызывает большой интерес к мембранам этого класса. Появление так называемы электропроводящих полимеров привело к возникновению полимерных ионообменных мембран, которые могут быть использованы не только в электрохимических процессах, но и в качестве электродных материалов. Наиболее известны такие “проводящие” полимеры, как полиацетилен, полианилин и полипиррол, которые характеризуются высокой электропроводностью, сравнимой простотой получения и хорошей стабильностью (последнее относится в особенности к полианилину и полипирролу).

Кроме того, в последние годы было показано, что электропроводящие полимеры (в частности, полипиррол) – перспективные материалы для использования в мембранных процессах не только для транспорта ионов [1–3], но и для газоразделения [4], первапорации [5] и транспорта частиц нейтральных растворов [6, 7].

Существенным недостатком, исключающим возможность более детального исследования

свойств указанных полимеров, а также ограничивающим области их применения, является низкая механическая прочность. Известно несколько путей улучшения механических характеристик таких полимеров: ориентационная вытяжка пленок, сополимеризация с другими мономерами, полимеризация в присутствии латексов. Один из способов придачи этим полимерам нужных механических свойств – приготовление композитов путем смешения проводящих полимеров с другими материалами [8]. Возможна также полимеризация на поверхности частиц из другого полимера, например полимеризация пиррола на поверхности частиц ПВХ, диспергированного в водном растворе хлорного железа, с последующим прессованием из расплава [9]. Однако наиболее эффективным представляется нанесение проводящих полимеров на пористые полимерные подложки.

Объектом настоящего исследования был выбран полипиррол как один из наиболее перспективных проводящих полимеров [10]. Он может быть синтезирован достаточно простыми методами электрохимического или химического окисления [6, 7]. Кроме того, существует возможность изменения его свойств путем допирования, которое сильно влияет на проводимость, морфологию и другие характеристики проводящих полимеров.

Для получения композитов с полипирролом идеально подходят микропористые материалы,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33384а).

так как поры обеспечивают образование непрерывной проводящей сетки внутри образца и уменьшают время реакции при проведении полимеризации пиррола *in situ*. В качестве пористой основы в ряде работ использовали пористые ПК [11], ПП [12] и сплавы ПС [6]. Окислительной полимеризацией пиррола в полиимидной матрице получен проводящий композит полипиррол-ПИ [13]. В работе [14] слоя полипиррола был синтезирован на поверхности ионообменной мембранны NEOSEPTA AM методом окислительной полимеризации.

В качестве подложки для полипиррола может быть успешно использован ПЭ, поскольку он обладает хорошими механическими свойствами и устойчив к воздействию растворителей. В лаборатории термопластичных полимеров ИВС РАН методом, основанным на экструзии расплава ПЭ [15], получен новый тип микропористых ПЭ-мембран с размером пор 0.01–0.50 мкм. Было показано [16,17], что такие микропористые мембранны из ПЭ могут быть подходящей основой для электропроводящих композиционных материалов при получении проводящего слоя полимеризации из газовой фазы (полиацетилен) или при нанесении дисперсии (полианилинов) на развитую поверхность ПЭ-пленки. Было также обнаружено, что ПЭ-мембранны, полученные методом [15], обладают хорошей адгезией к проводящим полимерам, в то время как обычные пленки ПЭ практически не имеют адгезии к полимерным (и неполимерным) материалам.

В настоящей работе исследованы мембранны ПЭ-полипиррол, полученные методом окислительной полимеризации пиррола в газообразной фазе *in situ* на поверхности микропористой ПЭ-мембранны. Были изучены кинетическая зависимость полимеризации пиррола на поверхности ПЭ-мембранны, характер изменения механических свойств композита ПЭ-полипиррол во время полимеризации, а также электрохимические и селективные свойства мембран ПЭ-полипиррол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерной подложки использовали микропористую ПЭ-пленку, полученную из ПЭНД с $M_w = 1.4 \times 10^5$ методом, основанным на экструзии расплава ПЭ с последующим отжигом, одноосной вытяжкой и термофиксацией [15]. Толщина пленок 10–15 мкм; они проницаемы для жидкости в режимах ультра- и микрофильтрации.

Композиционную мембрану ПЭ-полипиррол получали следующим образом. Микропористую ПЭ-пленку обрабатывали 1 М раствором хлорного железа, подвешивали в реакционную емкость, заполненную парами пиррола. Через определенное время мембрану вынимали из реакционного сосуда, промывали в спирте и сушили. Содержа-

ние полипиррола в композите x (мас. %), образовавшегося в результате полимеризации *in situ*, характеризовали как

$$x = \frac{\Delta W_{\text{полипиррол}}}{W_{\text{ПЭ}} + \Delta W_{\text{полипиррол}}},$$

где $W_{\text{ПЭ}}$ – вес исходной ПЭ мембранны, $\Delta W_{\text{полипиррол}}$ – разность весов композиционной и исходной мембран. Величину x помимо гравиметрического метода определяли также элементным анализом по содержанию азота в композите. Результаты обоих методов хорошо совпадали.

Процесс допирования мембран ПЭ-полипиррол осуществляли обработкой 1–4 М раствором HCl в течение 1 суток.

Модификацию ПЭ-мембранны проводили последовательной обработкой микропористой ПЭ-пленки 2%-ным раствором альбумина в смеси этанол : вода (1 : 4) и 0.3%-ным водным раствором глутарового альдегида в качестве сшивющего агента.

Анализ селективных свойств микропористых ПЭ-пленок и мембран ПЭ-полипиррол осуществляли при пропускании через них 3%-ного водного раствора смеси следующих шести белков различной ММ: триптофан аминокислота (204), бациллорцин антибиотик (1504), химотрипсиноген (24000), яичный альбумин (44500), человеческий сывороточный альбумин (67000) и γ -глобулин (160000). Состав полученного в процессе фильтрации продукта анализировали на жидкостном хроматографе LKB (Швеция) с автоматической регистрацией профиля элюции.

Газопроницаемость мембран ПЭ-полипиррол измеряли волюметрическим методом в герметичной ячейке путем пропускания потока азота при перепаде давления 0.5 атм.

Электрохимические свойства композиционных мембран исследовали в двухкомпонентной термостатируемой ячейке с платиновыми и каломельными электродами при постоянном перемешивании растворов при 25°C. Электролитическое сопротивление мембран определяли в 0.1 М растворе KCl в постоянном токе 2 мА и в переменном токе при частотах 80 Гц и 4 кГц и рассчитывали как разность сопротивлений ячейки с мембраной и без нее.

Концентрационные потенциалы мембран E_c измеряли между 0.1 и 0.2 М растворами KCl [18]. Диффузионный потенциал в этом случае не учитывали, так как выбранный электролит KCl является эквитрансферентным, т.е. числа переноса ионов K^+ и Cl^- в таком электролите приблизительно одинаковы (0.49 и 0.51 соответственно).

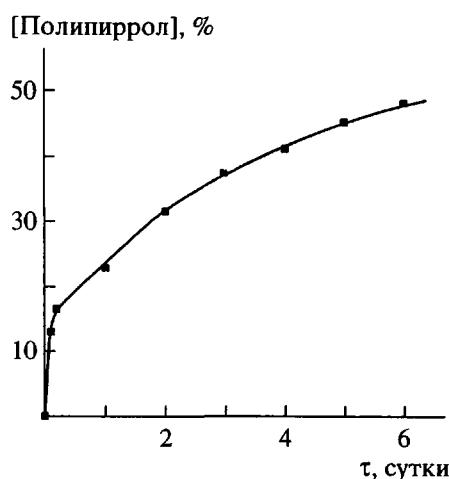


Рис. 1. Кинетическая зависимость полимеризации пиррола в объеме пористой ПЭ-мембранны.

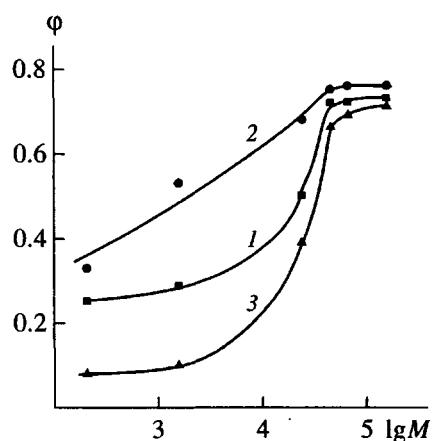


Рис. 2. Зависимость степени задержания ϕ от ММ белков. 1 – ПЭ-мембрана, 2 – мембрана ПЭ–полипиррол, 3 – альбумин–ПЭ-мембрана.

Концентрационный потенциал использовали для расчета чисел переноса t противоионов в мембране

$$t = (E_k + E_0)/2E_0,$$

где E_0 – идеальный концентрационный потенциал по уравнению Нернста (для KCl $E_0 = 16.2$ мВ).

Селективность P мембран рассчитывали по формуле

$$P = [(t - t_-)/(1 - t_-)] \times 100\%$$

(t_- – число переноса противоионов в растворе, равное 0.51 для KCl).

Механические характеристики мембран – прочность при растяжении, модуль упругости и удлинение при разрыве – измеряли с помощью разрывной машины Р-5 (г. Иваново). Морфологию ПЭ-

мембран и композитов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа ISM-35 (Jeol).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс окислительной полимеризации пиррола в газовой фазе на развитой поверхности микропористой ПЭ-мембранны, активированной хлорным железом, протекает с низкой скоростью и описывается кинетической зависимостью, представленной на рис. 1. На кинетической кривой можно выделить следующие основные стадии полимеризации: образование тонкого поверхностного слоя полипиррола в порах и на поверхности ПЭ-мембранны (до 15% полипиррола); полное заполнение полипирролом пор ПЭ-мембранны (до 35% полипиррола) и избыточная полимеризация в порах и на поверхности ПЭ-мембранны с образованием жесткоцепного полипиррола, приводящая к ухудшению механических свойств композиционного материала.

Композиционная мембрана, содержащая до 12% полипиррола, является проницаемой для жидкостей ультрафильтрационной мембраной. Для ее исследования провели сравнительный анализ производительности и селективных свойств чистой ПЭ-мембранны и композита ПЭ–полипиррол (содержащего 7% полипиррола) при пропускании через них 3%-ного водного раствора смеси шести белков с $M = 200-1.6 \times 10^5$ под давлением 3 атм. Производительность мембранны ПЭ–полипиррол оказалась существенно меньше, чем исходной ПЭ-мембранны (0.13×10^{-6} и $0.72 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{м}^2 \text{ с атм}$ соответственно).

На рис. 2 представлена степень задержания белков в зависимости от их ММ. Наблюдаемое задержание от 25 до 75% компонентов белковой смеси исходными ПЭ-мембранными (кривая 1) связано с сорбцией низкомолекулярных белков гидрофобной поверхностью пор ПЭ-мембранны. Для мембран ПЭ–полипиррол (кривая 2) характерно повышение степени задержания в области низкомолекулярных белков, обусловленное уменьшением размера малых пор ПЭ-мембранны на ранних стадиях конверсии полипиррола, а также сорбцией компонентов белковой смеси в этих порах. Сорбционный фактор играет повышенную роль при транспорте низкомолекулярных белков через мембранны на основе ПЭ. Если ПЭ-мембрану предварительно модифицировать альбумином (кривая 3), то степень задержания белков значительно снижается.

Предложенный механизм заполнения пор микропористой ПЭ-мембранны подтверждается данными по газопроницаемости композиционных мембран ПЭ–полипиррол, выделенных на разных стадиях конверсии пиррола. Как видно на рис. 3, газопроницаемость мембран падает вплоть до содержания полипиррола в композите ~35%, а

затем начинает возрастать. Повышение газопроницаемости происходит вследствие увеличения потока газа через образовавшиеся дефекты в структуре композиционной мембраны ПЭ–полипиррол при избыточной полимеризации пиррола в порах ПЭ-мембранны.

В работе [19] методом электронной микроскопии изучали структуру и морфологические особенности исходных ПЭ-мембран с разной проницаемостью. Было обнаружено, что эти мембранны имеют сильно развитую поверхность, а также содержат сквозные каналы. Электронно-микроскопические фотографии композиционных мембран, исследуемых в данной работе, показывают, что происходит заметное изменение вида поверхности ПЭ-мембранны при образовании на ней слоя полипиррола (рис. 4). Поверхность композиционной мембраны выглядит более шероховатой по сравнению с гладкой поверхностью исходной мембраны, а контраст между разными по глубине частями поверхности под слоем полипиррола становится значительно меньше. Кроме того, выходы сквозных каналов на поверхность, заметные на фотографии исходной мембраны (рис. 4а), на картине поверхности композиционной мембраны полностью замаскированы слоем полипиррола (рис. 4б).

При формировании композиционной мембраны методом полимеризации пиррола *in situ* образуется заряженный полипиррольный каркас, несущий фиксированный положительный заряд, который компенсируется отрицательно заряженными ионами Cl^- (противоионами). Наличие заряженного полипиррольного каркаса делает композитную мембрану возможным объектом для электрохимических исследований. Кроме того, наличие слоя полипиррола на поверхности ПЭ-пленки сообщает гидрофильность композиционной мемbrane, что позволяет проводить электрохимические исследования в водных растворах электролитов.

Селективность мембран по отношению к различным ионам зависит от полярности мембран и концентрации фиксированных ионов, которая характеризуется концентрационным потенциалом. Композиционная мембрана ПЭ–полипиррол, допированная HCl , является анионообменной, т.е. она хорошо проницаема по отношению к аниону и плохо – по отношению к катиону. Как следует из табл. 1, при увеличении содержания полипиррола в композите возрастают значения измеренного концентрационного потенциала и рассчитанных из него чисел переноса, а следовательно, и селективность мембран по отношению к катиону. При этом все указанные параметры приближаются к соответствующим значениям для идеальных мембран, а именно, достигаются следующие величины: $E_k = 15.73$, $t = 0.985$ и $P = 96.9\%$.

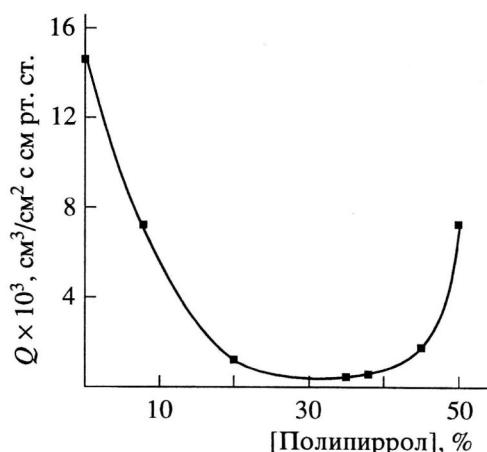


Рис. 3. Зависимость проницаемости по азоту Q от содержания полипиррола в композиционной мембране ПЭ–полипиррол.

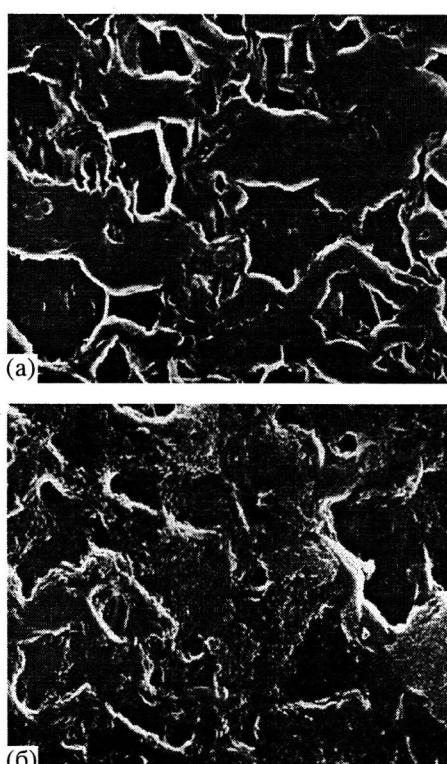


Рис. 4. Электронно-микроскопические картины поверхности исходной ПЭ-мембраны (а) и мембраны со слоем полипиррола (б). $\times 5000$.

Было также обнаружено, что концентрационный потенциал не зависит от положения мембраны по отношению к более концентрированному раствору, т.е. обе поверхности композиционной мембраны равнозначны, и мембрана является изотропной.

Таблица 1. Зависимость концентрационного потенциала, чисел переноса и селективности мембран ПЭ–полипиррол от содержания полипиррола

Образец	$x, \%$	$E_k, \text{мВ}$	t	$P, \%$
1 (исходная ПЭ-мембрана)	0	—	—	—
2	11	13.0	0.903	80
3	24	14.2	0.937	87
4	30	14.8	0.957	91
5	48	15.7	0.985	97

Таблица 2. Зависимость электролитического сопротивления мембран ПЭ–полипиррол от содержания полипиррола в постоянном (DC) и в переменном (AC) токе

Образец	$x, \%$	$R(\text{DC}), \text{Ом см}^2$	$R(\text{AC}, 80 \text{ Гц}), \text{Ом см}^2$	$R(\text{AC}, 4 \text{ кГц}), \text{Ом см}^2$
1 (исходная ПЭ-мембрана)	0	$\sim 10^4$	1450	1074
2	11	1130	232	71
3	24	1350	203	110
4	30	1580	139	96
5	48	849	34	14

Измерения электролитического сопротивления мембран проводили в постоянном (DC) и в переменном (AC) токе при частотах 80 Гц и 4 кГц. Как видно из табл. 2, наличие слоя полипиррола приводит к резкому снижению электролитического сопротивления мембран как в переменном, так и в постоянном токе, причем чем выше частота переменного тока, тем существеннее это снижение: электролитическое сопротивление мембран с наиболее толстым (в нашем эксперименте) слоем полипиррола по сравнению с сопротивле-

нием исходной ПЭ-мембранны в 20 раз ниже в постоянном токе и в 40 и 150 раз ниже в переменном токе с частотами 80 Гц и 4 кГц соответственно. Рисунок 5 показывает, что сопротивление мембраны ПЭ–полипиррол в переменном токе ниже, чем в постоянном, и уменьшается с увеличением частоты переменного тока.

Как видно из табл. 2, сопротивление композиционных мембран уменьшается с увеличением толщины слоя полипиррола и достигает нескольких десятков Ом см^2 в переменном токе и нескольких сотен Ом см^2 – в постоянном (сопротивление исходной ПЭ-мембранны в использованном электролите составляет $(1.0\text{--}1.5) \times 10^3$ в переменном токе и $\sim 10^4$ в постоянном). Несмотря на четкую общую тенденцию к снижению сопротивления с толщиной слоя полипиррола, данные табл. 2 показывают немонотонность хода указанной зависимости в области средних для нашего эксперимента значений содержания полипиррола между 10 и 30%. Рост сопротивления в этой области, согласно нашему предположению, может быть связан с неравномерным заполнением пор полипирролом, а падение сопротивления при содержании полипиррола более 25% – с переходом к третьей стадии полимеризации, когда все поры уже заполнены жесткоцепным полимером и идет его избыточная полимеризация, которая приводит к появлению дефектов (дополнительных каналов проводимости) в структуре пленки.

На рис. 6 представлены зависимости механических характеристик композиционной мембраны от содержания полипиррола. Видно, что при малом содержании полипиррола прочность увеличивается с толщиной слоя, т.е. слой полипиррола упрочняет мембрану, а при содержании полипиррола более 20% прочность мембраны начинает падать. Модуль упругости вначале возрастает с повышением содержания полипиррола, а начиная с $x \sim 40\%$ уже от нее не зависит и в 2.5 раза превышает модуль упругости исходной ПЭ-мембранны. Увеличение степени ориентации системы (исходная ПЭ-пленка уже была ориентированной) при образовании на ее поверхности слоя жесткоцепного полимера, приводящее к значительному возрастанию модуля упругости, способствует появлению некоторого количества дефектов (заметных даже визуально) и соответственно к снижению прочности при содержании полипиррола, большем 20%. Однако прочность все же остается достаточно высокой.

Наблюдаемая зависимость удлинения при разрыве ε от x демонстрирует, что при малых количествах полипиррола на поверхности и в порах ПЭ-мембранны возникает эффект пластификации, проявляющийся в резком возрастании ε в 1.5 раза; затем ε неуклонно понижается с увеличением содержания полипиррола. Однако в исследованном нами интервале значений x не

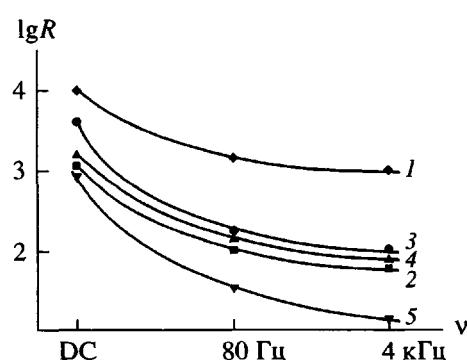


Рис. 5. Зависимость электролитического сопротивления композиционной мембраны ПЭ–полипиррол от частоты тока. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1 и 2.

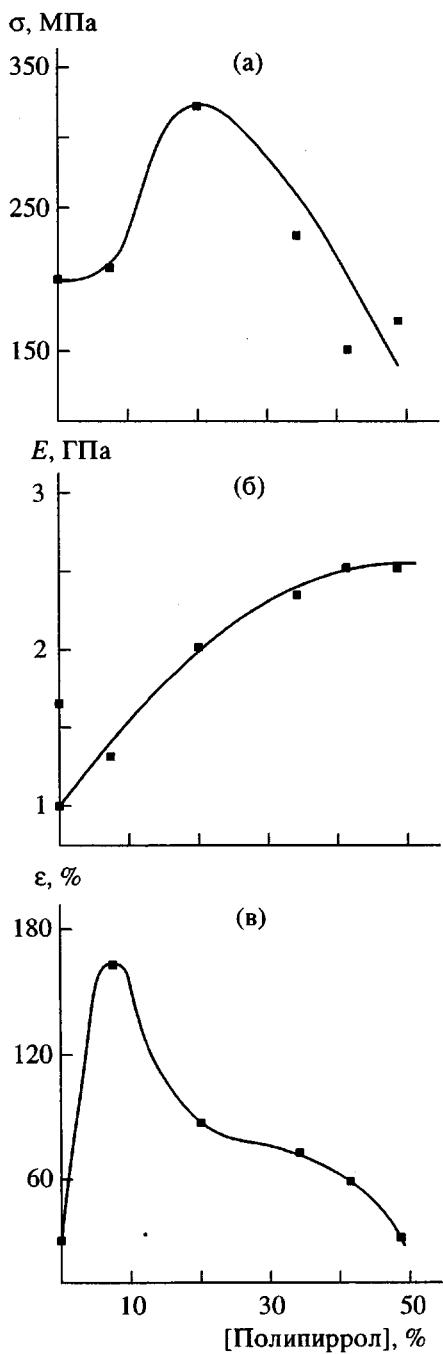


Рис. 6. Механические свойства композиционной мембраны ПЭ–полипиррол в зависимости от содержания полипиррола: а – прочность при растяжении σ ; б – модуль упругости E ; в – разрывное удлинение ε в направлении ориентации.

наблюдаются потери деформируемости при растяжении в продольном направлении до значений ε более низких, чем имеет исходная мембрана. В поперечном направлении увеличение хрупкости более заметно: удлинение при разрыве в этом направлении монотонно падает с 7% у исходной

мембранны до 1% при максимальном в нашем эксперименте содержании полипиррола.

Таким образом, образование слоя полипиррола на ПЭ-мемbrane обеспечивает существенное (в 50–70 раз в переменном токе и в 100 раз – в постоянном) понижение удельного электролитического сопротивления композиционных мембран ПЭ–полипиррол по сравнению с сопротивлением исходной ПЭ-мембраны и в то же время не приводит к ухудшению ее механических свойств. При содержании полипиррола порядка 50% достигаются значения концентрационного потенциала, чисел переноса и селективности по отношению к катиону, близкие к значениям этой величины для идеальной анионно-обменной мембранны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao H., Price W.E., Wallace G.G. // Polymer. 1993. V. 34. P. 16.
2. Zhao H., Price W.E., Wallace G.G. // J. Membr. Sci. 1994. V. 87. P. 47.
3. Burgmayer P., Marry R.W. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 2515.
4. Anderson M.R., Mattes B.R., Reiss H., Kaner A.S. // Science. 1991. V. 252. P. 1412.
5. Zhou M., Persin M., Kujawski W., Sarrazin J. // J. Membr. Sci. 1995. V. 108. P. 89.
6. Feldheim D.L., Elliott C.M. // J. Membr. Sci. 1992. V. 70. P. 9.
7. Berjane Z., Rueda D.R., Balta-Calleja F.J. // Polym. for Adv. Technol. 1994. V. 5. P. 344.
8. Ruckenstein E., Park J.S. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. P. 925.
9. Ouyang A.M., Chan C.M. // Polym. Eng. Sci. 1996. V. 36. P. 2676.
10. Верницкая Т.В., Ефимов О.Н. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 5. С. 489.
11. Sata T. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993. № 14. P. 1122.
12. Yang J., Hou J., Zhu W., Xu M., Wan M. // Synth. Met. 1996. V. 80. P. 283.
13. Левин К.Л., Згонник В.Н., Фролов В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 10. С. 1705.
14. Sata T. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 26. P. 6920.
15. Ельяшевич Г.К., Бицкий А.Э., Козлов А.Г., Розова Е.Ю. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 7. С. 1175.
16. Ельяшевич Г.К., Козлов А.Г., Господинова Н., Мокрева П., Терлемезян Л. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 4. С. 762.
17. Белов Д.Г., Ефимов О.Н., Белов Г.П., Козуб Г.И., Данильчук Т.Н., Ельяшевич Г.К., Оболонко-ва Е.С., Лебедева О.В. // Тез. докл. Междунар.

- конф. "Фундаментальные проблемы науки о полимерах" (К 90-летию академика В.А. Каргина). Москва, 21–23 января 1997 г. Тез. С. 2–17.
18. Rosova E.Yu., Kozlov A.G., Polotskaya G.A., El'yashevich G.K., Bleha M., Kudela V. // Abstr 17th Disc.
- Conf. "Surface and Interfacial Phenomena in Macromolecular Systems". Prague, 1997. P. 44.
19. Кудашева О.В., Розова Е.Ю., Карпов Е.А., Ельяшевич Г.К. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1635.

Study of the Poly(pyrrole) Layers on Microporous Poly(ethylene) Film Substrate

**E. Yu. Rozova*, G. A. Polotskaya*, A. G. Kozlov*,
G. K. El'yashevich*, M. Bleha**, and V. Kudela****

** Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi Pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

*** Institute of Macromolecular Chemistry, Czech Republic Academy of Sciences,
Heyrovsky nam. 2, Prague 6, 16206 Czech Republic*

Abstract—The synthesis of poly(pyrrole) (PPyr) layers by the *in situ* oxidative polymerization of pyrrole from the gas phase on the surface of a porous PE film substrate and the properties of PE–PPyr systems with various PPy contents were studied by methods of ultrafiltration, gas separation, and electrodialysis. Study of the process kinetics revealed three stages of the *in situ* PPy polymerization on the PE film substrate. It was established that the PE–PPyr systems containing less than 12% PPy can be considered as ultrafiltration membranes permeable for liquids. HCl-doped PE–PPyr composite systems have the properties of anion-exchange membranes. The electrolytic resistance of these membranes in the dc and ac regimes was studied as a function of the PPy content. The structures of the initial PE films and PE–PPyr composite membranes were studied by scanning electron microscopy. Mechanical properties of the PE–PPyr samples with various PPy contents were determined and compared to those of the PE substrates.