

УДК 541.64:536.4

ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ МИКРОПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА С ПРОВОДЯЩИМ СЛОЕМ ПОЛИПИРРОЛА¹

© 2001 г. Г. К. Ельяшевич, Ю. Н. Сазанов, Е. Ю. Розова, В. К. Лаврентьев,
И. С. Куряндин, О. Е. Праслова, Г. Н. Федорова

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

Поступила в редакцию 03.11.2000 г.
Принята в печать 28.02.2001 г.

Термическая стабильность и структурные изменения при нагревании композиционных систем, состоящих из микропористых пленок ПЭ и слоя полипиррола, были исследованы методами термического анализа, ДСК и широкоугловой рентгеновской дифракции. Микропористые пленки получали экструзией расплава ПЭ с последующими отжигом, вытяжкой и термофиксацией. Слои полипиррола формировали полимеризацией из газовой фазы на поверхности пористой пленки *in situ*. Благодаря формированию жесткого каркаса из проводящего полимера для композиционных систем характерна значительно меньшая усадка при нагревании и значительно более высокая термодеформационная стабильность по сравнению с микропористой подложкой. Кроме того, композиционные системы обладают большей термохимической стабильностью, чем полипиррол, вплоть до температур начала интенсивной деструкции ПЭ. Жесткий каркас из проводящего полимера оказывает влияние на характер плавления ПЭ в композите и способствует сохранению ориентации в расплаве при температурах, на несколько десятков градусов превышающих его температуру плавления.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы электропроводящие полимеры привлекают внимание исследователей [1–7] благодаря широким возможностям создания на их основе новых материалов для различных областей применения. Среди электропроводящих полимеров лучше всего известны полиацетилен [2, 3], полianiлин [4, 5] и полипиррол [6, 7], которые отличаются высокой электропроводностью, относительной легкостью их получения, а полianiлин и полипиррол – химической стабильностью.

Однако перечисленные материалы, как правило, имеют низкие механические характеристики, в первую очередь малую прочность и высокую хрупкость, а некоторые из них (в частности, полипиррол) вообще не способны к пленкообразованию. В результате возможности использования этих перспективных материалов связаны с разработкой композиционных систем, состоящих из подложки, обеспечивающей механическую прочность и

необходимую эластичность, и проводящего полимерного слоя. Для получения мембран в качестве подложки используют пористые материалы, которые дают возможность сформировать непрерывную проводящую сетку внутри образца. Такими подложками служили пористые ПК [8], ПП [9] и сшитый ПС [10]. Композиты, содержащие полипиррол, были получены окислительной полимеризацией пиррола в ПИ-матрице [11] и на поверхности ионно-обменной мембранны NEOSEPTA AM [12]. Однако при нанесении слоя жесткоцепного проводящего полимера подложки часто теряют эластичность (именно это происходило при формировании слоя полипиррола на ПИ- и ПП-подложках), что вызывает отслаивание покрытия.

В данной работе в качестве эластичной подложки для слоя проводящего полимера использовали микропористые пленки ПЭ [13–16]. Как было показано ранее [17], при нанесении слоя полипиррола полученные композиты сохраняют хорошие прочностные характеристики и эластичность, присущие подложке. В работе исследовали термодеформационное поведение микропористых пленок ПЭ и полученных композитов, структурные пре-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 98-03-33384 и 01-03-32290).

E-mail: elya@hq.macro.ru (Ельяшевич Галина Казимировна).

вращения и фазовые переходы при их нагревании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы исследования

Микропористые пленки были получены экструзией расплава ПЭ с последующими отжигом, одноосным растяжением и термофиксацией [14, 16]. Использовали линейный ПЭНД с $M = 1.4 \times 10^5$, $M_w/M_n = 6-8$ и $T_{пл} = 132^\circ\text{C}$. Экструзию проводили при 200°C , отжиг пленок после экструзии – при 130°C в течение 30 мин. Порообразование при одноосном растяжении отожженных пленок осуществляли при комнатной температуре, термофиксацию пористых образцов – при 110°C . Толщина получаемых пористых ПЭ-пленок 10–15 мкм. Пленки содержали сквозные каналы, распределение которых по размерам определяли методом фильтрационной порометрии по скорости протекания несмачивающей жидкости через фильтрационную ячейку. Диаметр сквозных каналов описывается функцией распределения с максимумом, соответствующим 0.2 мкм [15, 16].

В качестве проводящего полимера для нанесения слоев на пористую ПЭ-пленку использовали полипиррол. Композиционные системы ПЭ–полипиррол получали окислительной полимеризацией пиррола из газовой фазы на поверхности микропористой ПЭ-пленки *in situ* [17]. Окислителем служил 1 М раствор хлорного железа в метаноле. Были получены образцы с разным содержанием полипиррола в зависимости от времени полимеризации. Исследовали системы со слоями полипиррола, полученными в течение 1 и 4 суток, что соответствовало содержанию полипиррола в композите 22 и 35% соответственно. Содержание полипиррола определяли гравиметрически и по данным элементного анализа.

Предел прочности пористых ПЭ-пленок 200 МПа, разрывное удлинение 30%, модуль упругости 1000 МПа. Модуль упругости композитов с полипирролом примерно вдвое выше, разрывное удлинение в 1.5 раза больше, чем ПЭ-подложки. Это свидетельствует о своего рода пластифицирующем эффекте слоя полипиррола.

Существенно, что во всех случаях наблюдали высокую адгезию слоя полипиррола к подложке, так что этот слой не отделялся от подложки даже при разрыве образца, в то время как обычные пленки ПЭ (в том числе и исходные экструдированные образцы) не обладают адгезией ни к каким покрытиям – как полимерным, так и неполимерным. Данный факт объясняется, во-первых,

тем, что парообразный мономер проникает не только в поры, но и в межкристаллитное пространство, так что образующийся полимер пронизывает образец подобно пространственному каркасу (или сетке). Второй причиной, обуславливающей адгезию слоя полипиррола к поверхности пористой пленки, является рельефный, сильно развитый характер этой поверхности [15]. Как свидетельствуют данные ИК-спектроскопии, никаких химических взаимодействий между ПЭ и полипирролом не наблюдается при любой толщине слоя полипиррола [18]. Таким образом, характер сцепления между слоем и поверхностью можно определить как пример так называемой механической адгезии [19].

Для определения структурных превращений и фазовых переходов использовали методы широкогоуглового рентгеновского рассеяния, термогравиметрии и ДТА. Рентгеновские измерения проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 при CuK_α -излучении. Термогравиметрические и ДТА данные получали на приборе “Паулик-Паулик-Эрдеи” (Венгрия), при этом использовали метод термоанализа с одновременной записью кривых ДТА при скорости нагревания 10 град/мин в самогенерируемой атмосфере. Температуру и температуру плавления определяли методом ДСК на приборе “Perkin-Elmer DSC 7” при скорости повышения температуры 10 град/мин в атмосфере аргона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термодеформационное поведение ПЭ-пленок и композиционных систем ПЭ – полипиррол

Процесс приготовления микропористых пленок ПЭ состоит из нескольких стадий: экструзия, отжиг, одноосное растяжение и термофиксация (рис. 1). При экструзии под действием фильерной вытяжки формируются ориентированные образцы, структура которых может быть представлена как система складчатых ламелей, соединенных проходными цепями и расположенных параллельно друг другу и перпендикулярно направлению ориентации [16, 20].

При отжиге вблизи температуры плавления ПЭ значительно увеличивается толщина ламелей в результате вовлечения цепей из аморфной части в кристаллы (рис. 1б). Как было показано методами ДЛП [21] и скорости распространения УЗ-колебаний [22], на данной стадии также наблюдается некоторый рост степени ориентации, одинаковый для всех исходных образцов независимо от кратности фильерной вытяжки. Этот эффект обусловлен тем, что отжиг проводили при фиксированных размерах образца, т.е. в услови-

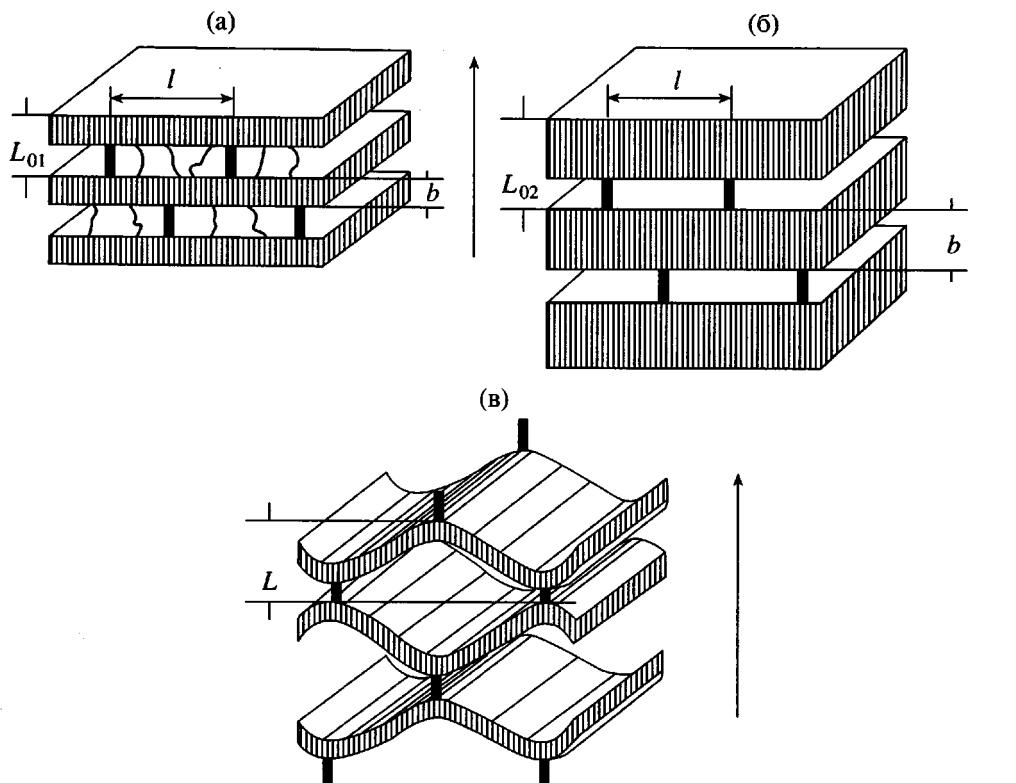


Рис. 1. Схематическое изображение структуры образцов, сформированной на стадии экструзии (а), отжига (б) и одноосного растяжения (в): L_{01} – большой период в исходном (экструдированном) образце, L_{02} – большой период в отожженном образце, L – он же в пористой пленке, b – толщина ламели, l – расстояние между “мостиками”, соединяющими ламели. Стрелками показано направление ориентации.

ях, препятствующих его сокращению и обеспечивающих существование растягивающих напряжений в образце.

Формирование ориентированной пористой структуры завершается увеличением ориентации при одноосном растяжении отожженных образцов на стадии порообразования [16, 21], когда в результате раздвижения и изгиба ламелей между соединяющими их “мостиками” (состоящими из натянутых проходных цепей) возникают разрывы сплошности – поры (рис. 1в). На стадии термофиксации происходит стабилизация пористой структуры в результате снятия внутренних напряжений при длительной выдержке образца при высокой температуре [23].

При нагревании в свободном состоянии ориентация образцов исчезает в результате усадки, которая возрастает с повышением температуры [23]. При исследовании термодеформационного поведения композиционных систем ПЭ–полипиррол было обнаружено, что для них характерна значительно меньшая усадка при нагревании, чем для пористых ПЭ-подложек, и, что самое главное, композиты сохраняют форму, и их плавление не проис-

ходит даже при температурах, на несколько десятков градусов превышающих $T_{\text{пл}}$ ПЭ.

На рис. 2 видно, что усадка композитов начинается при более высоких температурах, чем ПЭ подложки (кривая 1), и при 120°C составляет всего 25% для образцов с более тонким слоем полипиррола (кривая 2) и менее 5%, если слой полипиррола был получен при больших временах полимеризации (кривая 3). Усадка ПЭ-подложки при этой температуре ~60%. В процессе нагревания и усадки сохранялась хорошая адгезия слоя к подложке и не наблюдалась его отслаивания или разрушения.

Такую особенность композиционных образцов можно объяснить следующим: слои проводящего жесткоцепного полимера образуют жесткий каркас, который стабилизирует форму образца при нагревании и препятствует его усадке. Однако представляло интерес выяснить, что происходит с пористой ПЭ-пленкой внутри каркаса при нагревании выше температуры плавления ПЭ. В связи с этим были предприняты термогравиметрические исследования ПЭ-пленок и композиционных систем.

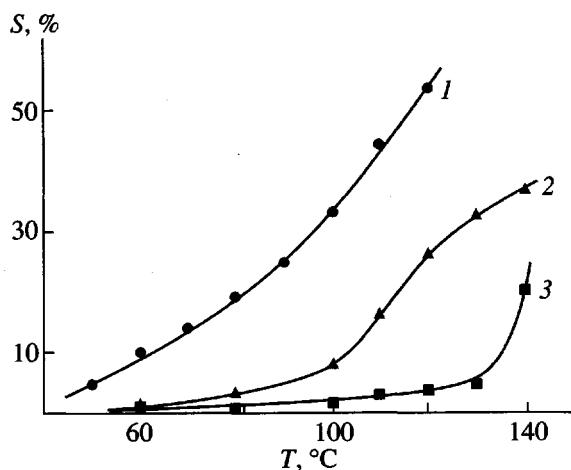


Рис. 2. Зависимость усадки от температуры для ПЭ-подложки (1) и композиционных образцов ПЭ – полипиррола, полученных при временах полимеризации 1 (2) и 4 суток (3).

Термоанализ пористых ПЭ-пленок

Были проведены термогравиметрические исследования пористых пленок из ПЭ, полипиррола и композиционных систем ПЭ – полипиррола. Полученные кривые представлены на рис. 3. Термофизические и термохимические характеристики в ходе нагревания пористой ПЭ-пленки (кривые 1) отражают следующие процессы. До 246°C, судя по отсутствию потери массы, деструкции полимера не происходит. В этом же интервале температур (от комнатной до 246°C) имеет место плавление образца с четко выраженным эндотермическим эффектом с максимумом при 133°C.

В области 195–270°C на кривой ДТА виден заметный экзотермический эффект с максимумом при 229°C, связанный с процессами окисления ПЭ и образованием гидроперекисей. Потери массы при этом практически не наблюдается. Выше 246°C начинается медленная потеря массы образца с постоянным нарастанием скорости термодеструкции, переходящая после 400°C в лавинообразный процесс полного распада ПЭ. Механизм такого процесса подробно описан во многих работах [24–26]. Следует обратить внимание, что на ранней стадии процесса до 400°C, когда образец потерял ~7–8% массы, на кривой ДТА можно видеть значительный экзотермический эффект с максимумом при 361°C, который сопровождается деструкцией образца с выделением летучих продуктов. Наиболее вероятно, что этот эффект является результатом термической деструкции.

Стадия интенсивной термодеструкции в интервале температур 400–500°C заканчивается почти полным удалением всех образовавшихся при дес-

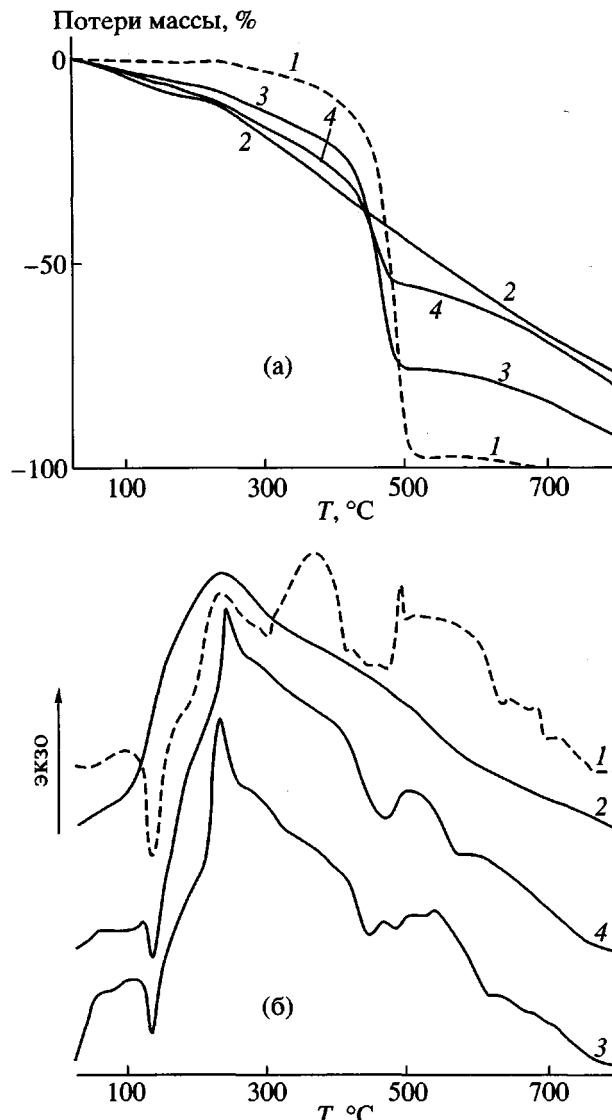


Рис. 3. Термогравиметрические кривые (а) и кривые ДТА (б) для пористой пленки ПЭ (1), полипиррола (2) и композиционных систем ПЭ – полипиррола со слоями полипиррола, полученными при времени полимеризации 1 (3) и 4 суток (4).

трукции остатков цепей, которые как правило состоят из набора различных углеводородов – от C₁ до C₆. После 500°C происходит медленное выгорание ~5%-ного карбонизованного остатка, завершающееся при 700°C.

Термоанализ полипиррола и композиционных систем ПЭ – полипиррол

Термограмма полипиррола (кривые ТГ и ДТА) представляет собой мало выразительную картину, из которой следует, что с началом нагревания этот полимер сразу начинает терять массу. По

скорости потери массы весь процесс условно можно разделить на два участка. Первый участок описывает медленный процесс до 250°C (~5–7%). На втором участке (до 800°C) скорость термодеструкции увеличивается (потери массы здесь составляют ~65%), происходит постепенная карбонизация продукта, так что при 800°C остается более 30% карбонизата. Судя по кривой ДТА, весь процесс термодеструкции отличается лишь монотонным изменением теплоемкости образца. Такие кривые ТГ и ДТА довольно часто встречаются при исследовании карбонизации некоторых полимеров и природных углей, их объясняют одновременно протекающими реакциями термодеструкции и структурирования, похожими на коксование [27].

Термограммы ПЭ-пленки с нанесенным слоем полипиррола отражают основные черты термограмм исходных полимеров, хотя и существуют некоторые количественные отличия. Сходство заключается в том, что в обоих образцах виден четкий эндотермический эффект с максимумом, соответствующим плавлению исходных ПЭ-пленок. По своей величине он меньше, чем у ПЭ-подложки, причем уменьшение площади этого пика тем существеннее, чем больше время полимеризации пиррола, т.е. толщина слоя полипиррола на ПЭ-пленке. Что касается потери массы, то до $\sim 250^{\circ}\text{C}$ скорость и величина потери массы для композиционных образцов совпадает с таковыми для полипиррола. После 250°C характер кривой ТГ становится похожим на соответствующую кривую термодеструкции ПЭ с пропорциональным уменьшением относительной доли последнего. После 500°C резко изменяется скорость потери массы композитов, причем явно заметно, что до 800°C происходит преимущественно процесс карбонизации, сходный по скорости и тепловым эффектам с карбонизацией полипиррола.

Существенное отличие термических превращений композитов по сравнению с исходными компонентами можно отметить и на стадии их нагревания до 400°C . Несмотря на небольшие потери массы, явно связанные с улетучиванием части полипиррола до 250°C , экзотермические эффекты с максимумом в области 230°C , наблюдавшиеся в расплаве ПЭ-пленки, присутствуют и в композитах, хотя их форма существенно изменяется.

Метод ДСК был использован для определения теплоты и температуры плавления композиционных систем. Измерения показали, что площадь основного пика плавления ПЭ для композитов уменьшается с толщиной слоя полипиррола: теплота плавления для ПЭ-подложки составляет 180 Дж/г, а в композитах – 160 Дж/г при содержании поли-

пиррола 22% и 92 Дж/г при содержании полипиррола 35% (величины теплоты плавления рассчитаны с учетом массы ПЭ в композите). В последнем случае наблюдается также сдвиг пика плавления от 133°C к 136°C . Это позволяет предполагать, что слой жесткоцепного полимера (полипиррола) образует жесткий каркас, который фиксирует цепи ПЭ и тем самым препятствует их переходу в равновесные конформации и образованию изотропного расплава, так что плавление ПЭ внутри этого каркаса оказывается неполным и приводит к сохранению ориентации в расплаве в тем большей степени, чем больше толщина слоя полипиррола. Уменьшение теплоты и повышение температуры плавления ПЭ в композите по сравнению с соответствующими величинами для ПЭ-подложки связано с уменьшением разности свободных энергий кристалла и расплава вследствие образования неравновесной ориентированной фазы в расплаве.

Второй экзотермический пик, отмеченный для ПЭ-пленок при 361°C , в композитах полностью исчезает. Вероятно, это связано с термической перестройкой полипиррола и изменением механизма его взаимодействия с расплавом ПЭ. Можно предположить, что выше 350°C жесткая структура полипиррола, играющая роль стабилизирующего каркаса, приводит к ингибированию радикального процесса термораспада ПЭ. Таким образом, полипиррол замедляет, а затем устраняет обвальную термодеструкцию ПЭ, переводя ее в медленный процесс карбонизации на матрице полипиррола или его структурированного продукта.

Как видно на кривых ТГ, по деструктивному поведению системы ПЭ – полипиррол занимают положение, промежуточное между исходными полимерами, причем ниже 500°C наибольшая термическая стабильность характерна для ПЭ, а выше этой температуры – для полипиррола. При 500°C скорость потери массы для ПЭ и композитов максимальна, а скорость деструкции практически одинакова во всем интервале температур.

Рентгеновские исследования структурных превращений при нагревании композиционных систем ПЭ – полипиррол

Для анализа структурных превращений при нагревании композитов были проведены рентгеновские исследования образцов, нагретых выше $T_{\text{пл}}\text{ ПЭ}$ (до 150 и 180°C) и затем охлажденных до комнатной температуры. На рис. 4 представлены кривые азимутального распределения интенсивности рассеяния экваториального рефлекса (110) для исходных (отожженных) пленок ПЭ, порис-

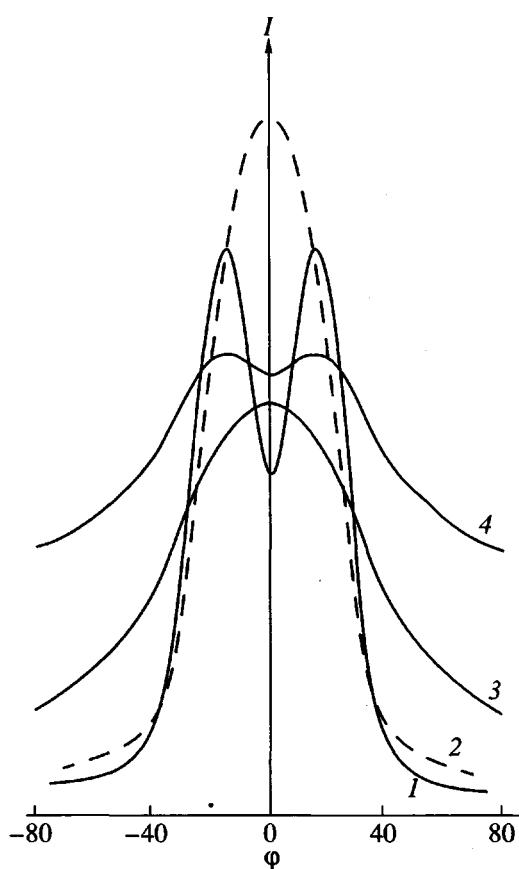


Рис. 4. Кривые азимутального распределения интенсивности рентгеновского рассеяния экваториального рефлекса (110) для исходной (отожженной) ПЭ-пленки (1), для пористой ПЭ-пленки (2) и для композиционной системы ПЭ – полипиррол (время полимеризации пиррола 1 сутки), нагретой до 150 (3) и до 180°C (4).

тых пленок ПЭ и композиционных систем после их прогревания.

Кривая 1 на этом рисунке соответствует образцам ПЭ с ориентацией двуосного типа, приобретенной при экструзии и отжиге (рис. 1а, 1б); кривая 2 отвечает более ориентированным системам с одноосной ориентацией – пористым пленкам, которые приобрели дополнительную ориентацию в процессе одноосного растяжения на стадии порообразования (рис. 1в). На последнем рисунке видно, что после прогревания до 150°C образцы становятся менее ориентированными, но сохраняют одноосный тип ориентации, присущий пористым пленкам. При прогревании до более высокой температуры (180°C) кривая азимутального распределения имеет вид, соответствующий двуосной ориентации, характерной для исходных экструдированных ПЭ-пленок.

Таким образом, данные рентгеновских исследований также свидетельствуют о том, что жесткий каркас проводящего полимера оказывает стабилизующее действие на термодеформационные свойства композитов. Им свойственны значительно меньшая усадка, чем для ПЭ-подложки, и значительно меньшие потери массы, чем для полипиррола, вплоть до начала интенсивной деструкции вблизи 500°C. Проведенные исследования показали также, что композиты характеризуются высокой термофизической стабильностью: даже после нагревания до температур выше $T_{\text{пл}}$ ПЭ они практически полностью сохраняют свои электропроводящие и механические свойства.

Образование упорядоченной фазы в расплавах гибкоцепочных полимеров наблюдали и ранее при плавлении высокоориентированных волокон и пленок ПЭ и ПП [28–30]; возникновение такой фазы гексагонального типа отмечали также в расплаве ПЭ как предшествующей его кристаллизации при высоких давлениях [31].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shirakawa H., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K., Heeger A.J. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977. P. 578.
- Shirakawa H. // J. Appl. Polym. Sci. Jpn. 1983. V. 22. P. 473.
- Naarmann H., Theophilou N. // Synth. Met. 1987. V. 22. P. 1.
- MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1989. V. 88. P. 317.
- Stejskal J., Kratochvil P., Gospodinova N., Terlemezyan L., Mokreva P. // Polym. Int. 1993. V. 32. P. 401.
- Diaz A.F., Kanazawa K.K., Gaedini G.P. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1979. P. 635.
- Верницкая Т.В., Ефимов О.Н. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 5. С. 489.
- Sata T. // J. Chem. Commun. 1993. V. 14. P. 1122.
- Yang J., Hou J., Zhu W., Xu M., Wan M. // Synth. Met. 1996. V. 80. P. 283.
- Feldheim D.L., Elliot C.M. // J. Membr. Sci. 1992. V. 70. P. 9.
- Левин К.Л., Згонник В.Н., Фролов В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 10. С. 1705.
- Sata T. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 6920.
- Ельяшевич Г.К., Карпов Е.А., Розова Е.Ю. // Тез. докл. Рос. конф. по мембранным и мембранным технологиям "Мембранные-95". 1995. С. 83.
- Ельяшевич Г.К., Бицкий А.Э., Козлов А.Г., Розова Е.Ю. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. С. 1175.

15. Кудашева О.В., Розова Е.Ю., Карпов Е.А., Ельяшевич Г.К. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1635.
16. Ельяшевич Г.К., Козлов А.Г., Розова Е.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 956.
17. Розова Е.Ю., Погоцкая Г.А., Козлов А.Г., Ельяшевич Г.К., Блэга М., Кудела В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 914.
18. Розова Е.Ю. Дис. ... канд. хим. наук . Санкт-Петербург: ИВС РАН, 1999.
19. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 22.
20. Карпов Е.А., Лаврентьев В.К., Розова Е.Ю., Ельяшевич Г.К. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 12. С. 2035.
21. Ельяшевич Г.К., Козлов А.Г., Монева И.Т. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 3. С. 483.
22. Raab M., Scudla J., Kozlov A.G., Lavrentyev V.K., Elyashevich G.K. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 80. № 2. P. 214.
23. Козлов А.Г., Курьиндин И.С., Розова Е.Ю., Ельяшевич Г.К. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 425.
24. Павлова С.А., Журавлева И.В., Толчинский Ю.И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1983.
25. Бернштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
26. Сазанов Ю.Н. Термический анализ органических соединений. Л.: Наука, 1991.
27. Грибанов А.В., Сазанов Ю.Н. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 6. № 6. С. 881.
28. Поддубный В.И., Баранов В.Г., Френкель С.Я., Леско Е.А. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 11. С. 818.
29. Pennings A.J., Zweijnenburg A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1979. V. 17. № 6. P. 1011.
30. Poddubny V.I., Lavrentyev V.K., Baranov V.G., Mikhailova N.V., Sidorovich A.V. // Polym. Bull. 1984. V. 11. P. 41.
31. Bassett D.C., Kalifa B.A. // Polymer. 1976. V. 17. № 2. P. 275.

Thermal Stability of Polyethylene Microporous Films with a Poly(pyrrole) Conducting Layer

**G. K. Elyashevich, Yu. N. Sazanov, E. Yu. Rozova, V. K. Lavrentyev,
I. S. Kuryndin, O. E. Praslova, and G. N. Fedorova**

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

Abstract—Thermal stability and structural changes upon heating of composite systems consisting of microporous PE films and a poly(pyrrole) layer were studied by thermal analysis, DSC, and WAXS. Microporous films were prepared by melt extrusion of PE, followed by annealing, extension, and thermal fixation. The poly(pyrrole) layers were obtained by gas-phase polymerization carried out *in situ* on the surface of a porous film. Due to formation of a rigid framework composed of a conducting polymer, the composite systems under study are characterized by a considerably lower shrinkage upon heating and a much higher thermodeformational stability upon deformation compared to a microporous support. Moreover, the tested composite systems exhibit a higher thermochemical stability compared to poly(pyrrole) up to temperatures corresponding to the onset of intense PE degradation. The rigid framework of the conducting polymer affects the character of PE melting in the composite and favors the preservation of orientation in melt at temperatures which are several tens of degrees higher than its melting temperature.