

УДК 541(64+183)

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА С ПРОВОДЯЩИМ СЛОЕМ ПОЛИПИРРОЛА¹

© 2003 г. Г. К. Ельяшевич*, Л. М. Калюжная*, Е. Ю. Розова*, А. Wolinska-Grabczyk**

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

** Institute of Coal Chemistry, Polish Academy of Sciences
Sowinskiego 5, 44-102 Gliwice, Poland

Поступила в редакцию 09.01.2003 г.

Принята в печать 29.05.2003 г.

Изучены сорбционные свойства систем, состоящих из микропористых пленок ПЭ и слоев полипиррола, в зависимости от степени ориентации пористой подложки и содержания полипиррола. Микропористые пленки получали экструзией расплава с последующими отжигом, вытяжкой и термофиксацией, слои полипиррола – полимеризацией мономера из газовой фазы на поверхности пористой пленки. Исследована сорбция паров воды, метанола и циклогексана. Показано, что сорбция ПЭ-подложек зависит от их удельной поверхности, а композиционных систем – от содержания в них полипиррола. Характер этой зависимости определяется сочетанием полярностей сорбента и растворителя.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что обеспечение экологической безопасности требует прямого мониторинга концентраций опасных веществ в атмосфере и в жидкостях. Решается эта проблема путем создания специальных датчиков – сенсоров. Работа газовых сенсоров основана на изменении удельной электропроводности и(или) диэлектрической проницаемости проводящих, полупроводящих и изолирующих полимеров в результате сорбции газов и паров [1–3]. В ряде работ показано, что проводящие полимеры меняют свою электропроводность под действием неорганических (например, O₂, NO₂, CO₂) или летучих органических соединений [4, 5]. Нами было обнаружено [6], что сорбция водяных паров микропористой ПЭ-пленкой приводит к значительному росту диэлектрической проницаемости образцов, являющихся в данном случае чувствительными датчиками влажности воздуха.

Изменение проводимости полимера под действием внешнего агента, а, следовательно, и эффективность его использования в качестве газового сенсора, определяется способностью полимера сорбировать газы и пары. Чувствительность сенсора можно повысить путем увеличения площади активной поверхности с помощью использования тканей или пористых систем, покрытых проводящими полимерами. Информация на эту тему крайне ограничена [7, 8]. Еще меньше сообщений, описывающих методы синтеза и свойства проводящих полимеров внутри пористых мембран [9, 10].

В настоящей работе ставилась задача изучения сорбционных свойств композиционных систем, содержащих проводящий полимер–полипиррол, нанесенный на пористую ПЭ-пленку. Выбор данного полимера связан с относительной простотой его получения, высокой удельной проводимостью и стабильностью по отношению к агрессивным химическим средам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерной подложки использовали микропористую ПЭ-пленку, полученную экструзией расплава ПЭНД с $M_w = 1.4 \times 10^5$ при вы-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32290) и гранта Санкт-Петербургского научного центра РАН на 2002 г.

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

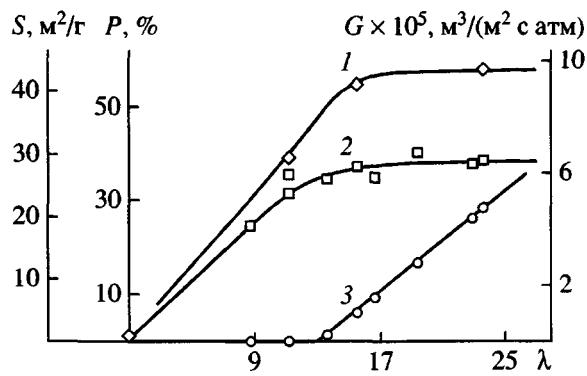


Рис. 1. Зависимости удельной поверхности S (1), общей пористости P (2) и проницаемости G (3) от кратности фильтерной вытяжки λ .

сокой скорости течения с последующими отжигом закристаллизованных при комнатной температуре образцов, их одноосной вытяжкой и термофиксацией. В работе [11] показано, что в результате отжига образец приобретает способность к высоким обратимым деформациям. Это позволяет осуществлять одноосную вытяжку, в процессе которой в образце появляются разрывы сплошности — поры. Степень ориентации пористых пленок задавалась кратностью фильтерной вытяжки λ при экструзии и степенью растяжения на стадии порообразования. Проведенные ранее исследования [11, 12] показали, что пористые пленки, полученные при значениях λ , ниже некоторого порогового значения λ_p (в нашем случае при $\lambda < 13$), не содержат сквозных каналов и не проницаемы для жидкостей (рис. 1). При λ выше λ_p в результате слияния пор в образце появляются сквозные каналы, соединяющие поверхности пленки и обеспечивающие ее проницаемость для жидкостей и газов. Таким образом, пленка становится микрофильтрационной мембраной.

Величину λ варьировали от 9 до 25. Характеристики образцов, использованных для получе-

ния композиционных материалов, представлены в табл. 1.

Проницаемость мембран измеряли методом фильтрационной порометрии по скорости протекания через пленку смачивающей жидкости (этанола). Этим же методом по протеканию несмачивающей жидкости (смесь этанол : вода = 70 : 30) были определены размеры сквозных каналов [11].

Системы ПЭ–полипиррол получали следующим образом [13]. Микропористую ПЭ-пленку обрабатывали 1 М раствором хлорного железа в метаноле и помещали в пары пиррола. Через определенное время образец извлекали и промывали последовательно в метаноле и ацетоне. Затем образцы сушили на воздухе при комнатной температуре. Содержание полипиррола в системе X (мас. %) находили как разность между массами композиционной мембранны и подложки по отношению к массе композиционной мембранны.

Удельную поверхность образцов измеряли на приборе "Quantasorb" ("Quantachrome Corp.", USA).

Сорбцию определяли при 20°C в вакуумной сорбционной установке с кварцевыми пружинными весами Мак-Бена с чувствительностью спирали 1 мг/мм (погрешность ~0.01%) [14]. Растяжение кварцевой пружины при увеличении массы образца рассчитывали с помощью катетометра КМ-6 с точностью 0.015 мм. Все сорбционные характеристики получали в изобарно-изотермических условиях при 20°C и давлении насыщенных паров растворителей — метанола, циклогексана и воды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные особенности пористых ПЭ-пленок

Исследования микропористых ПЭ-пленок методами электронной и атомной силовой микро-

Таблица 1. Характеристики пористых ПЭ-пленок

Образец	Кратность фильтерной вытяжки λ	Толщина d , мкм	Проницаемость $G \times 10^5$, $m^3/m^2 \text{ с атм}$	Коэффициент диффузии $D \times 10^{13}$, m^2/c	
				метанол	циклогексан
ПЭ-1	11	28	0	1.08	1.62
ПЭ-2	15	21	1.5	1.55	1.94
ПЭ-3	24	15	7.0	1.67	2.52

скопии (АСМ) показали, что их поверхность имеет развитый рельеф [13, 15]. Пористость этих образцов составляла ~40%, а удельная поверхность S (табл. 2) на 4–5 порядков превышала соответствующие значения геометрической поверхности исходного ПЭ.

С увеличением λ возрастает масштаб рельефа поверхности. Такой результат объясняется тем, что поры образуются в процессе одноосного растяжения образца и накопления внутренних напряжений, а появление сквозных каналов приводит к “выбросу” напряжений на поверхность образца, что и определяет специфику рельефа поверхности. Этим же механизмом объясняется и тот факт, что общая пористость, характеризующая долю всех пор в образце, существенно возрастает с увеличением λ при $\lambda < \lambda_{\text{п}}$ и прекращает свой рост, как только в образце появляются сквозные каналы при $\lambda = \lambda_{\text{п}}$ (рис. 1).

Сорбционные свойства пористых ПЭ-пленок

Сорбционные свойства ПЭ-подложек, полученных при разных λ , представлены в табл. 2. Видно, что с увеличением λ растет удельная поверхность пленок и соответственно возрастает их равновесная сорбционная емкость W [16]. При этом для всех сорбентов W изменяется в последовательности: циклогексан > метанол > вода. Расчеты показали, что W увеличивается с ростом λ даже в том интервале, где удельная поверхность и общая пористость уже изменяются незначительно. Это свидетельствует о появлении дефектов,

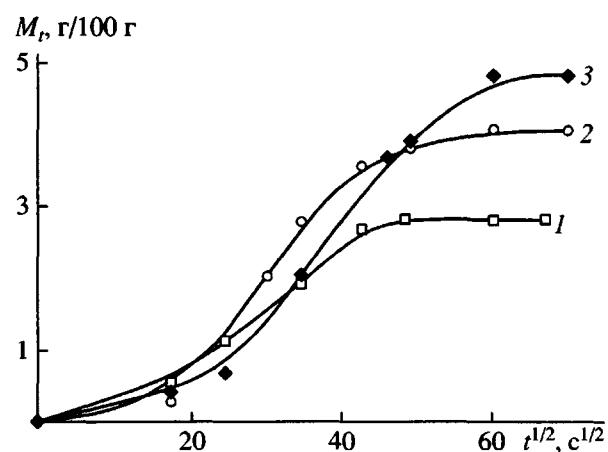


Рис. 2. Кривые интегральной кинетики сорбции метанола ПЭ-подложками с $\lambda = 11$ (1), 15 (2) и 24 (3).

доступных для сорбата, в структуре самого ПЭ при высоких степенях ориентации подложки. Такой вывод подтверждается и данными по эффективным коэффициентам диффузии D , которые были рассчитаны графически по наклону линейных участков кинетических зависимостей $\ln(1 - M_t/M_\infty)$ от t (M_t и M_∞ – количество сорбированного вещества в момент времени t и в равновесном состоянии) [17]. Как показали расчеты для метанола и циклогексана (табл. 1), значения D также возрастили с повышением λ , что является результатом увеличения дефектности образца.

Измерения интегральной кинетики сорбции (рис. 2) показали, что этот процесс для ПЭ-подложек носит характер псевдонормальной сорбции, и

Таблица 2. Сорбционные свойства пористых ПЭ-пленок и композиционных систем ПЭ–полипиррол

Образец	Содержание полипиррола x , %	Удельная поверхность s , м ² /г	M_∞ , г/100 г		
			метанол	циклогексан	вода
ПЭ-1	–	29.5	2.84	3.05	1.37
ПЭ-1–полипиррол 1	3.6	27.8	2.16	1.77	4.12
ПЭ-1–полипиррол 2	11.2	17.5	1.94	1.24	10.0
ПЭ-2	–	41.2	4.11	6.42	2.73
ПЭ-2–полипиррол 1	5.8	39.0	3.30	4.62	8.33
ПЭ-2–полипиррол 2	17.2	15.7	1.52	2.44	12.72
ПЭ-3	–	43.6	4.86	7.61	4.45
ПЭ-3–полипиррол 1	7.4	38.6	3.90	5.36	12.69
ПЭ-3–полипиррол 2	19.5	38.7	1.34	4.47	17.39

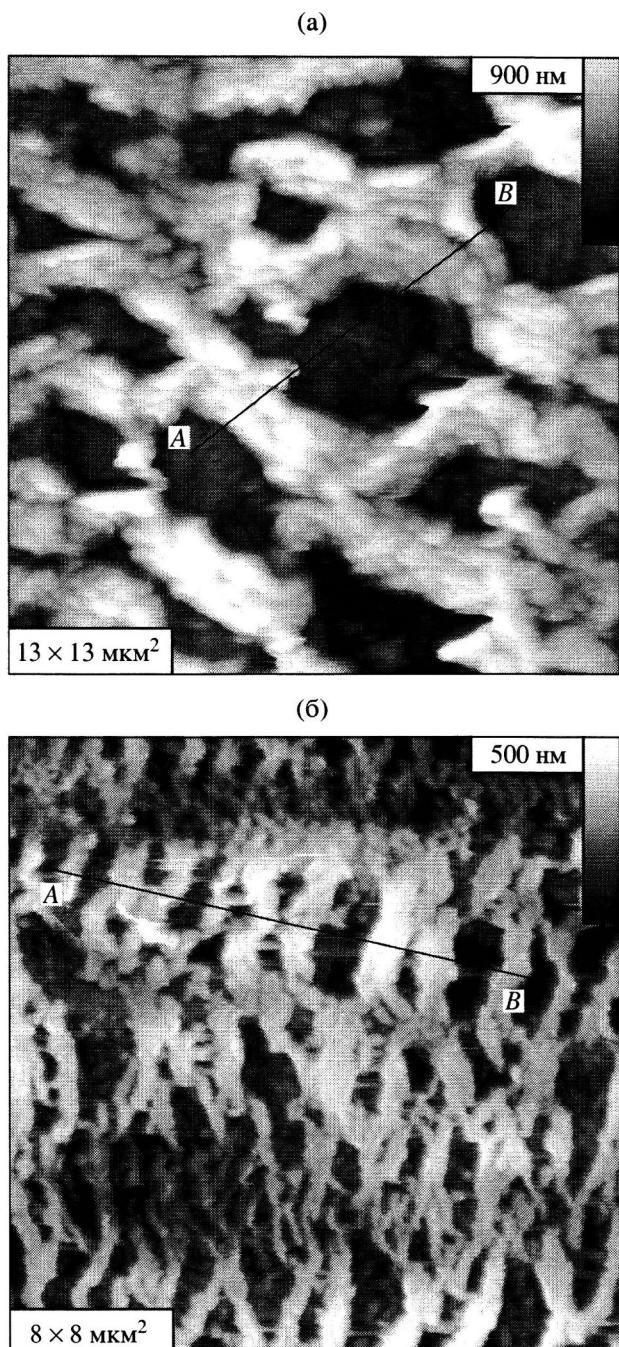


Рис. 3. Атомная силовая микроскопия поверхности ПЭ-подложки, полученной при $\lambda = 24$ (а), и композиционной системы ПЭ–полипиррол с содержанием полипиррола 19.5% (б).

кривые имеют форму, типичную для “нефиксовой” диффузии паров в образец [16–18]. Обнаружено, что для обоих растворителей наблюдаются не только более высокие значения равновесной сорбции, чем для воды, но и значительно меньшее время достижения равновесных значений: оно

было одинаковым для метанола и циклогексана и составляло ~1 ч для всех трех подложек. В то же время для достижения равновесия при сорбции воды требовалось значительно большее время, причем с увеличением λ время установления сорбционного равновесия снижалось, т.е. процесс сорбции в данном случае протекал быстрее для пленок с более развитым рельефом поверхности и соответственно с большей удельной поверхностью.

Заметим, что для экструдированных (непористых) пленок ПЭ величина сорбции органических растворителей была ниже, чем для пористых: для метанола она была столь мала, что ее невозможно было измерить, для воды и циклогексана ее значения были существенно ниже, чем для пористых пленок, и составляли 0.5, 1.35 и 1.57 г/100 г для воды и 1.15, 2.17 и 2.05 г/100 г для циклогексана при $\lambda = 11, 15$ и 24 соответственно (ср. с табл. 2).

Сорбционные свойства композиционных систем ПЭ–полипиррол

Как было показано методом электронной микроскопии [13], слои полипиррола образуются как на поверхности пленки, так и на стенках пор. Таблица 2 показывает, что количество образовавшегося в образце полипиррола увеличивается с ростом λ . По мере заполнения пор полипирролом рельеф поверхности композиционной системы сглаживается (рис. 3), и удельная поверхность уменьшается (табл. 2).

Как видно из табл. 2, количество сорбированного растворителя зависит от содержания полипиррола в композиционной системе. При этом для композитов количество сорбированных растворителей ниже, чем для ПЭ-подложки, и уменьшается с увеличением X , а количество сорбированной воды больше, чем для подложки, и повышается с возрастанием X .

При сорбции органических растворителей одновременно с уменьшением количества сорбированного вещества увеличивается время достижения равновесного содержания сорбата: до 3 ч в случае сорбции метанола и до 2 ч при сорбции циклогексана для образцов с наибольшим значением X для каждой подложки (рис. 4а).

Для воды, напротив, с ростом содержания полипиррола повышается не только количество сорбированного вещества, но и уменьшается вре-

мя достижения равновесного количества сорбата до 10 суток для подложек с $\lambda = 11$ и до 12 суток для подложек с $\lambda = 15$. Для образцов с $\lambda = 24$, для которых удельная поверхность изменяется незначительно, это время одинаково для сорбции воды всеми образцами и составляет 12 суток (рис. 4б).

Исследуемые композиционные системы состоят из двух полимеров различной природы – неполярного диэлектрика ПЭ и электрически проводящего полипиррола. Сорбцию измеряли для неполярного (циклогексан, диэлектрическая постоянная $\epsilon = 2$) и более полярного (метанол, $\epsilon = 32$) органических растворителей и сильно полярного растворителя – воды ($\epsilon = 80$). Анализ результатов, приведенных в табл. 2, показывает, что максимальные равновесные значения сорбции имеют системы, в которых полимер, формирующий поверхность образца, и сорбат обладают близкой полярностью: для неполярных пористых ПЭ-подложек ($\epsilon = 1.3$) максимальная сорбция наблюдается для неполярного растворителя (циклогексана) и минимальная для сильно полярного растворителя – воды; метанол занимает промежуточное положение. Для композиционных систем, содержащих проводящий полимер полипиррол, самая высокая сорбция у воды и значительно более низкая у метанола и циклогексана. Полученные данные показывают, что наибольшее различие в сорбционных свойствах ПЭ-подложек и композиционных систем наблюдается при сорбции воды и может быть связано с тем, что ПЭ является гидрофобным полимером, а полипиррол обладает гидрофильными свойствами.

Сорбционная способность – важная характеристика систем, используемых в качестве активных элементов для сенсоров, поскольку она определяет чувствительность сенсора, т.е. эффективность его работы. Как показали полученные в этой работе результаты, повышению сорбционной емкости способствует увеличение удельной поверхности: наиболее сорбционно емкими для всех растворителей являются образцы, характеризующиеся значением $\lambda = 24$. Для органических растворителей такими являются ПЭ-мембранны, а для воды – композиционные системы ПЭ–полипиррол. С этой точки зрения, пористые системы с развитой поверхностью более предпочтительны по сравнению с непористыми образцами с гладкой поверхностью. Среди исследованных систем максимальная сорбционная емкость была достиг-

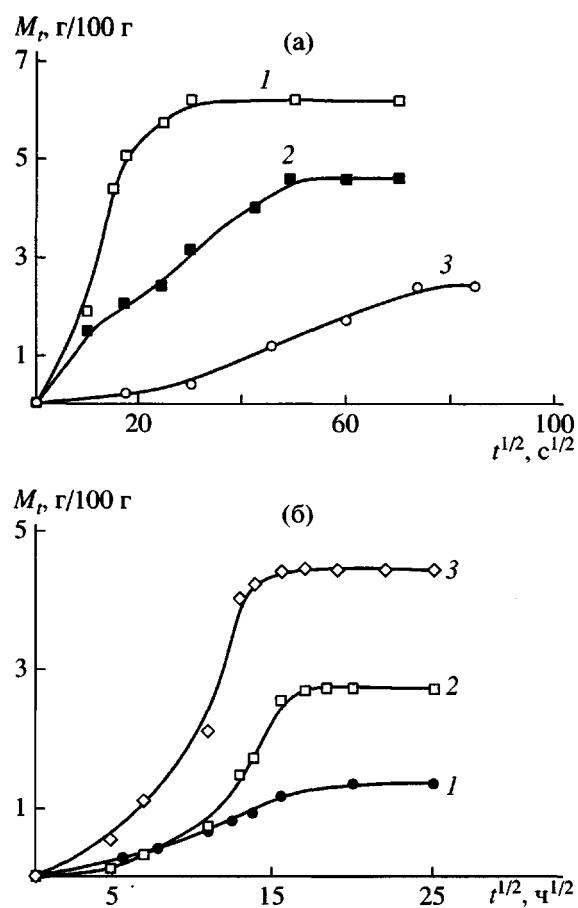


Рис. 4. Кривые интегральной кинетики сорбции циклогексана (а) и воды (б) ПЭ-подложкой с $\lambda = 15$ (1) и композиционными системами ПЭ–полипиррол с содержанием полипиррола 5.8 (2) и 17.2% (3).

нута для сорбции воды композиционной системой ПЭ–полипиррол с самым высоким содержанием полипиррола на подложке с наиболее рельефной поверхностью ($\lambda = 24$). Однако сорбция паров воды всеми системами происходит много медленнее, чем сорбция паров органических растворителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hansanyi G. Polymer Films in Sensor Applications. Lancaster: Technomic Publ., 1995.
2. Silverstain M.S., Sadovskiy D., Alon D., Wahad V. // J. Appl. Polym. Sci., 1999. V. 72. № 3. P. 405.
3. Sluszny A., Silverstain M.S., Kababya S., Schmidt A., Narkis M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. № 1. P. 8.
4. Brie M., Turcu R., Namtu C., Pruneanu S. // Sensors and Actuators. B. 1996. V. 37. № 3. P. 119.

5. Suri K., Annapoorni S., Sarkar A.K., Tandon R.P. // Sensors and Actuators. B. 2002. V. 81. № 2–3. P. 277.
6. Elyashevich G., Gribova L., Savchenko V., Smirnova A., Usoltseva N. Abstrs World Polymer Congress IUPAC MACRO' 2000. 38 Macromolecular IUPAC Symposium. Warsaw, Poland, 2000. V. 1. P. 351.
7. Collins G.E., Buckley L.J. // Synth. Metals. 1996. V. 78. № 2. P. 93.
8. Kinkal D., Kumar A., Child A.D., Reynolds J.R. // Synth. Metals. 1998. V. 92. № 1. P. 53.
9. Fu G., Weiss R.A., Gan P.P., Bessete M.D. // Polym. Eng Sci. 1998. V. 38. № 4. P. 857.
10. Sotzing G.A., Scruggs N.R., Wang Y., Carignan J., Weiss R.A. // Polym. Prepr. 2001. V. 42. № 2. P. 284.
11. Ельяшевич Г.К., Козлов А.Г., Розова Е.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 956.
12. Карпов Е.А., Лаврентьев В.К., Розова Е.Ю., Ельяшевич Г.К. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 12. С. 2035.
13. Розова Е.Ю., Полоцкая Г.А., Козлов А.Г., Ельяшевич Г.К., Блэга М., Кудела В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 914.
14. Калюжная Л.М., Панов Ю.Н., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 9. С. 2036.
15. Elyashevich G.K., Rosova E.Yu., Gallyamov M.O., Khokhlov A.R. // Proc. Conf. Int. Fachtagung "Polymewerkstoffe 2002". Lectures. Halle, Germany, 2002. P. 76.
16. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
17. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
18. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 461.

Sorption Characteristics of Systems Based on Porous Polyethylene Films with a Conducting Poly(pyrrole) Layer

G. K. El'yashevich*, L. M. Kalyuzhnaya*, E. Yu. Rozova*, and A. Wolinska-Grabczyk**

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

**Institute of Coal Chemistry, Polish Academy of Sciences,
Sowinskiego 5, 44-102 Gliwice, Poland

Abstract—Sorption characteristics of systems based on microporous PE films coated with polypyrrole layers were studied as a function of the spin draw ratio of the porous support and the content of polypyrrole. Microporous films were obtained by melt extrusion and subsequent annealing, uniaxial extension and thermal fixation; poly(pyrrole) layers were prepared by the gas-phase polymerization of the monomer on the surface of the porous film. The sorption of water, methanol, and cyclohexane vapors was studied. The sorption of PE supports is shown to be controlled by their specific surface; the sorption of composite systems depends on the content of poly(pyrrole). The character of this dependence is defined by the interplay between polarities of a sorbent and a solvent.