

УДК 541.64:539.2:546.264-31

СТРУКТУРА КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ФОРМИРОВАНИЕМ ПОЛИПИРРОЛА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СО₂, НА МИКРОПОРИСТОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ¹

© 2006 г. Л. Н. Никитин*, М. О. Галлямов**, А. Ю. Николаев**,
Э. Е. Сайд-Галиев*, А. Р. Хохлов*, С. С. Букалов*, Г. И. Магдануров*,
В. В. Волков***, Э. В. Штыкова***, К. А. Дембо***, Г. К. Ельяшевич****

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

***Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 59

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

Поступила в редакцию 06.12.2005 г.

Принята в печать 14.03.2006 г.

Изучен процесс синтеза полипиррола в сверхкритическом диоксиде углерода в присутствии микропористого полиэтилена. Показано образование полимерных композитов полипиррола и полиэтилена. Структура образцов исследована методами колебательной спектроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния, атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии. Обнаружено, что в результате синтеза в сверхкритических условиях образуется окисленная форма полипиррола.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы растет интерес к исследованию новых путей получения, анализу свойств и поиску возможных направлений использования проводящих полимеров, таких как полиацетилен, полианилин, полипиррол, политиофен, полифенилен, полифениленвинилен [1, 2]. Полипиррол среди этих полимеров занимает особое место в связи с высокой химической устойчивостью, хорошей электропроводностью и другими технологически полезными свойствами, а также перспективностью применения в качестве активного компонента мембран, электрохимических сенсо-

ров и электродных материалов [2, 3]. В связи с этим в настоящей работе полипиррол был выбран в качестве основного объекта исследований².

Следует отметить, однако, что полипиррол обладает неудовлетворительными механическими характеристиками (малая прочность, высокая хрупкость) и не способен образовывать механически стабильные пленки. Наиболее перспективным способом решения этой проблемы и получения новых материалов является разработка различных композитов, включающих полипиррол в качестве одного из компонентов.

Механически устойчивую и эластичную пористую подложку с нанесенным на нее слоем полипиррола можно рассматривать как идеальную систему для практического применения полезных характеристик композита, включающих электропроводящие, газоразделительные, ионнообмен-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-32311, 04-03-32229, 04-03-39012, 04-03-32879 и 04-03-32297), Российской академии наук (гранты в рамках комплексных программ Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений” и “Создание новых металлических, керамических, стекло, полимерных и композиционных материалов”), NATO (проекты SfP 977998 и CBP.NR.RIG.981306), а также гранта Президента РФ поддержки научных школ (НШ-1765.2003.3).

E-mail: lnik@ineos.ac.ru (Никитин Лев Николаевич).

² Как будет показано ниже, полипиррол при синтезе в сверхкритическом диоксиде углерода имел повышенную степень окисления, однако для удобства при дальнейшем описании мы используем термин “полипиррол”, а не “окисленный полипиррол”.

ные и другие свойства. Известны попытки получения композитов на основе ПП [4], сшитого ПС [5], ПИ [6] и на поверхности мембранны NEOSEPTA AM [7]. Однако после нанесения жесткоцепного полипиррола на эти подложки сформированные материалы приобретали хрупкость; кроме того, наблюдалось отслаивание полученного покрытия. Нанесение слоев в указанных работах проводили окислительной полимеризацией пиррола на полимерных подложках.

Один из наиболее перспективных материалов для использования в качестве эластичной подложки – микропористый ПЭ. После введения полипиррола композиционный материал сочетает высокие прочностные свойства и эластичность, присущие подложке, с возможностью регулирования таких характеристик, как проницаемость, ионнообменные свойства, термостабильность и т.д. [8], путем варьирования содержания проводящего компонента в системе. Полимеризацию проводили из газовой фазы мономера [9].

В настоящее время достигнут существенный прогресс в разработке технологических процессов с использованием сверхкритических флюидов, особенно сверхкритического диоксида углерода [10–12], который является дешевой, негорючей, нетоксичной и экологически безопасной средой с относительно низкими критическими параметрами (критическая температура $T_{kp} = 31.1^{\circ}\text{C}$, критическое давление 7.29 МПа, плотность 0.47 г/см³). К настоящему времени в сверхкритическом CO₂ синтезированы многие полимеризационные и поликонденсационные полимеры, в том числе и проводящий полипиррол [13]. Были созданы полиуретан-полипиррольные пены с помощью сверхкритического CO₂ и проведен анализ их свойств. Проводящие пены получали по двустадийной схеме с диффузией пиррола из газовой фазы в пенообразный полиуретан с последующей полимеризацией [14, 15]. Нами впервые был исследован процесс получения композиционных материалов на основе микропористого ПЭ и полипиррола в сверхкритическом CO₂ [16, 17]. Разработка способов получения подобных композитов в сверхкритическом CO₂ на микропористом ПЭ представляется весьма перспективной, поскольку благодаря наличию пор и сквозных каналов такой материал дает возможность сформировать непрерывную фазу проводящего полимера в объеме пористой подложки, а высокоразви-

тый рельеф поверхности обеспечивает фиксацию синтезируемого полипиррола [8, 9, 18].

В настоящей работе проведено детальное изучение возможности управления структурой композиционных материалов на основе микропористого ПЭ с меньшей и большей степенью ориентации (ПЭ-1 и ПЭ-2 соответственно) и полипиррола, формируемых в среде сверхкритического CO₂. Структуру исходных пленок ПЭ-1 и ПЭ-2, а также получаемых композитов исследовали с помощью методов микроскопии, спектрометрии и рентгеновского рассеяния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

Диоксид углерода соответствовал ГОСТ 8050-85, имел степень чистоты 99.998% (Открытое акционерное общество Балашихинский компрессорный завод, Linde Gas AGA, Балашиха). По паспорту объемная доля влаги в CO₂ составляла не более 5×10^{-6} об. %. В работе использовали также пиррол-2-карбоновую кислоту (ПКК, получена от “Aldrich”, степень чистоты 99%), безводный трихлорид железа (“Merck”, степень чистоты 98%) и метанол (“Химмед”, безводный, степень чистоты 99.8%); все эти вещества использовали без дополнительной осушки или очистки.

Пленки ПЭ-1 и ПЭ-2 получали по методу, описанному ранее [19], из ПЭНД с $M_w = 1.4 \times 10^5$ и температурой плавления 132°C. Экструдированную при 200°C пленку ПЭ отжигали при 130°C в течение 30 мин и затем подвергали одноосному растяжению (разному для ПЭ-1 и ПЭ-2), в процессе которого происходило порообразование. Полученную пористую пленку термофиксировали при 115°C, толщина пленки 10–15 мкм, размер микропор 50–600 нм. Пористость материала достигала 40–50%, плотность 0.59 ± 0.05 г/см³. Синтез полипиррола на ПЭ-1 и ПЭ-2 вели в сверхкритическом диоксиде углерода при давлении 10.0–30.0 МПа и температуре 60–120°C.

Синтез полипиррола в присутствии микропористого ПЭ

Для синтеза композитов использовали реакторы из нержавеющей стали объемом ~20 см³, которые помещали в терmostat с программируемым регулятором температуры. Перемешивание

в реакторе осуществляли магнитной мешалкой. Пленку микропористого ПЭ располагали над мешалкой на сеточном держателе из нержавеющей стали, чтобы избежать контакта мешалки и пленки во время синтеза. Навеску ПКК в количестве 0.03 г помещали на дно реактора. Давление создавали с помощью генератора давления ("High Pressure Equipment Company", USA).

Стандартная схема получения композитов микропористого ПЭ и полипиррола заключалась в проведении реакции окислительной полимеризации ПКК на микропористом ПЭ. Она включала несколько стадий. На первой стадии проводили пропитку пленки ПЭ раствором окислителя (FeCl_3 в метаноле с концентрацией 0.5–4.0 моль/л) с последующим высушиванием в течение нескольких минут. Вторая стадия синтеза заключалась непосредственно в реакции термического декарбоксилирования ПКК на пропитанной окислителем матрице микропористого ПЭ и получении полипиррола. На этой стадии помещали навеску ПКК и пленку микропористого ПЭ в реактор, герметизировали его и повышали температуру и давление до определенных значений, выбранных для синтеза. Время синтеза составляло 0.5–4 ч. На заключительной стадии отмывали композит от неизрасходованного в ходе реакции хлорида железа в метаноле и удаляли метанол высушиванием на воздухе при 80–90°C до прекращения потери массы образцом.

Рассчитанное содержание элементов в полипирроле дает следующие величины: С 71.6 %; Н 7.5 %; N 20.9 %.

По данным элементного анализа, полипиррол, синтезированный в сверхкритическом CO_2 , содержит 54.25% C, 4.3% H, 2.06% Fe, 11.92% N, 10.20% Cl, 17.27% O (последний найден по вычитанию остальных элементов).

Толщину образцов измеряли на вертикальном проекционном оптиметре ИКВ-3. Погрешность измерений ± 0.2 мкм.

Методы и оборудование для исследований образцов

Спектроскопические исследования полученных композитов осуществляли на ИК-Фурье спектрометре "Nexus" фирмы "Thermo Nicolet" (разрешение 0.5 см^{-1} , количество сканирований

64) с помощью метода МНПВО на кристалле ZnSe с углом 45° (спектральный диапазон $650\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$).

Для контроля процесса синтеза полипиррола в сверхкритическом CO_2 использовали метод лазерной конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния, позволяющий получать спектры от различных зондируемых участков, локализованных не только вблизи поверхности, но и в объеме образца. Спектры комбинационного рассеяния исходных и композиционных образцов получали на лазерном микроспектрометре фирмы "Jobin-Yvon LabRAM", снабженном микроскопом и видеокамерой. Спектры возбуждали линией 632.8 нм Не-Не-лазера. Мощность возбуждающего КР-излучения 0.15–1.5 мВт.

АСМ-эксперименты выполняли на зондовом микроскопе "Nanoscope-IIIa" ("Digital Instruments", США) в режиме контакта при постоянной силе воздействия зонда на образец. При построении АСМ-изображений использовали программу построения и обработки изображений "Femtoscan Online v. 1.2" (Центр перспективных технологий, Россия) [20].

Электронные микрофотографии образцов микропористого ПЭ и сформированных композитов получали с помощью сканирующего электронного микроскопа DSM 962 ("Carl Zeiss", Германия).

Малоугловые рентгеновские исследования проводили на лабораторном дифрактометре АМУР-К (разработка СКБ Института кристаллографии РАН) с использованием CuK_α -излучения на длине волны 0.154 нм с применением геометрии Кратки [21] в области значений волновых векторов $s = 0.12\text{--}5.5 \text{ нм}^{-1}$ ($s = 4\pi \sin \theta / \lambda$, 2θ – угол рассеяния). Источником излучения служила рентгеновская острофокусная трубка БСВ-29 с медным анодом, рабочее напряжение 30 кВ, ток 30 мА. Использовали линейный позиционно-чувствительный детектор ОД-2 производства Института ядерной физики Сибирского отделения РАН с числом рабочих каналов в области измерения 1850. Расстояние образец–детектор составляло 700 мм, время измерений 3000 с; монохроматор – пиролитический графит.

Коллимацию осуществляли по схеме Кратки при ширине щели 0.2 и длине 8 мм. Толщина об-

разцов не была постоянной, поэтому абсолютную калибровку измерений не проводили. Из кривой рассеяния от образцов вычитали кривую интенсивности, снятую при пустом держателе образца. Эта кривая соответствует рассеянию на воздухе в камере образца, на краях щелей и на лавсановой пленке, которая закрывает вход в вакуумную камеру. Полученные экспериментальные данные нормировали на интенсивность падающего пучка, после чего в них вводили поправку на коллимационные искажения, вызванные щелевой геометрией пучка в коллиматоре Кратки. Образцы микропористого ПЭ и композита для проведения исследований складывали в пачки по восемь слоев, располагая их так, чтобы направление ориентации пленок было одинаковым во всех слоях и перпендикулярно к падающему пучку. В ходе экспериментов обнаружили, что форма кривых малоуглового рассеяния не изменяется при повороте пленки в плоскости, перпендикулярной пучку. Видимо, ориентация пор проявляется на размерах, больших, чем размеры рассеивающих неоднородностей, дающих вклад в рассеяние на исследуемых углах (угол при $s = 0.12 \text{ нм}^{-1}$ соответствует размеру 52 нм).

Для анализа распределения по размерам структурных неоднородностей в исследуемых образцах применяли два независимых метода интерпретации данных малоуглового рассеяния по расчету кривых распределений по размерам рассеивающих неоднородностей в предположении сферичности их формы. Данный подход позволяет оценить типичные размеры (эквивалентные размеры и радиусы инерции) неоднородностей в образцах с разориентированными порами и включениями. Первый метод состоит в вычислении объемного распределения по размерам $D_V(R)$ в предположении сферических рассеивающих частиц по формуле

$$I(s) = (\Delta\rho)^2 \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} D_V(R) m^2(R) i_0(sR) dR \quad (1)$$

Здесь R – радиус сферы, R_{\min} и R_{\max} – минимальный и максимальный радиусы, $i_0(x) = \{[\sin(x) - x\cos(x)]/x^3\}^2$ и $m(R) = (4\pi/3)R^3$ – соответственно форм-фактор сферы и ее объем. При вычислении $D_V(R)$ значение R_{\min} брали равным нулю, а величину R_{\max} выбирали индивидуально для каж-

дого конкретного случая как минимальное значение, обеспечивающее величину среднеквадратичного отклонения теоретической кривой, рассчитанной по формуле (1), не более 1.8 (теоретическое значение отклонения 1.0 недостижимо из-за наличия слабых систематических отклонений интенсивностей на фоне случайных шумов измерений примерно той же амплитуды).

Второй подход основан на прямом моделировании интенсивности малоуглового рассеяния линейной комбинацией рассеяния полидисперсными частицами. В качестве частиц были также выбраны сферические тела. Малоугловое рассеяние от системы, содержащей K фракций полидисперсных компонентов было представлено в виде суммы парциальных интенсивностей $I_{k0}(s)$ рассеяния этими компонентами, взвешенных согласно их объемным долям V_k :

$$I(s) = \sum_{k=1}^K V_k I_{k0}(s)$$

Здесь интенсивность рассеяния компонентами:

$$I_{k0}(s) = \int_0^{\infty} D_k(R) v_k(R) [\Delta\rho_k(R)]^2 i_{0k}(s, R) dR,$$

где $\Delta\rho_k(R)$, $v_k(R)$ и $i_{0k}(s, R)$ обозначают электронный контраст, объем и нормализованную интенсивность рассеяния (форм-фактор) частицы радиусом R , соответственно. Функции объемного распределения $D_k(R)$ были представлены распределением Шульца, описываемым двумя параметрами – средним значением R_{0k} и дисперсией ΔR_k :

$$\begin{aligned} D_k(R) &= G(R, R_{0k}, \Delta R_k) = \\ &= \left(\frac{z+1}{R_{0k}}\right)^{z+1} \frac{R^z}{\Gamma(z+1)} \exp\left[-\frac{(z+1)R}{R_{0k}}\right] \\ (z &= (R_{0k}/\Delta R_k)^2 - 1). \end{aligned}$$

Искомыми параметрами в данном подходе являются средние радиусы, дисперсия и объемная доля каждой компоненты смеси. Поиск этих параметров осуществляли с помощью программы POLYMIC, разработанной на основе программы MIXTURE [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было отмечено ранее, формирование ориентированной пористой структуры пористых ПЭ-пленок завершалось увеличением ориентации при одноосном растяжении отожженных образцов на стадии порообразования [23, 24], когда в результате раздвижения и изгиба ламелей между соединяющими их “мостиками” из натянутых проходных цепей возникают разрывы сплошности – поры. На стадии термофиксации происходила стабилизация пористой структуры в результате снятия внутренних напряжений при длительной выдержке образца при высокой температуре [25]. Структура образцов приготовленных пленок микропористого ПЭ схематически представлена на рис. 1 [26]. Образование пор в этих образцах происходит в процессе одноосного растяжения и может регулироваться степенью этого растяжения, т.е. степенью ориентации образца. В качестве подложек были выбраны образцы ПЭ-1 с меньшей и ПЭ-2 с большей степенью ориентации. Как показано на рис. 1, структура образца представляет собой систему складчатых кристаллов (ламелей), расположенных параллельно друг другу и соединенных жесткими мостиками проходных цепей.

Данные сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии (рис. 2) показывают, что пленки имеют сильно развитую рельефную поверхность с характерным латеральным размером рельефа 0.5–2.0 мкм, возрастающим с увеличением степени ориентации образца (ср. рис. 2а и 2б, 2в и 2г).

Картины поверхности образцов микропористого ПЭ, полученные с помощью ACM (рис. 2в, 2г), демонстрируют темные участки между обра-

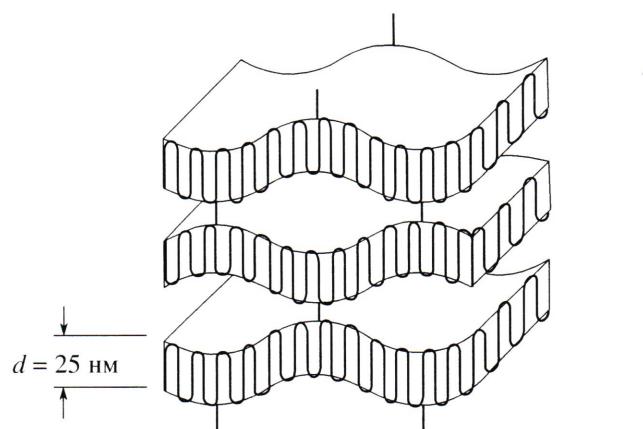
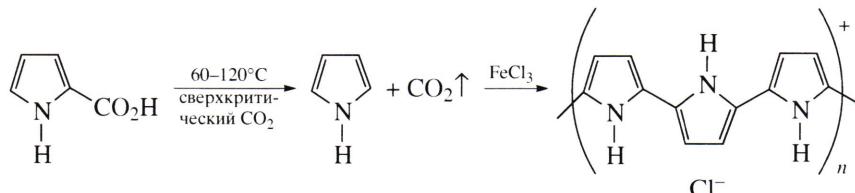


Рис. 1. Схематическое изображение структуры микропористого ПЭ: d – размер складчатых ламелей, стрелка – направление ориентации, полужирные линии – “мостики”, соединяющие ламели.

зованиями, формирующими рельеф поверхности, которые обозначают локализацию пор различной глубины. Рисунок 2 показывает, что рельеф поверхности “наследует” характер ламелярной структуры пористого образца (рис. 1) на более крупном масштабном уровне (сами ламели имеют размер порядка 25 нм), и в целом согласуется с изложенными модельными представлениями о процессе формирования пор в ПЭ. При полимеризации молекулы полипиррола могут располагаться как на поверхности микропористого ПЭ, так и на стенках пор и в межкристаллитном пространстве.

Общая схема реакций, приводящих к образованию полипиррола в описываемых условиях, приведена ниже и включает в себя термическое декарбоксилирование ПКК и последующую окислительную полимеризацию образовавшегося пиррола в среде сверхкритического CO_2 [13]:



Пиррол, получаемый из ПКК в процессе ее термического декарбоксилирования, подвергается окислительной полимеризации под действием трихлорида железа. В результате полимеризации в сверхкритическом CO_2 в присутствии микропо-

ристого ПЭ образуется материал, который может содержать в структуре разное количество полипиррола, что важно для дальнейшего применения композитов в различных процессах. Нами было предложено регулировать количество вво-

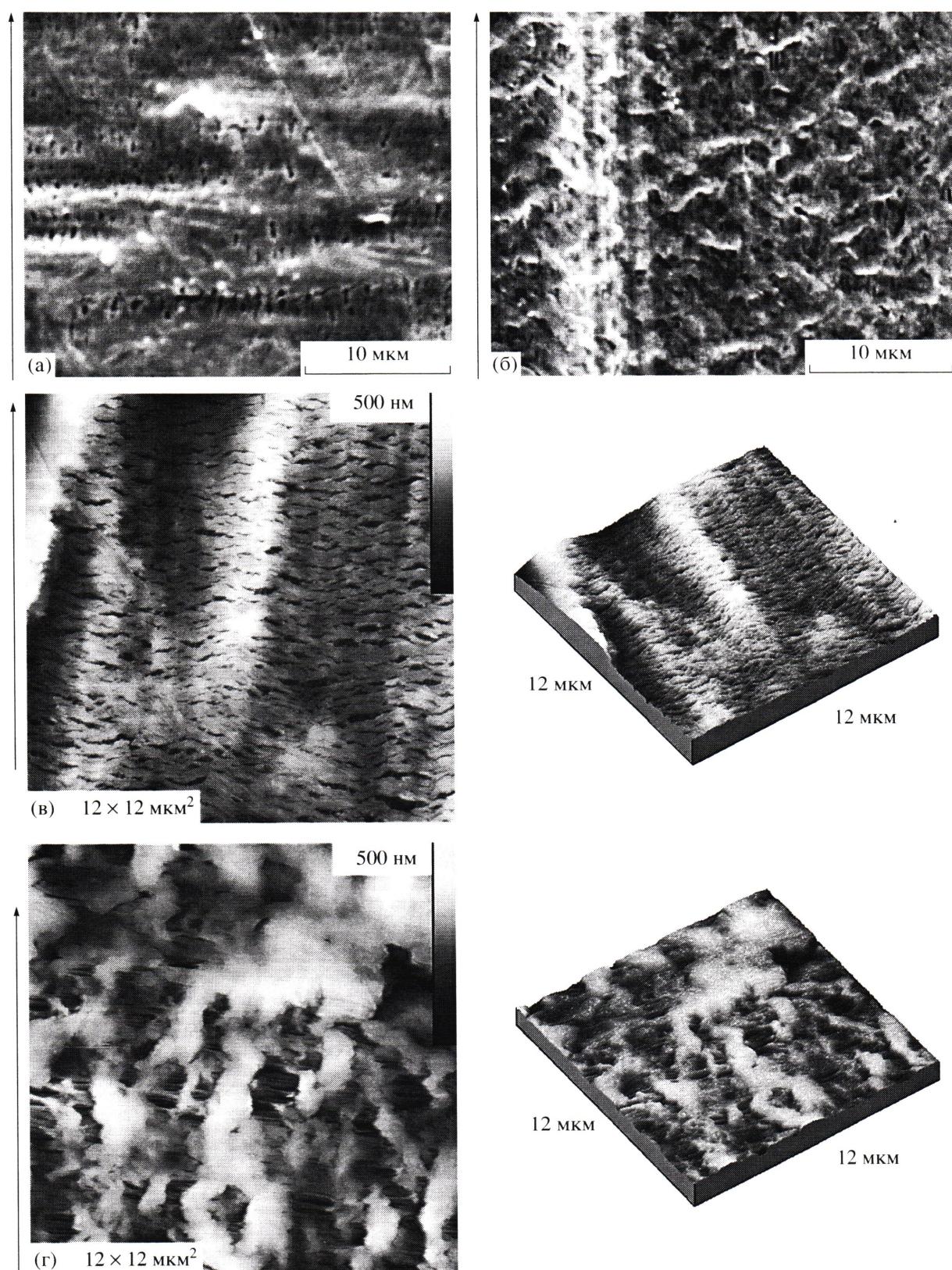


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии (а, б) и АСМ-изображения (в, г) структуры поверхности ПЭ-1 (а, в) и ПЭ-2 (б, г). Стрелкой показано направление ориентации.



Рис. 3. Зависимости содержания с введенного в композит полипиррола от количества проведенных синтезов (а) и от температуры (б). 1 – ПЭ-1; 2 – ПЭ-2. Условия синтеза полипиррола: 20 МПа, 75 °С, 2 ч, пропитка в растворе FeCl_3 в метаноле с концентрацией 1 моль/л.

димого в микропористый ПЭ полипиррола с помощью наращивания его содержания в порах и на поверхности ПЭ. Для этого было последовательно проведено несколько процессов синтеза полипиррола на микропористом ПЭ, т.е. после первого синтеза полипиррола пленка ПЭ была снова подвергнута обработке хлоридом железа и на ней вновь получали слой полипиррола. Обычно, после четырех–шести циклов были заметны явные признаки отслаивания полипиррола от пленки, поэтому дальнейшее увеличение количества введенного полипиррола не имело смысла. Массовое содержание полипиррола в композите рассчитывали по формуле

$$X = (M_k - M_{\text{ПЭ}})/M_k,$$

где M_k – масса композита, $M_{\text{ПЭ}}$ – масса ПЭ.

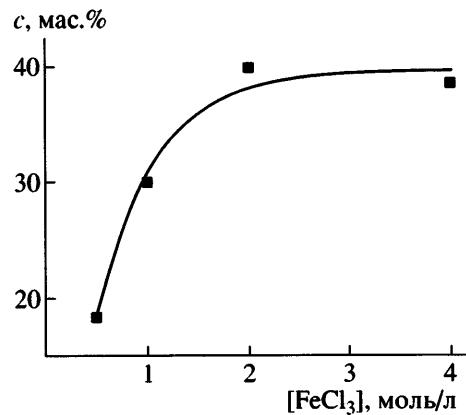


Рис. 4. Зависимость содержания с полипиррола в композите на основе ПЭ-2 от концентрации хлорида железа в метаноле при единичном синтезе. Условия синтеза: 20 МПа, 2 ч.

Содержание полипиррола в композите зависит от количества повторений синтезов и температуры и мало зависит от давления (в пределах 10.0–30.0 МПа) и продолжительности более 2 ч. Содержание полипиррола в композите нелинейно повышается с увеличением количества синтезов, и после четырех–шести повторений процесса рост его содержания прекращается (рис. 3а). Нелинейность можно объяснить тем, что при каждом последующем синтезе пористость композита понижается за счет осаждения слоя полипиррола, содержание предварительно вводимого окислителя FeCl_3 перед следующим синтезом также падает, что ведет к нелинейному уменьшению массы образующегося полипиррола.

Факторами, влияющими на содержание проводящего полимера в композите, являются температура синтеза и концентрация хлорида железа в метаноле при диффузии его в микропористый ПЭ. На рис. 3б приведена зависимость содержания полипиррола в композите от температуры синтеза. С увеличением температуры происходит линейное повышение содержания введенного полипиррола вплоть до 120 °С, что свидетельствует о возрастании эффективности реакции термического декарбоксилирования. Дальнейшее увеличение температуры синтеза могло привести к началу плавления ПЭ [27].

Как показано на рис. 4, содержанием проводящего полимера в композите можно также управлять, изменяя количество окислителя FeCl_3 , введенного в ПЭ из раствора в метаноле с концен-

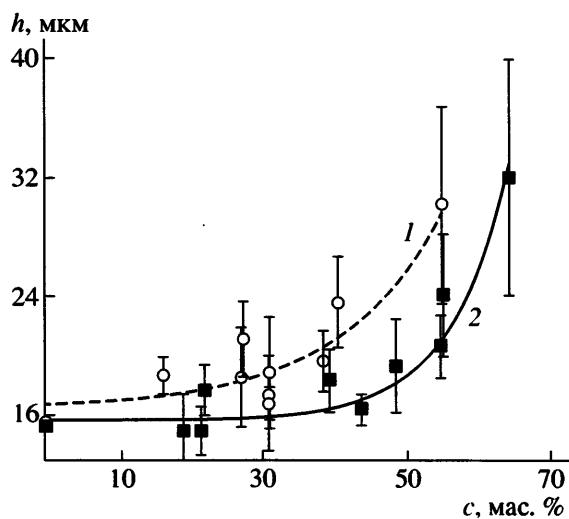


Рис. 5. Зависимость толщины пленки h композита от содержания с полипиррола в образцах на основе ПЭ-1 (1) и ПЭ-2 (2).

трацией до 2 моль/л. Однако дальнейший рост концентрации не приводил к повышению содержания полипиррола в композите при идентичных прочих условиях синтеза. Такие результаты можно объяснить тем, что после растворения в метаноле окислителя с концентрацией более 2 моль/л вязкость раствора увеличивалась, что препятствовало его проникновению в мелкие поры, и в результате масса окислителя в порах и на поверхности ПЭ понижалась.

Рисунок 5 иллюстрирует возрастание толщины композита с повышением содержания полипиррола. Видно, что толщина пленки на основе ПЭ-1 плавно увеличивается с ростом содержания полипиррола. Для композитов на основе ПЭ-2 ход зависимости несколько иной. До содержания полипиррола в композите ~32–35% для ПЭ-2 не наблюдается значительного повышения толщины композита, что связано, по-видимому, с преимущественным заполнением внутренних полостей и пор ПЭ-2, объем которых у этого образца больше, чем у ПЭ-1. В дальнейшем происходит значительное ускорение увеличения толщины композита с возрастанием содержания полипиррола, поскольку наблюдается наращивание его слоя на уже сформированной поверхности композита. Как видно на рис. 5, толщина получаемых композитов имеет значительный разброс, поэтому для построения графиков измеряли толщину в

десяти различных точках и результаты усредняли.

Вероятный механизм формирования фазы полипиррола состоит в первоначальном частичном заполнении имеющихся пор в ПЭ, что приводит к уменьшению их вклада в рассеяние и к снижению относительного содержания пор со средними размерами 30 нм. Рост доли пор с размером 10 нм обусловлен тем, что поры таких размеров слабо заполняются полипирролом. Одновременное увеличение вклада в рассеяние больших неоднородностей свидетельствует об образовании больших кластеров полипиррола как в массе микропористого ПЭ, так и на поверхности полимера. Изменение кривых распределения по размерам указывает на то, что полипиррол частично заполняет поры исходного ПЭ. В случае поверхностного формирования пленки полипиррола изменения формы малоуглового рассеяния не должно было быть. Вместе с тем близкие значения электронной плотности полиэтилена и полипиррола не позволяют по данным рассеяния более детально охарактеризовать морфологию вхождения одного полимера в другой.

Вывод о постепенном наращивании слоя полипиррола на поверхности композита подтверждают данные комбинационного рассеяния, АСМ и электронной микроскопии. На рис. 6 представлены спектры КР серии образцов, различающихся массовым содержанием полипиррола в композите, в зависимости от количества повторений синтеза. Видно, что спектры КР, полученные с поверхности пленок, содержащих 32–46% полипиррола, практически не отличаются друг от друга. Основываясь на литературных данных по спектрам КР нейтрального и окисленного полипиррола [28], можно сделать вывод, что спектр, приведенный на рис. 6, соответствует его окисленной форме. В частности, широкая полоса 1600 см^{-1} представляет собой наложение линий, относящихся к колебаниям системы сопряженных связей $\text{C}=\text{C}$ в катион-радикале (полярон) и бирадикале (биполярон), которые образуются при окислении полипиррола [29]. Полосы при 1054 и 984 см^{-1} соответствуют колебаниям катион-радикала, а полосы при 1082 и 936 см^{-1} – колебаниям дикатиона в окисленных фрагментах полипиррола [28]. Толщина фазы полипиррола в композите достаточно велика (~3–5 мкм), поскольку линии КР для ПЭ в спектрах не наблюдаются. Это означает,

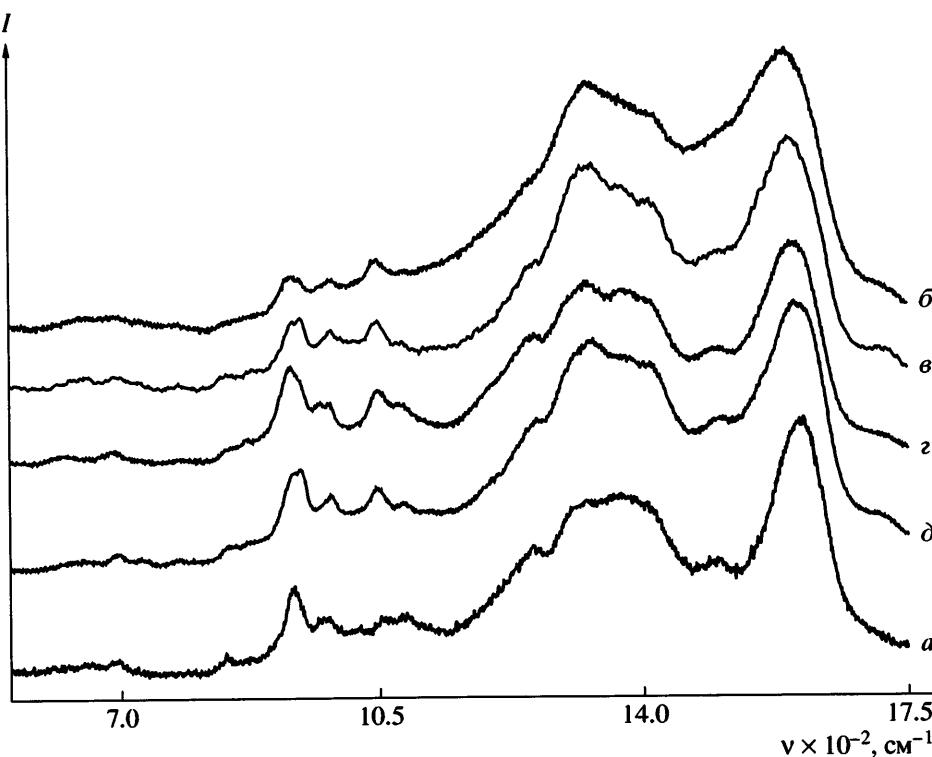


Рис. 6. Спектры КР полипиррола (а) и композиционных образцов на основе ПЭ-1 с содержанием полипиррола 32.2 (б), 36.6 (в), 40.4 (г), 45.9% (д).

что при полимеризации на пористой ПЭ-пленке образуется достаточно толстый слой полипиррола, который находится как на поверхности, так и внутри пленки. Однако, когда количество полипиррола на поверхности ПЭ-пленки мало, то в спектре наряду с полосами полипиррола появляются очень слабые полосы ПЭ, и возникает возможность оценки количества полипиррола по отношению к ПЭ.

Использование конфокальной оптики позволяет оценить количество полипиррола по мере проникновения возбуждающего луча лазера в глубину пленки (рис. 7). Кривая а представляет собой спектр КР исходного полипиррола, кривая б – спектр тонкого слоя полипиррола на поверхности пленки ПЭ (образец на основе ПЭ-1 с содержанием полипиррола ~17%); в данном спектре уже удается зарегистрировать слабые линии ПЭ – 1128 и 1295 cm^{-1} . Этот и все последующие спектры, представленные на рис. 7, нормированы на интенсивность линии ПЭ 1128 cm^{-1} . По мере продвижения фокуса объектива в глубину образца (кривые в–е), линии ПЭ становятся все более и более заметными. На рис. 8 приведена зависи-

мость относительной интенсивности линии полипиррола 1600 cm^{-1} (по отношению к интенсивности линии 1128 cm^{-1} ПЭ) от глубины проникновения в образец. Очевидно, что содержание полипиррола в ПЭ постоянно уменьшается вплоть до глубины 5 мкм, после чего стабилизируется на некоторой постоянной величине (рис. 7, кривые ж–л). Более глубокое проникновение составляющих реакционной смеси внутрь пористой ПЭ-пленки ограничивается возможностями их диффузии вдоль сложной формы сильно извитых пор. Кроме того, молекулы FeCl_3 и ПКК по геометрическим соображениям не могут войти в самые мелкие поры. В связи с этим в процессе указанного выше синтеза в ПЭ внедряется лишь ограниченное количество полипиррола. Таким образом, когда все доступные для полипиррола поры в объеме ПЭ-пленки заполнены, последующие синтезы вне зависимости от времени и условий эксперимента приводят только к увеличению толщины слоя полипиррола на поверхности пленки без деформации внутренних пор ПЭ.

Нам не удалось однозначно идентифицировать интенсивную широкую полосу в области 1250–

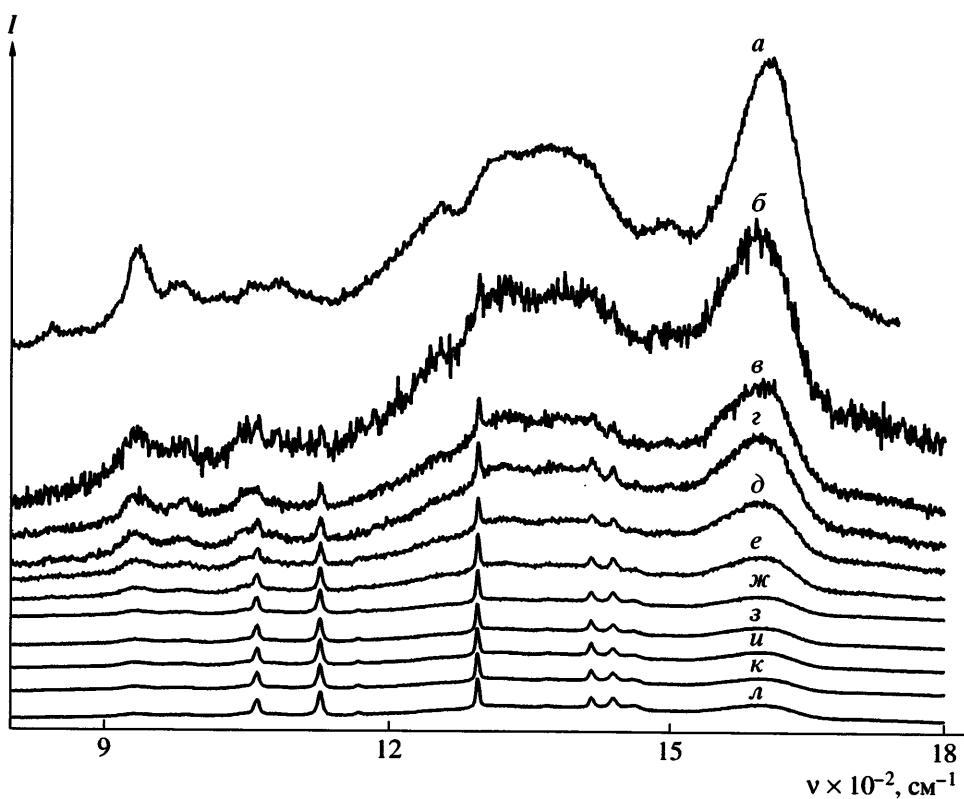


Рис. 7. Спектры КР полипиррола (*а*) и композиционного образца с содержанием полипиррола ~17% по глубине проникновения возбуждающего излучения лазера 0 (*б*), 0.5 (*в*), 1.0 (*г*), 1.5 (*д*), 2.0 (*е*), 2.5 (*ж*), 3.0 (*з*), 3.5 (*и*), 4.0 (*к*) и 5.0 мкм (*л*).

1450 см⁻¹, которая, судя по литературным данным, не относится к спектру полипиррола. Исходя из методики получения композита, в материа-

ле могут присутствовать соединения железа. В частности, для некоторых пленок в спектре КР наблюдали полосы, которые относятся к остаткам окислителя FeCl₃ (287 см⁻¹), не использованного при полимеризации и сохранившегося под слоем полипиррола и поэтому не удаленного при промывании образца, а также окислов Fe₂O₃ (221, 400 см⁻¹) и Fe₃O₄ (651 см⁻¹), возникающих в результате побочных реакций хлорида железа с кислородом [30].

ИК-спектры исходного микропористого ПЭ и композита, полученные с помощью ИК-Фурье спектроскопии МНПВО, представлены на рис. 9. В спектре присутствуют полоса поглощения ~1546 см⁻¹ (колебания C=C сопряженных участков цепи полипиррола), а также полосы ~1180 см⁻¹ (колебания C–N полипиррола).

Результаты исследований композитов на основе ПЭ-1 и ПЭ-2 с разным содержанием полипиррола с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), представленные на рис. 10, показали, что после завершения первого цикла

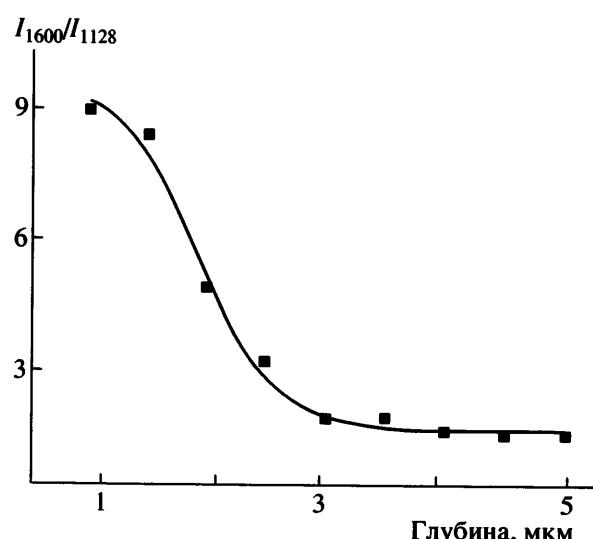


Рис. 8. Зависимость относительной интенсивности полосы поглощения 1600 см⁻¹ от глубины проникновения возбуждающего излучения лазера.

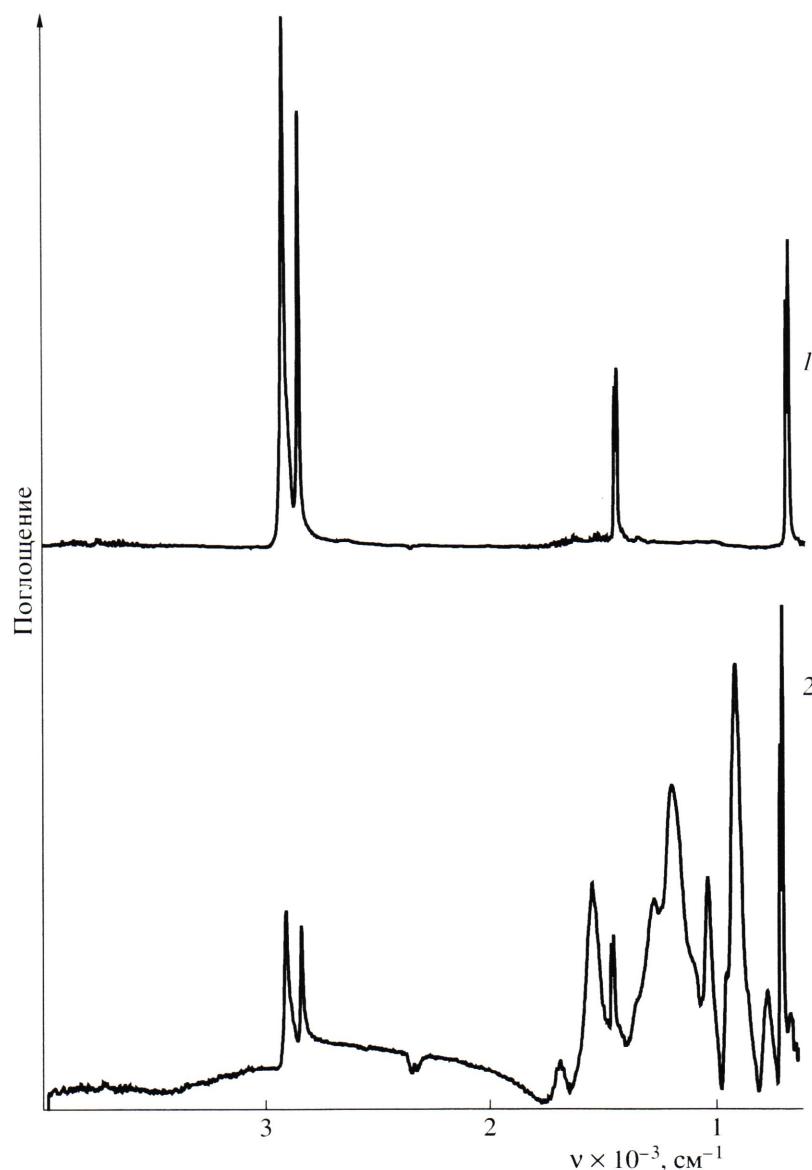


Рис. 9. ИК-спектры исходного микропористого ПЭ (1) и композита на основе ПЭ-1 и 18% полипиррола (2), полученные с помощью МНПВО.

синтеза полипиррола общая морфология поверхности образцов начинает меняться, однако исходная структура микропористого ПЭ еще может быть прослежена на отдельных участках поверхности композитов.

Видно, что по мере возрастания содержания полипиррола в композите, он сначала начинает проникать в поры ПЭ (рис. 10а, 10д), затем покрывать отдельные участки поверхности композита (рис. 10б, 10е) и, наконец, образует слой с достаточно неоднородной поверхностью (рис. 10в, 10г, 10ж, 10з). Как неоднородность, так и шерохо-

ватость поверхности композита возрастают по мере увеличения числа циклов полимеризации полипиррола, что, по-видимому, обусловлено частичным механическим разрушением сформированного полимерного слоя на отдельных участках образцов. В некоторых случаях возможно детектировать начальные признаки локального отслаивания чешуек частично разрушенного слоя полипиррола уже после проведения первого повторного цикла полимеризации. Однако локальная однородность поверхности ряда участков образца могла и увеличиваться по мере повторения

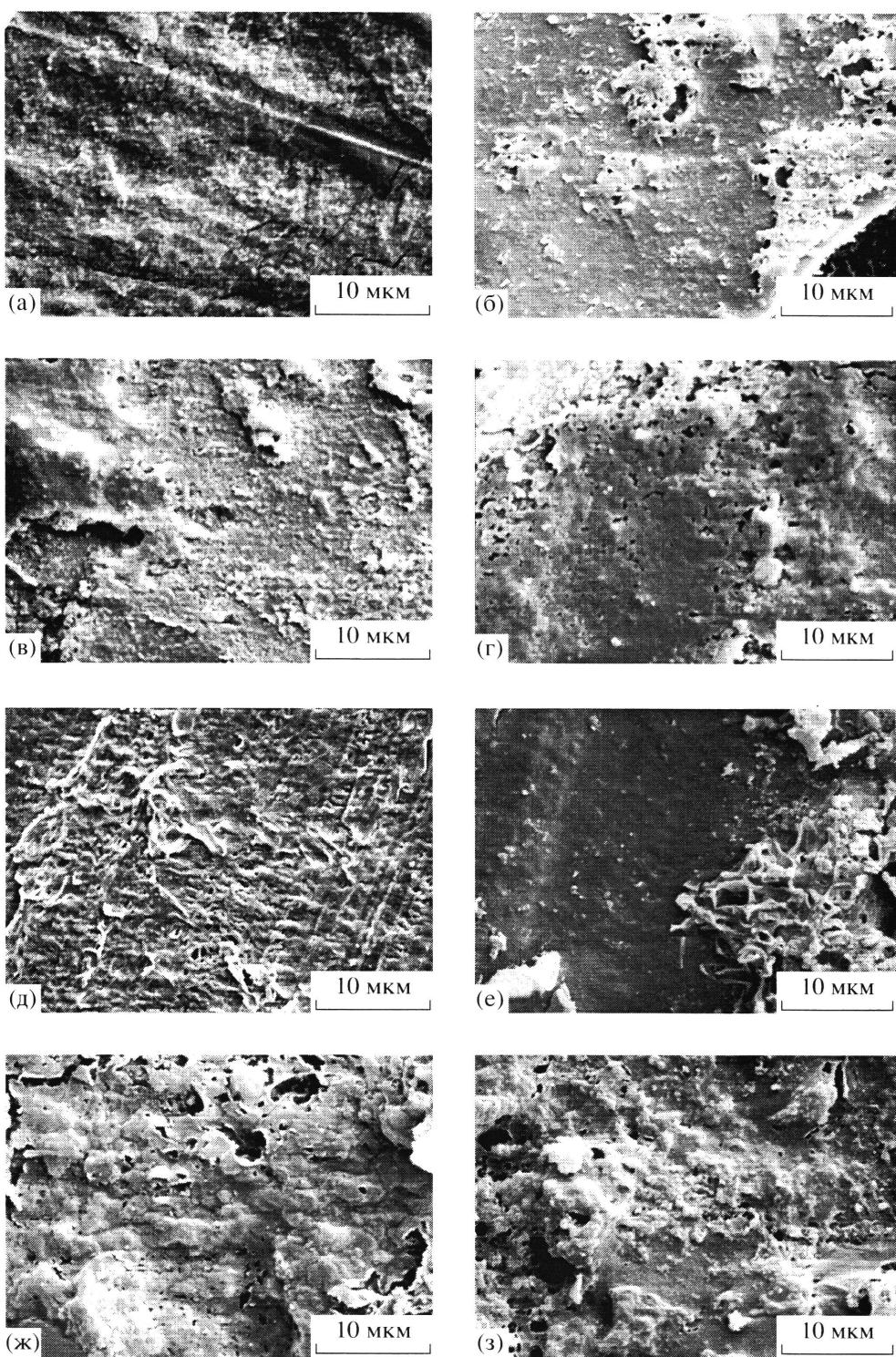


Рис. 10. Электронные микрофотографии поверхности композиционных образцов на основе ПЭ-1 (а–г) и ПЭ-2 (д–з) с содержанием полипиррола 24.2 (а), 32.2 (б), 36.6 (в), 40.4, (г), 29.9 (д), 44.1 (е), 49.0 (ж) и 50.9% (з).

циков синтеза, поскольку относительно однородный слой полипиррола (с некоторыми дефектами в виде мелких пор) “закрывал” структуру рельефа поверхности полимерной подложки.

С данными электронной сканирующей микроскопии согласуются результаты АСМ-исследования полученных композитов (рис. 11). Метод АСМ, дающий прямую информацию о высоте по-

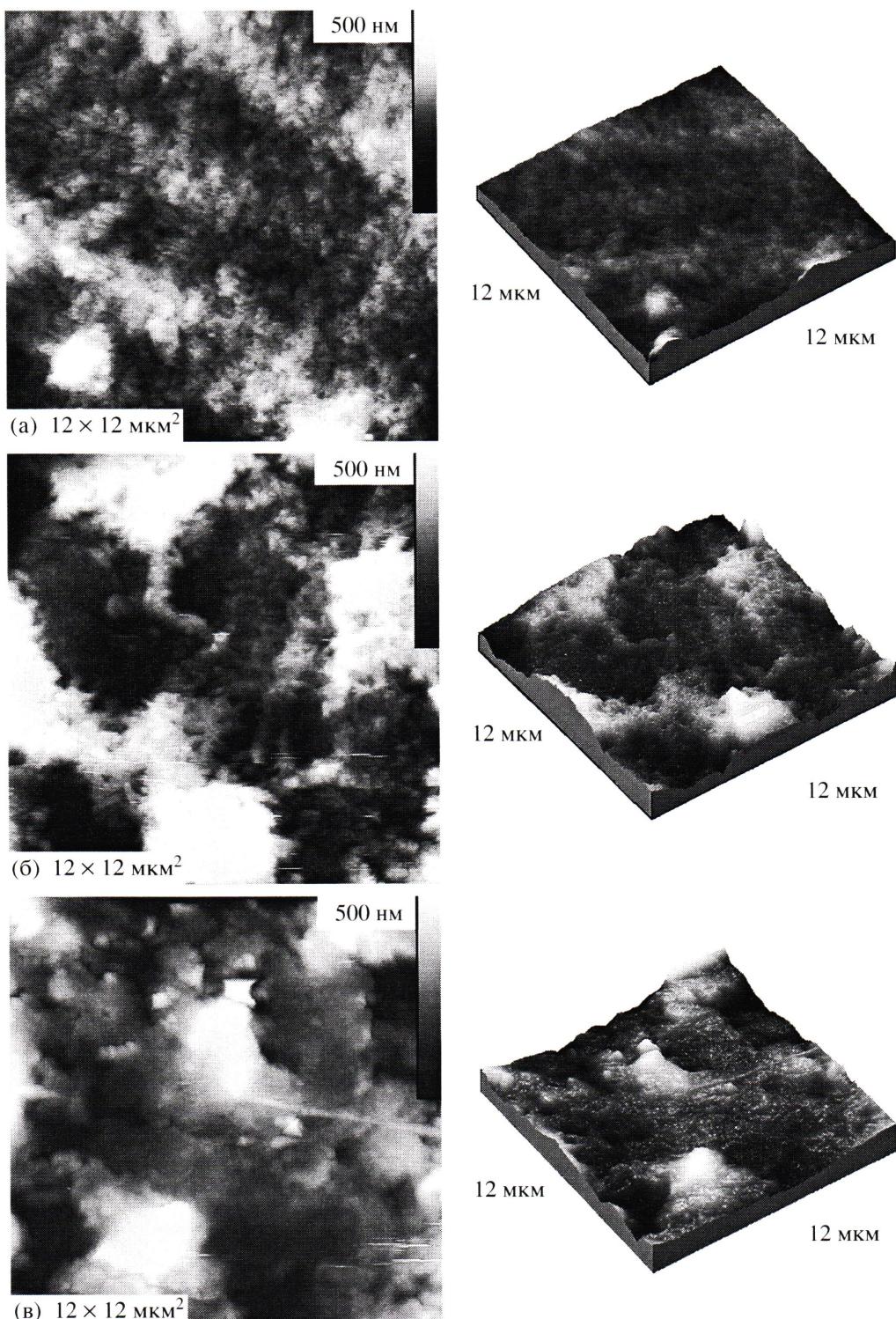


Рис. 11. ACM-изображения поверхности композиционных образцов на основе ПЭ-1 (а–в) и ПЭ-2 (г–е). Содержание полипиррола: 24.2 (а), 36.6 (б), 40.4 (в), 29.9 (г), 44.1 (д) и 49.0% (е).

верхностных структур, позволяет сделать вывод об увеличении средней шероховатости и неоднородности образцов по мере проведения повторных синтезов полипиррола. Стоит отметить, что

высокоразвитая структура поверхности образцов в совокупности с их определенной механической нестабильностью под зондирующими острием микроскопа затрудняли ACM-исследования ком-

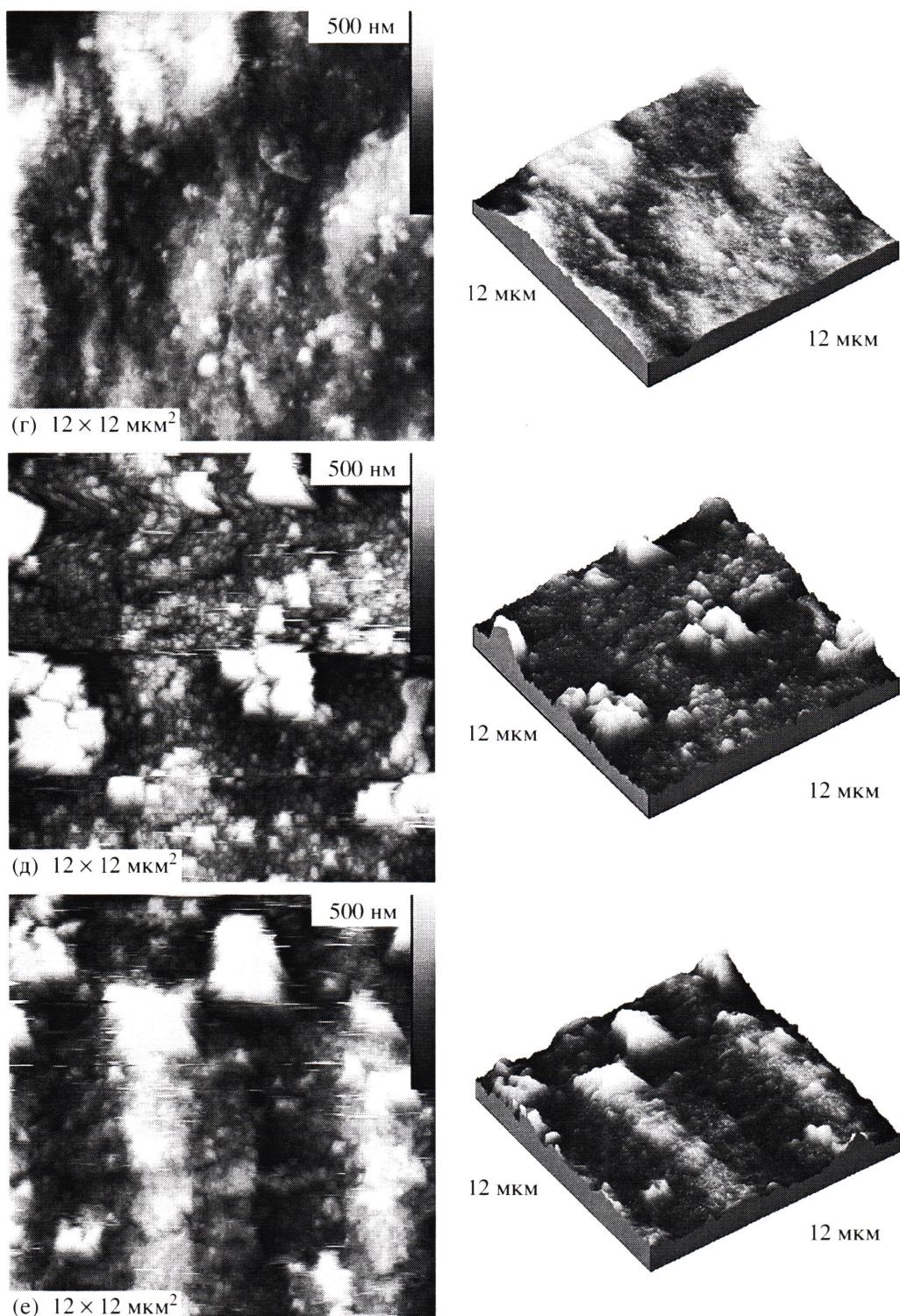


Рис. 11. Окончание.

позитов, особенно после проведения многократных циклов полимеризации полипиррола.

На рис. 12 представлены кривые малоуглового рассеяния исходной пленки ПЭ-1 (кривая 1) и

композита на основе ПЭ-1 с содержанием полипиррола ~17% (кривая 2). Как видно, экспериментальные профили малоуглового рассеяния не обладают особенностями, позволяющими делать

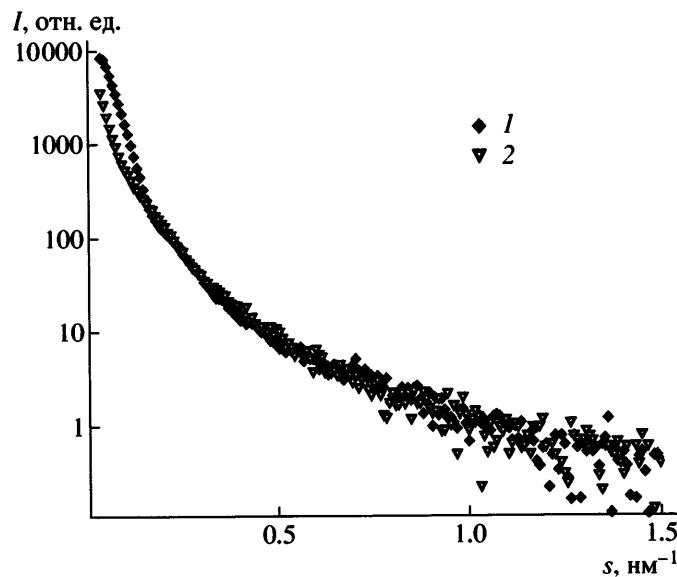


Рис. 12. Кривые рассеяния для исходного (1) и композиционного (2) образцов.

выводы о внутренней структуре пленок, так как заметные брэгговские пики отсутствуют. Однако наличие центрального рассеяния свидетельствует о присутствии в пленках рассеивающих объектов, которыми являются границы раздела полимер–воздух (ПЭ-1 для полимера и полипиррол для композита). Следует отметить, что для исходной и композиционной пленок центральное рассеяние довольно существенно отличается друг от друга, тогда как рассеяние в больших углах практически совпадает. Это свидетельствует о том, что структура пленок в области размеров от 10 нм и ниже не изменилась в процессе формирования композиционного материала. Вероятнее всего, изменилась его пористая структура, которой отвечают размеры более 10 нм.

Соответствующие объемные функции распределения по размерам рассеивающих объектов в этих пленках показаны на рис. 13. Кривые распределений были получены двумя независимыми методами, чтобы исключить неоднозначность решения задачи определения полидисперсности образцов. Кривые 1 и 2 представляют собой распределения по размерам соответственно в исходной пленке ПЭ и композиционном пленочном образце, рассчитанные с помощью косвенного преобразования Фурье по программе GNOM [21]. Штриховая и сплошная кривые соответствуют распределениям в тех же пленках, но полученным прямым моделированием кривых рассеяния си-

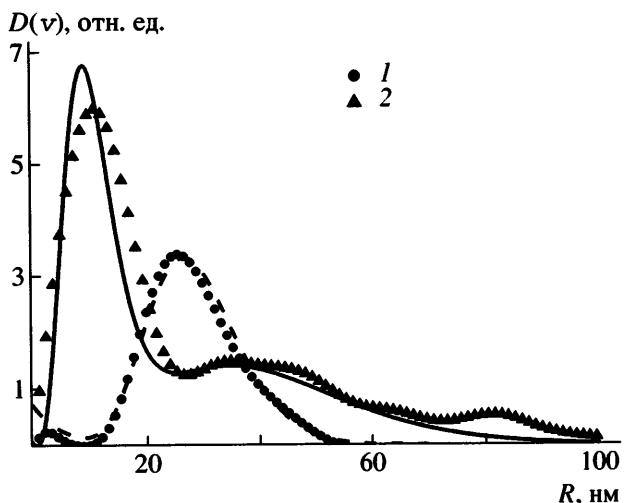


Рис. 13. Объемные функции распределения по размерам в исходном полимере и композите, рассчитанные разными методами: точки 1 (исходный полимер) и 2 (композит на основе ПЭ-1 с содержанием полипиррола 24.2%) – результат расчета по программе GNOM [21]; штриховая и сплошная кривые – соответствующие распределения, полученные с помощью программы POLYMIX [22].

стемой полидисперсных сфер (программа POLYMIX [22]). Объемные функции распределения, рассчитанные с помощью двух методов, практически совпадают, что подтверждает надежность представленных результатов.

Анализ профилей $D_V(R)$ показывает, что в результате наполнения полипирролом пор ПЭ их размер уменьшается в среднем в 3 раза уже после первого синтеза проводящего полимера. Кроме того, резко изменяется сам характер полидисперсности пор. Для исходного микропористого ПЭ характерно практически унимодальное распределение с основными размерами порядка 30 нм. Для композита наблюдается не только смещение основного максимума к размерам пор до 10 нм, но и образование значительного количества пор больших размеров вплоть до 100 нм и максимумом около 40 нм. Можно предположить, что жесткоцепной полипиррол, образующийся внутри эластичной подложки ПЭ, вызывает ее деформацию, приводящую к расширению пор и увеличению рассеивающих объектов. Ранее методом фильтрационной порометрии [23] было показано, что существуют и более крупные рассеивающие объекты, которые, однако, не детекти-

руемы при длине волн, используемых в малоугловом рентгеновском рассеянии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований нами предложен и впервые осуществлен способ получения полимерных композитов полипиррола и микропористого ПЭ с помощью полимеризации пиррола в сверхкритической двуокиси углерода. Метод отличается простотой и экологической чистотой. Показано, что удобным приемом наращивания и регулирования толщины слоя полипиррола на поверхности и в объеме микропористого ПЭ является его многоступенчатый последовательный синтез на пленке ПЭ. Отмечены хорошая адгезионная совместимость входящих в композит полимеров (до содержания полипиррола ~40%) и возможность достижения высокого содержания электропроводящего компонента (до ~50% полипиррола).

Спектроскопическими исследованиями полученных полимерных композитов показано, что при синтезе в сверхкритическом CO₂, как и при проведении полимеризации другими методами (в растворе [31] или в газовой фазе [18]) с использованием в качестве окислителя трихлорида железа, формируется окисленная (проводящая) форма полипиррола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shirakawa H., Louis E.J., McDiarmid A.G., Chiang C.K., Heeger A.J. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977. P. 578.
2. Верницкая Т.В., Ефимов О.Н. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 5. С. 489.
3. Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers / Ed. by Nalwa H.S. Chichester; New York; Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto: Wiley, 1997. V. 2.
4. Yang J., Hou J., Zhu W., Xu M., Wan M. // Synth. Met. 1996. V. 80. P. 283.
5. Feldheim D.L., Elliott C.M. // J. Membr. Sci. 1992. V. 70. P. 9.
6. Левин К.Л., Згонник В.Н., Фролов В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 10. С. 1702.
7. Sata T. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 26. P. 6920.
8. 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.
9. Elyashevich G.K., Rosova E.Yu., Kuryndin I.S. // Desalination. 2002. Т. 144. С. 21.
10. Cooper A.I. // J. Mater. Chem. 2000. V 10. P. 207.
11. Kazarian S.G. // Polymer Science. C. 2000. V. 42. № 1. P. 78.
12. Perrut M. // Ind. Eng Chem. Res. 2000. V. 39. P. 4531.
13. Kerton F.M., Lawless G.A., Armes S.P. // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. № 10. P. 1965.
14. Fu Y., Palo D.R., Erkey C., Weiss R.A. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 24. P. 7611.
15. Shenoy S.L., Cohen D., Weiss R.A. Erkey C. // J. Supercrit. Fluids. 2004. V. 28. № 2–3. P. 233.
16. Nikitin L., Said-Galiyev E., Vinokur R., Khokhlov A., Gallyamov M., Elyashevich G., Schaumburg K., Jespersen H. // Proc. 8 Meeting on Supercritical Fluids. Bordeaux, France, 2002. V. 1. P. 213.
17. Nikitin L., Nikolaev A., Elyashevich G., Rosova E., Gallyamov M., Said-Galiyev E., Khokhlov A. // Abstrs 3 Int. Symp. on Supercritical Fluid Technology for Energy and Environment Applications. China, 2004. P. 38.
18. Elyashevich G.K., Lavrentyev V.K., Kuryndin I.S., Rosova E.Yu. // Synth. Metals. 2001. V. 119. P. 277.
19. Ельяшевич Г.К., Бицкий А.Э., Козлов А.Г., Розова Е.Ю. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 7. С. 1175.
20. Филонов А.С., Гаврилко Д.Ю., Яминский И.В. Программное обеспечение “ФемтоСкан” для обработки трехмерных изображений. М: Центр перспективных технологий, 2001.
21. Svergun D.I. // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 495.
22. Konarev P.V., Volkov V.V., Sokolova A.V., Koch M.H.J., Svergun D.I. // J. Appl. Crystallogr. 2003. V. 36. P. 1277.
23. Ельяшевич Г.К., Козлов А.Г., Розова Е.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 956.
24. Ельяшевич Г.К., Козлов А.Г., Монева И.Т. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 3. С. 483.
25. Козлов А.Г., Курьндин И.С., Розова Е.Ю., Ельяшевич Г.К. // Высокомолек. соед. А. 2000 . Т. 42. № 3. С. 425.

26. Raab M., Scudla J., Kozlov A.G., Lavrentyev V.K., Elyashevich G.K. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. V. 80. P. 214.
27. Elyashevich G.K., Rosova E.Yu., Sidorovich A.V., Kuryndin I.S., Trchova M., Stejskal J. // *Eur. Polym. J.* 2003. V. 39. № 4. P. 647.
28. Furukawa Y., Tazawa S., Fujii Y., Harada I. // *Synth. Metals*. 1988. V. 24. P. 329.
29. Тимонов А.М., Васильева С.В. // Соросовский образоват. журн. 2000. Т. 6. № 3. С. 33.
30. AIST Raman Spectra Database of Minerals and Inorganic Materials, 2004. http://www.aist.go.jp/RIODB/rasmin/E_index.htm.
31. Смирнов М.А., Боброва Н.В., Pientka Z., Ельяшевич Г.К. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 7. С. 1231.

Structure of Composites Prepared via Polypyrrole Synthesis in Supercritical CO₂ on Microporous Polyethylene

L. N. Nikitin^a, M. O. Gallyamov^b, A. Yu. Nikolaev^b, E. E. Said-Galiyev^a, A. R. Khokhlov^a, S. S. Bukalov^a, G. I. Magdanurov^a, V. V. Volkov^c, E. V. Shtykova^c, K. A. Dembo^c, and G. K. Elyashevich^d

^a Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

^b Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

^c Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 59, Moscow, 119991 Russia

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

Abstract—The synthesis of polypyrrole in supercritical carbon dioxide in the presence of the microporous polyethylene has been studied. Formation of polymer composites based on polypyrrole and polyethylene has been demonstrated. The structure of the test samples has been investigated by vibrational spectroscopy; SAXS; and atomic force and scanning electron microscopies. It has been discovered that the oxidized structure of polypyrrole forms during the synthesis under supercritical conditions.