

На правах рукописи



КУРЫНДИН Иван Сергеевич

**Термодеформационное поведение и
структурные особенности пористых пленок
полиэтилена и электропроводящих
композиционных систем на их основе**

**Специальность 02.00.06. - высокомолекулярные
соединения**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

**Санкт-Петербург
2005**

Работа выполнена в ордена Трудового **Красного Знамени Института высокомолекулярных соединений Российской Академии наук.**

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
ПК. ЕЛЪЯШВВИЧ

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
В.Е. ЮДИН
доктор химических наук, проф.
П.М. ПАХОМОВ


Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(технический университет).

Защита состоится " 21 " апреля 2005 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 002.229.01 при Институте высокомолекулярных соединений РАН по адресу:
199004, Санкт-Петербург, В.О., Большой пр., д.31, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института высокомолекулярных соединений РАН

Автореферат разослан " 18 " марта 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к. ф.-м. н.

 - Н.А. Долотова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последние годы электропроводящие полимеры, в частности полипиррол (ППир) и иолианилин (ПАНИ), служат объектами многочисленных исследований в связи с перспективностью их практического использования. Благодаря сочетанию электрических, магнитных, оптических и окислительно-восстановительных свойств они находят широкое применение в качестве мембран, электрохимических сенсоров и электродных материалов. Однако низкая механическая прочность и высокая хрупкость проводящих полимеров существенно ограничивают области их потенциального применения. В связи с этим получение и исследование композиционных систем, в которых механические свойства обеспечиваются эластичной подложкой, а проводящие полимеры играют роль активного компонента, является важной и актуальной задачей.

Особый интерес для создания композиционных систем, включающих проводящие полимеры, представляют пористые подложки, в особенности подложки из гибкоцепных полимеров, т.к. они не только сообщают композитам необходимые деформационно-прочностные свойства, но и позволяют использовать их в качестве мембранных систем различного назначения. Преимуществом пористых подложек является их минимальное сопротивление массопереносу.

Исследование пористых систем представляет также и самостоятельный интерес, т.к. многообразие их структур позволяет использовать такие системы для фильтрации и разделения жидкостей и газов, в качестве сепараторов в химических источниках тока и в сорбционных процессах.

Среди большого количества полученных и изученных к настоящему моменту пористых систем, содержащих макроскопические поры, полимерные пленки являются наиболее перспективными материалами. Они находят широкое применение благодаря высокой эластичности и малой толщине по сравнению с пористыми системами из неорганических веществ.

Для получения пористых пленок используют различные полимеры. Традиционными материалами для создания таких систем являются полиолефины, которые отличаются химической стойкостью, устойчивы к световым и тепловым воздействиям, обладают хорошей водо- и влагостойкостью. Таким образом, исследование структуры, свойств, методов получения и термической стабильности пористых полимерных пленок в настоящее время является актуальной задачей как с практической, так и с научной точки зрения.

Работа выполнена в рамках плановых тем ИВС РАН: "Разработка фундаментальных принципов формирования новых полимерных мембранных систем различного назначения. Исследование их структуры, физико-химических и транспортных свойств" и "Исследование процессов формирования сложных мембранных полимерных систем и сеток, их физико-химических, сорбционных и разделительных свойств".

Целью работы являются:

1. Исследование влияния условий процесса получения на структуру пористых пленок полиэтилена (ПЭ);
2. Исследование электрических и механических свойств композиционных систем, содержащих слои проводящих полимеров на пористой ПЭ подложке;
3. Изучение поведения и структурных превращений при нагревании пористых пленок и электропроводящих композиционных систем.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые проведено исследование влияния ориентирующих воздействий на процесс формирования пористой структуры ПЭ пленок; определено влияние различных факторов на электрические и механические свойства пористых образцов со слоями проводящих полимеров; исследовано термодформационное поведение композиционных систем и выявлены причины их механической стабильности при температурах выше температуры плавления ПЭ подложки.

Практическая значимость. Получены пористые ПЭ пленки и композиционные системы на их основе, сочетающие высокий уровень термостабильности (до температур 180 °С), электропроводящих ($10^0 - 10^1$ См/см) и механических свойств (разрывное удлинение 50 % при прочности 100 МПа). Эти системы могут быть использованы в качестве мембранно-сепарационного материала для химических источников тока, устройств защиты от электромагнитного излучения, сенсоров, антистатиков и антикоррозионных покрытий.

Положения выносимые на защиту.

- Условия процесса получения пористых ПЭ пленок существенно влияют на их структуру и поведение при нагревании.
- Эти пленки могут успешно использоваться в качестве эластичной подложки для формирования слоев проводящих полимеров.
- Образование пространственно непрерывной фазы проводящего полимера на поверхности и в объеме пористых ПЭ пленок

обеспечивает термодформационную стабильность композитов при температуре выше температуры плавления подложки.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на 3-м Международном симпозиуме "Molecular mobility and order in polymer systems" (Санкт-Петербург, 1999), XIII Национальном симпозиуме "Полимеры-99" (Бургас, Болгария, 1999), Втором всероссийском каргинском симпозиуме "Химия и физика полимеров в начале XXI века" (Черноголовка, 2000), 38-м Международном симпозиуме ИУПАК "MACRO 2000" (Варшава, Польша, 2000), Международной конференции по науке и технологии синтетических металлов (Гаштейн, Австрия, 2000), Итоговых семинарах по физике и астрономии по результатам конкурса грантов для молодых ученых Санкт-Петербурга (Санкт-Петербург, 2001 и 2002), Десятой международной конференции студентов и аспирантов "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений" (Казань, 2001), 6-м Международном симпозиуме по полимерам для перспективных технологий "PAT-2001" (Эйлат, Израиль, 2001), 4-м Международном симпозиуме "Molecular order and mobility in polymer systems" (Санкт-Петербург, 2002), Всероссийской конференции с международным участием "Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе" (Улан-Уде, 2002), Конгрессе "EuroPolymer 2003" (Стокгольм, Швеция, 2003), 40-м Международном симпозиуме по макромолекулам (Париж, Франция, 2004).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 статей и 13 тезисов докладов.

Вклад автора состоял в получении и определении характеристик структуры пористых ПЭ пленок, исследовании электрических и механических свойств электропроводящих композиционных систем на их основе, изучении поведения пористых пленок и композитов при нагревании и обсуждении полученных результатов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, методической части, обсуждения результатов, выводов, списка использованной литературы. Работа изложена на 130 страницах, содержит 7 таблиц и 49 рисунков, список литературы включает 173 источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы.

Глава 1. Обзор литературы.

В первой главе дан обзор литературы, посвященный современным представлениям об электропроводящих полимерах и способам получения композиционных систем на их основе. В отдельном параграфе обсуждаются структурные особенности пористых пленок. Обзор литературы завершается постановкой задачи исследования.

Глава 2. Объекты и методы исследования.

Вторая глава содержит описание методов получения и исследования пористых ПЭ пленок и электропроводящих композиционных систем.

Для получения пористых пленок использовался линейный ПЭ промышленного производства (Ставрополь, Россия) с молекулярной массой $M_w = 140\ 000$, молекулярно-массовым распределением $M_w/M_n = 6+8$ и температурой плавления $T_{пл} = 132\ ^\circ\text{C}$.

Пористые ПЭ пленки получали в процессе, основанном на экструзии расплава с последующим изометрическим отжигом, одноосным растяжением (стадия порообразования) и термофиксацией.

Структуру пленок характеризовали общей пористостью, проницаемостью по жидкости (измерялась по скорости протекания этанола через пленку) и распределением по размерам сквозных каналов (определяли методом фильтрационной порометрии).

Композиционные системы ПЭ/ППир и ПЭ/ПАНИ получали формированием слоев проводящих полимеров на поверхности пористых ПЭ пленок методом химической полимеризации *in situ*. Полимеризации ППир проводилась из газовой фазы мономера, ПАНИ - из раствора.

Электропроводность композитов в направлении, параллельном поверхности пленки (поверхностная) определялась стандартным четырехточечным методом, в направлении от одной поверхности пленки к другой (объемная) - двудисковым.

Глава 3. Исследование структуры пористых пленок полиэтилена.

Изучение влияния условий формирования структуры ПЭ пленок на их характеристики позволили определить наиболее важные параметры на каждой стадии процесса и установить не только степень, но и характер их влияния на свойства пористых пленок. Проведенные

исследования показали, что основными параметрами процесса являются кратность фильерной вытяжки, температура отжига, степень и скорость растяжения на стадии порообразования и температура термофиксации.

Способность к порообразованию определяется структурой образца, которая создается при кристаллизации и отжиге, и может быть представлена (рис. 1) как система достаточно протяженных складчатых кристаллов (ламелей), расположенных параллельно друг другу и перпендикулярно направлению ориентации. Ламели соединены между собой относительно небольшим числом проходных цепей, распределенных случайным образом по длинам и по поверхности ламелей.

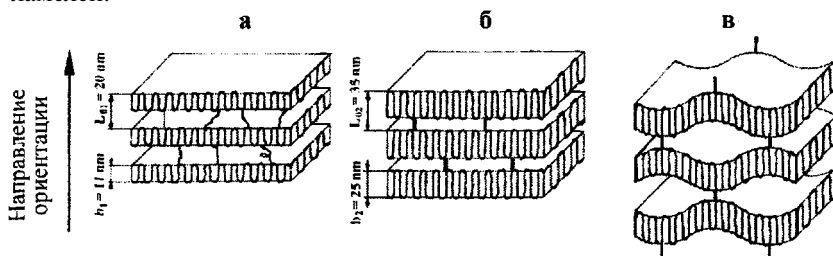


Рис. 1. Модель структуры образцов, сформированной на стадиях экструзии (а), отжига (б) и одноосного растяжения (в).

LQ_1 - большой период в экструдированном образце, LQ_2 - в отожженном; th - толщина ламели в экструдированном образце, $Бг$ - в отожженном.

При растяжении в направлении ориентации расстояние между участками соседних ламелей, соединенных проходными цепями, почти не меняется, а несоединенные друг с другом участки раздвигаются, что приводит к изгибу ламелей. В результате раздвижения и изгиба ламелей между ними возникают разрывы сплошности (поры).

Чтобы исследовать влияние ориентирующих воздействий на формирование пористой структуры пленок, были приготовлены образцы, полученные при различных степенях растяжения E , и определены их общая пористость и проницаемость. Зависимости этих характеристик пористой структуры от величины e (рис. 2) свидетельствуют о том, что образование пор происходит уже при малых степенях растяжения, и их суммарный объем возрастает на всем протяжении процесса деформирования. При некотором значении степени растяжения (e_n на рис. 2) образующиеся поры начинают сливаться между собой, что приводит к возникновению сквозных каналов - пленка становится проницаемой для жидкости.

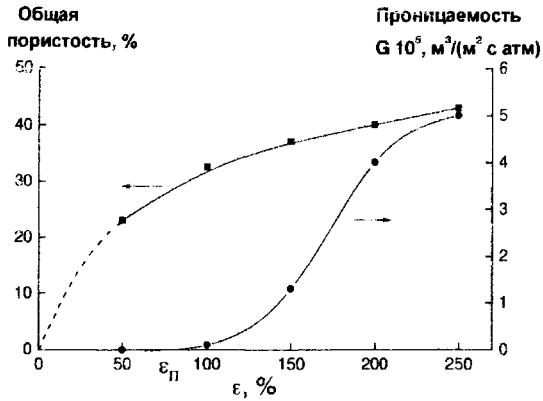


Рис. 2. Зависимость общей пористости и проницаемости пористых ПЭ пленок от степени растяжения.

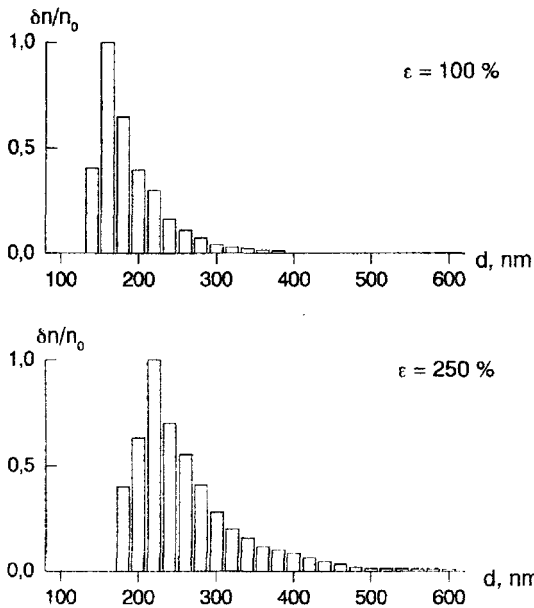


Рис. 3. Распределение по размерам сквозных каналов для пористых пленок, полученных при различных степенях растяжения (d - диаметр пор; δn - число сквозных пор в интервале размеров от d_i до d_{i+1} ; n_0 - число сквозных каналов в области наиболее вероятного значения).

Дальнейшее увеличение степени растяжения вызывает рост проницаемости пористых пленок в результате увеличения числа сквозных пор и их размеров.

На рис. 3 представлены распределения по размерам пор при разных степенях растяжения на стадии порообразования. Сравнение этих распределений позволяет заключить, что со степенью растяжения увеличивается максимальный размер пор и размер, соответствующий максимуму на кривой распределения.

Проведенные исследования показали, что размеры сквозных каналов пористых пленок находятся преимущественно в диапазоне 160 - 300 нм. Для всех образцов наиболее вероятный размер сквозных каналов практически не зависит от кратности фильерной вытяжки, температуры отжига и скорости растяжения, даже в области максимальных значений этих параметров. В наибольшей степени на характеристики пористой структуры оказывает влияние степень растяжения - с ее ростом наблюдается сдвиг распределения по размерам сквозных каналов в сторону больших размеров, т.е. с ее помощью можно регулировать размеры сквозных каналов.

Глава 4. Термодеформационное поведение пористых пленок полиэтилена.

Структура получаемых пористых пленок приобретает ориентированный характер в результате ориентационных воздействий, которым подвергается образец в процессе его получения. Наличие ориентации является причиной анизотропии механических свойств пористых пленок и их усадки при нагревании. Исследование термодеформационного поведения пористых пленок, выполненное в данной работе, проводилось впервые.

Полученные результаты показали, что определяющее влияние на поведение пористых пленок при нагревании оказывает температура термофиксации. С ее увеличением процессы усадки начинают развиваться в области более высоких температур, а сама величина усадки снижается во всем температурном диапазоне (рис. 4а). Процесс снятия внутренних напряжений, сопровождающих усадку, связан с подвижностью цепей. С повышением температуры термофиксации усиление теплового движения делает процесс релаксации более эффективным.

Усадка пористых ПЭ пленок при нагревании приводит к изменениям пористой структуры. Под воздействием температуры изопгнутые (напряженные) ламели, удерживаемые проходными цепями, стремятся вернуться в исходное положение, и происходит постепенное уменьшение размеров всех пор, и соответственно снижение

проницаемости пористых пленок (рис. 46). Как показывает рисунок, с помощью температуры термофиксации можно регулировать температуру начала снижения проницаемости (начала усадки) и температуру T_c , при которой пленки становятся непроницаемыми, т.е. температуру полного закрытия пор.

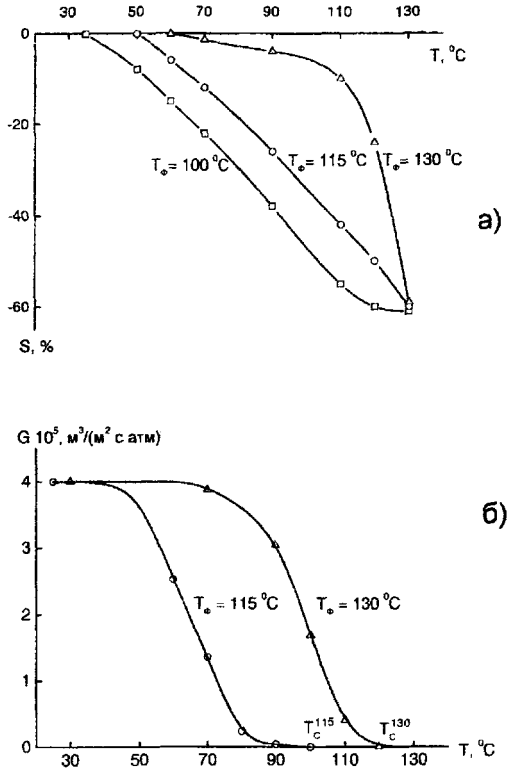


Рис. 4. Температурные зависимости величины усадки (а) и проницаемости (б) пористых ПЭ пленок, полученных при различных температурах термофиксации.

Глава 5. Свойства композиционных систем, содержащих проводящие полимеры.

Высокая механическая прочность и эластичность исследуемых пористых пленок позволили использовать их в качестве подложек для получения композиционных систем. Композиты были приготовлены

химической полимеризацией проводящих полимеров (ГТПир и ПАНИ) на поверхности пористой подложки. Наличие сквозных каналов и рельефной, сильно развитой структуры поверхности ПЭ пленок обеспечило высокую адгезию этих пленок к слоям проводящих полимеров, которые не отделялись от подложки даже при разрыве образца.

В данной работе были проведены исследования электрических, механических и термодформационных свойств композиционных систем.

Поскольку образование проводящего полимера происходит как на поверхности, так и в объеме пористой подложки, то электрические свойства композиционных систем характеризовались поверхностной и объемной проводимостью.

Как показали проведенные исследования, поверхностная и объемная проводимость композитов сначала возрастает с увеличением содержания проводящего полимера, а при содержании более 20 % от него не зависит и достигает своих максимальных значений при данных условиях синтеза. Выход зависимости проводимости от количества проводящего полимера на насыщение свидетельствует о том, что поры подложки уже полностью им заблокированы, а на поверхности подложки сформирован его однородный и бездефектный слой.

Исследование влияния структуры подложки на свойства композитов показали, что их поверхностная и объемная проводимость увеличиваются с возрастанием степени ориентации подложки, которая определяется степенью растяжения на стадии порообразования (табл. 1). Поскольку слои проводящих полимеров "наследуют" ориентированный характер подложки, то с увеличением степени ее растяжения формируются слои с более ориентированной и упорядоченной структурой. Увеличение объемной проводимости образцов связано с тем, что характер распределения проводящей фазы в объеме пористой подложки определяется в основном ее структурой и зависит от количества и размера пор, которые увеличиваются с возрастанием ϵ (рис 3).

Таблица 1. Зависимость электропроводности систем ПЭ/ПТПир от степени ориентации подложки.

Степень растяжения подложки, %	Поверхностная проводимость, См/см	Объемная проводимость, См/см
50	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-7}$
150	$4 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-7}$
250	$3 \cdot 10^0$	$5 \cdot 10^{-6}$

Поверхностная проводимость исследуемых систем (табл. 2) достигает значений порядка 10^9 - 10^7 См/см, что существенно выше значений, приведенных в литературе для композитов, типичные проводимости которых составляют 10^9 - 10^{11} См/см.

Таблица 2. Электропроводность систем ПЭ/ППир и ПЭ/ПАНИ.

Образец	Толщина, мкм	Содержание проводящего полимера, %	Поверхностная проводимость, См/см	Объемная проводимость, См/см
ПЭ/ППир	22	40	3	$5 \cdot 10^{-6}$
ПЭ/ПАНИ	21	25	6	$8 \cdot 10^{-6}$

Примечание. Толщина ПЭ подложки 20 мкм.

Важной характеристикой композиционных систем являются их деформационно-прочностные свойства. Поскольку наличие проводящего полимера в качестве компонента композиционной системы, как правило, снижает прочность и приводит к потере эластичности подложки, то были проведены исследования механических свойств композитов. Как видно из данных табл. 3, прочность и эластичность пористых ПЭ пленок (и в направлении ориентации, и в перпендикулярном направлении) незначительно снижается после формирования слоев ППир и ПАНИ, а модуль упругости возрастает. Таким образом, удастся получить композиционные системы, сочетающие высокий уровень механических и электрических свойств их компонентов.

Таблица 3. Механические характеристики пористых ПЭ пленок и систем ПЭ/ТПир и ПЭ/ПАНИ.

Образец	Содержание проводящего полимера, %	Напряжение при разрыве, МПа	Модуль упругости, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
Пористая подложка	—	110 / 11	650 / 700	60 / 5.0
ПЭ/ТПир	20	108 / 10	750 / 800	56 / 4.5
	40	105 / 10	1400 / 1400	50 / 4.0
ПЭ/ПАНИ	20	109 / 11	750 / 800	58 / 4.8
	30	107 / 10	800 / 950	55 / 4.5

Примечание. В числителе приведены значения характеристик в направлении ориентации подложек, в знаменателе - в перпендикулярном.

Исследование поведения композиционных систем при нагревании показали, что композиционные системы демонстрируют значительно меньшие значения величины усадки, чем пористая подложка (рис. 5). Кроме того, их усадка начинается при более высоких температурах. Большая термдеформационная стабильность композитов (при ее сравнении со свойствами пористой подложки), объясняется тем, что благодаря формированию слоя проводящего полимера на поверхности пленки и внутри нее (на стенках пор, в межкристаллитном пространстве) образуется пространственно-непрерывный каркас жесткоцепного полимера, который стабилизирует структуру композиционной системы и препятствует ее усадке при нагревании.

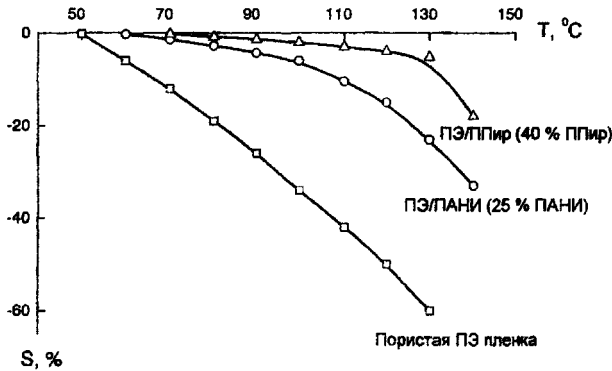


Рис. 5. Температурные зависимости величины усадки пористых пленок и композиционных систем.

При исследовании термдеформационного поведения композиционных систем было обнаружено, что они при температурах, на несколько десятков градусов превышающих $T_{пл}$ ПЭ, сохраняют свою целостность и не показывают признаков плавления.

Термическая стабильность композиционных систем и их компонентов исследовалась методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрического (ТГА) и дифференциального термического анализа (ДТА). Полученные результаты показали, что при нагревании ПЭ пленок на воздухе процессы окисления ПЭ начинаются при 180-190 °C, а потери массы образцов, связанные с выделением летучих продуктов термодеструкции- в области 250 °C. Композиционные системы более стабильны при нагревании в этих условиях, чем ПЭ подложка,

поскольку слои проводящих полимеров препятствуют доступу кислорода к ПЭ и служат стабилизаторами - ингибируют процессы окисления и радикального распада.

Метод ДСК был использован для определения теплоты и температуры плавления композиционных систем. Как показали измерения (табл. 4), теплота плавления ПЭ в композиционных системах (величины рассчитаны с учетом массы ПЭ в композите) ниже, чем теплота плавления ПЭ подложки. Кроме того, для композитов наблюдается некоторый сдвиг пика плавления ПЭ в сторону более высоких температур на 1-2 °С. Эффект снижения теплоты и повышения температуры плавления увеличивается с увеличением содержания ППир. Чтобы установить причину этого эффекта, были проведены рентгеновские исследования композитов, прогретых в свободном состоянии до температур выше T_m ПЭ и затем охлажденных до комнатной температуры. Поскольку ППир является аморфным полимером, то при исследовании систем ПЭ/ППир анализировались кривые рассеяния от ПЭ подложки.

Таблица 4. Теплофизические характеристики пористых ПЭ пленок и композитов ПЭ/ППир.

Содержание ППир, %	Теплота плавления ПЭ, Дж/г	Температура плавления ПЭ, °С
Пористая подложка	180	133
20	160	134
40	90	135

На рис. 6 представлены кривые азимутального распределения интенсивности рассеяния экваториального рефлекса. Пленки ПЭ после двух стадий формирования их структуры - экструзии и отжига - характеризуются двусосным типом ориентации (кривая 1). На стадии порообразования в результате одноосного растяжения образцы получают дополнительную ориентацию, и кривая азимутального рассеяния для пористых пленок (кривая 2) имеет вид, присущий системам с одноосным типом ориентации. После прогрева систем ПЭ/ППир в свободном состоянии на воздухе до 150 °С наблюдается снижение интенсивности рассеяния и увеличение ширины пика экваториального рефлекса (кривая 3), т.е. пленки становятся менее ориентированными, но сохраняют одноосный тип ориентации. При прогреве композитов до более высокой температуры 180 °С, как показывает кривая 4, образцы характеризуются двусосным типом ориентации, как это наблюдалось для отожженных пленок, не

подвергавшихся растяжению. Сохранение ориентации после прогрева до $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ (что также существенно выше $T_{пл}\text{ ПЭ}$), наблюдалось также для систем ПЭ/ПАНИ.

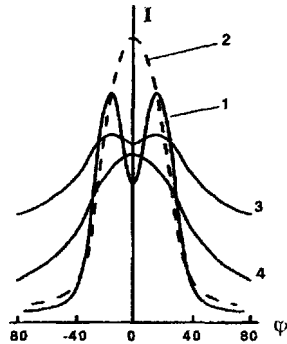


Рис. 6. Кривые азимутального распределения интенсивности рентгеновского рассеяния экваториального рефлекса (110) для отожженной ПЭ пленки (1), пористой ПЭ пленки (2), системы ПЭ/ППир, прогретой до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3) и до $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ (4).

Анализ данных, полученных методами ДСК и рентгеновского рассеяния, позволяет заключить, что каркас, образованный проводящим полимером, фиксирует цепи ПЭ, способствуя сохранению в них ориентации при нагревании даже до температур выше $T_{пл}\text{ ПЭ}$. Структурные затруднения при плавлении ПЭ препятствуют переходу его цепей в равновесные конформации и образованию изотропного расплава. Это является причиной уменьшения разницы свободной энергии в исходной системе и расплаве и приводит к уменьшению теплоты и повышению температуры плавления ПЭ в композите по сравнению с соответствующими характеристиками подложки.

Чтобы проанализировать термдеформационное поведение композитов в широком интервале температур нагревания, в особенности при температурах выше $T_{п.н}\text{ ПЭ}$, были проведены их термомеханические испытания. С целью исключения процессов окисления полимеров исследования проводились в вакууме.

Термомеханические кривые пористых пленок (рис. 7) имеют вид, типичный для ориентированных систем из гибкоцепных полимеров - в области $T_{п.н}\text{ ПЭ}$ показывают максимальную величину усадки, а выше этой температуры дают резкое удлинение, приводящее к их разрыву. Как видно на рис. 7, совершенно другой характер имеют термомеханические кривые при нагревании композиционных систем. Основной особенностью этих кривых является наличие плато в

широком температурном диапазоне выше $T_{пл}$ ПЭ, где образцы не только держат нагрузку, но и не изменяют своей длины ири надевании. При проведении измерений было обнаружено, что эти композиционные системы сохраняют свою целостность при температурах, намного превышающих $T_{пл}$ ПЭ, и разрушаются только в области 300 - 400 °С. Сохранение целостности композитов в области столь высоких для ПЭ температур связано с тем, что в этих системах нагрузку принимает на себя не ПЭ подложка, а пространственный каркас, образованный жесткоцепным проводящим полимером.

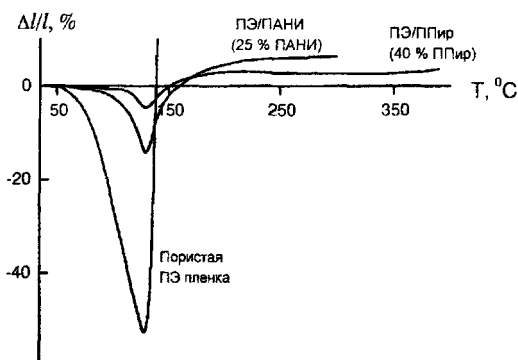


Рис. 7. Термомеханические кривые для пористых пленок и композиционных систем (нагрузка 0.2 МПа).

Структурные превращения, которые имели место в процессе термомеханических испытаний, были проанализированы при сравнении кривых циклического нагрева - охлаждения исследуемых систем. Полученные результаты показывают (рис. 8), что в первом цикле нагрева происходят необратимые изменения в их структуре, о чем свидетельствует различный ход кривых нагрева и охлаждения, причем ход кривой охлаждения типичен для сшитых полимерных систем. При повторении циклов ход кривых нагрева и охлаждения практически полностью совпадает, то есть все изменения произошли уже в первом цикле.

Из имеющихся литературных данных по механической релаксации проводящих полимеров известно, что в области 200 °С у ППир и ПАНИ происходит образование слабосшитых структур. Согласно данным ТГА и ДСК, при нагревании ПЭ пленок в вакууме или в инертной атмосфере до 300 °С изменений массы и тепловых эффектов, кроме связанных с плавлением в области 132 °С, не наблюдается. Можно предположить, что деформационная стабильность композитов под нагрузкой в диапазоне 180- 300 °С связана с

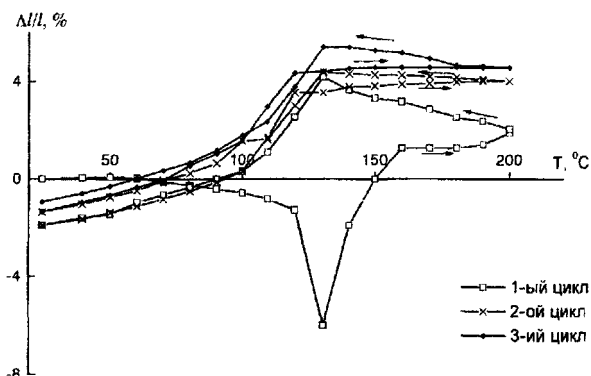


Рис. 8. Термомеханические кривые для систем ПЭ/ППир при циклическом нагревании (нагрузка 0.2 МПа).

процессами сшивания в проводящих полимерах. Этот факт для исследуемых систем подтверждается изменением их механических свойств после первого цикла эксперимента — увеличением модуля упругости и снижением разрывного удлинения (табл.4).

Исследования изменений химической структуры композитов методом ИК-спектроскопии показали, что при нагревании на воздухе до 200 - 250 °С процессы окисления затрагивают в основном ПЭ. После прогрева до 300 °С полосы, соответствующие ПЭ, в спектрах композитов исчезают, а образец сохраняется в форме черной хрупкой пленки с металлическим блеском, типичным для проводящих полимеров. В то же время на спектрах композитов, прогретых в вакууме (в условиях термомеханического эксперимента) до 300 °С сохраняются полосы и ПЭ, и проводящего полимера, т.е. в этих условиях нагревания композиционные системы оказываются достаточно химически стабильными.

Как видно из данных табл. 4, образцы, прогретые в вакууме до 250 °С, обладают еще достаточно высокой прочностью и эластичностью, резкая потеря эластичности происходит уже после нагревания до 300 °С. В то же время при нагревании образцов на воздухе до температур выше 180 °С в них имеют место необратимые изменения, связанные с окислением и деструкцией ПЭ, которые приводят к резкому снижению их прочности и удлинения при разрыве (табл. 5).

Таблица 4. Механические характеристики систем ПЭ/ППир, прогретых в вакууме под нагрузкой.

Температура прогрева, °С	Напряжение при разрыве, МПа	Модуль упругости, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
исходный	105	1400	50
200	47	1500	26
250	47	1700	16
300	48	1600	8

Таблица 5. Механические характеристики систем ПЭ/ППир, прогретых на воздухе.

Температура прогрева, °С	Напряжение при разрыве, МПа	Модуль упругости, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
исходный	105	1400	50
150	60	1500	40
180	45	1400	20
200	20	1000	4

Примечание к табл. 4 и 5. Характеристики определены в направлении ориентации пористых подложек.

Проведенные исследования позволили разработать процесс получения пористых ПЭ пленок и обеспечить возможность регулирования характеристик их пористой структуры. Предлагаемый процесс является высокоэффективным, безотходным и экологически чистым, так как он основан на экструзии расплава и в нем не используются никакие токсичные и экологически опасные вещества или добавки. Получаемые в этом процессе пористые ПЭ пленки обладают высокой проницаемостью (достигнутые значения проницаемости превышают величины, приведенные в зарубежных патентах) и более высокими механическими характеристиками, чем все известные полимерные микропористые материалы. Методом формирования слоев проводящих полимеров на поверхности пористых ПЭ пленок получены новые электропроводящие композиционные системы, обладающие сочетанием высоких значений электропроводящих и механических характеристик.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено систематическое исследование процесса формирования пористой структуры ПЭ пленок, которое позволило установить влияние условий их получения на число и размеры сквозных каналов и общую пористость пленок. В результате определена возможность варьирования размеров сквозных каналов в широком диапазоне.
2. Исследованы степень и характер влияния параметров процесса получения пористых ПЭ пленок на их термодформационное поведение. Обнаружено, что гермодформационная стабильность пленок определяется температурой термофиксации. Установлены пределы варьирования величины усадки пористых пленок при нагревании.
3. Определена динамика изменения числа и размеров сквозных каналов в процессе усадки пористых ПЭ пленок.
4. Показано, что новые композиционные системы на основе пористых ПЭ пленок, содержащие слои электропроводящих полимеров (ППир и ПАНИ), сочетают высокий уровень механических характеристик пористых ПЭ подложек и электрических свойств проводящих полимеров.
5. Установлено, что формирование пространственно непрерывной фазы жесткоцепного проводящего полимера на поверхности и в объеме пористой ПЭ пленки обеспечивает значительно более высокую термодформационную стабильность композитов по сравнению с подложкой.
6. Исследованы структурные превращения пористых ПЭ пленок со слоями проводящих полимеров при нагревании в различных условиях. Обнаружено сохранение ориентации подложки в композитах, прогретых в свободном состоянии до температур, на несколько десятков градусов превышающих температуру плавления ПЭ. Показано, что композиционные системы при нагревании на воздухе имеют значительно более высокую термическую стабильность, чем ПЭ подложка.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. *A.G.Kozlov, I.S.Kuryndin, V.K.Lavrentyev, E.Yu.Rosova, G.NF^dorova, G.K.Elyashevich.* Thermo-deformational behavior and structure transformations of composite membranes with a conducting polymer layer // 3 Int. symp. 'Molecular mobility and order in polymer systems'. Saint-Petersburg, June 7-10,1999. Book of Abstracts. P.110.
2. *Г.К.Ельяшевич, А.Г.Козлов, И.С.Курындин.* Электропроводими и термдеформационни свойства на микропорьзни полиетиленови филми с полианилинови слоеве // XIII Национален симпозиум «Полимери - 99». Бургас, 23-25 септември, 1999 г. Програма и резюмета на докладите и сообщенията. У-Д-4 (болг.)
3. *А.Г.Козлов, И.С.Курындин, Е.Ю.Розова, Г.К.Ечьяшевич.* Термдеформационное поведение микропористых пленок полиэтилена с различной степенью ориентации // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. С. 425-429.
4. *Г.К.Ельяшевич, И.С.Курындин, П.Мокрева, Л.Терлемезян.* Микропористые пленки полиэтилена с проводящим полимерным слоем // Второй всероссийский каргинский симпозиум (с международным участием) "Химия и физика полимеров в начале XXI века". Черногловка, 29-31 мая, 2000. Тезисы докладов. Часть 1. С2-5.
5. *G.Elyashevich, A.Wolinska-Grabczyk, E.Rosova, A. Jankowski, I.Kuryndin.* Morphology and transport properties of composite systems based on polyethylene microporous films with conducting polymer layers // World Polymer Congress, IUPAC MACRO 2000, 38th Macromolecular IUPAC Symposium. Warsaw, Poland, 9-14 July, 2000. Book of Abstracts. V. 3. P. 994.
6. *G.K.Elyashevich, V.K.Lavrentyev, I.S.Kuryndin, E.Yu.Rosova.* Properties of polymer conducting thin layers on the surface of microporous polyethylene films // International conference on science and technology of synthetic metals. Gastein, Austria, July 15-21, 2000. Book of Abstracts. P. 120. WedA103.
7. *Г.К.Ельяшевич, Л.Терлемезян, Ю.И.Сазанов, В.К.Лаврентьев, П.Мокрева, Е.Ю.Розова, И.С.Курындин, Г.Н.Федорова.* Деформационная и термическая стабильность микропористых пленок полиэтилена с проводящим слоем полианилина // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 7. С. 1164-1169.
8. *G.K.Elyashevich, A.G.Kozlov, I.S.Kuryndin, E.Yu.Rosova.* New polymer membrane-separation materials for lithium batteries // "Materials for Lithium-Ion Batteries" Ed. by C.Julien and Z.Stoynov, NATO Science

- Series, 3-High Technology / The Netherlands. Kluwer Acad. Publ. 2000. V. 85. P. 597-598.
9. *И.С.Курындин, Г.К.Ельяшевич.* Электропроводящие и механические свойства микропористых пленок полиэтилена со слоями проводящих полимеров // Итоговый семинар по физике и астрономии по результатам конкурса фантов 2000 года для молодых ученых Санкт-Петербурга. Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе, Санкт-Петербург, 9 февраля 2001 г. Тезисы докладов. С. 49-50.
 10. *G.K.Ely ashevich, L.Terlemezyan, I.S.Kuryndin, V.K.Lavrentyev, P.Mokreva, E.Yu.Rosova, Yu.N.Sazanov.* Thermochemical and deformational stability of microporous polyethylene films with polyaniline layer // *Thermochim. Acta.* 2001. V. 374. P. 23-30.
 11. *И.К.Ельяшевич, Ю.Н.Сазанов, Е.Ю.Розова, В.К.Лаврентьев, И.С.Курындин, О.Е.Праслова, Г.Н.Федорова.* Термостабильность микропористых пленок полиэтилена с проводящим слоем полипиррола // *Высокомолек. соед. А.* 2001. Т. 43. С. 1548-1554.
 12. *G.K.Elyashevich, V.KLavrentyev, I.S.Kuryndin, E.Yu.Rosova.* Properties of polymer conducting thin layers on the surface of microporous polyethylene films//*Synth. Met.* 2001. V. 119. P. 277-278.
 13. *И.С.Курындин, Г.К.Ельяшевич.* Термомеханические и калориметрические исследования пористых пленок полиэтилена и их композитов с полипирролом // Десятая международная конференция студентов и аспирантов "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений" и Вторые кирпичниковские чтения. Казанский государственный технологический университет. Казань. 22-24 мая, 2001. С. 92.
 14. *G.K.Elyashevich, I.S.Kuryndin, E.Yu.Rosova.* Composite membranes with conducting polymer microtubules as new electroactive and transport systems // 6th Int. symp. on polymers for advanced technologies "PAT-2001". Izrael, Eilat, sept. 2-6, 2001. Book of Abstract. P. 115.
 15. *И.С.Курындин, А.В.Сидорович, Е.Ю.Розова, Г.К.Ельяшевич.* Термомеханические исследования пористых пленок полиэтилена и композиционных систем на их основе // Итоговый семинар по физике и астрономии по результатам конкурса грантов 2001 года для молодых ученых Санкт-Петербурга. Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе, Санкт-Петербург, 7 февраля 2002 г. Тезисы докладов. С. 43-44.
 16. *И.С.Курындин, А.В.Сидорович, А.М.Ельяшевич, Г.К.Ельяшевич.* Термомеханические исследования ориентированных пористых пленок полиэтилена // *Высокомолек. соед. Б.* 2002. Т. 44. С. 1054-1058.

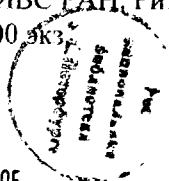
17. G.K. Elyashevich, I.S. Kuryndin, E. Yu. Rosova, A.V. Sidorovich, E.N. Popova, P. Mokrtva, L. Terlemezyan. Effect of conducting polymer continuous phase on thermomechanical behavior of polyethylene porous films // 4th Int. Symp. "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems". Saint-Petersburg, June 3-7, 2002. Book of Abstracts. P.168.
18. G.K. Elyashevich, E. Yu. Rosova, I.S. Kuryndin. Properties of multi-layer composite membranes on the base of polyethylene porous film /7 Desalination. 2002. V. 144. P. 21-26.
19. J. К. Ечьашевич, Е. Ю. Розова, И. С. Курындин, А. В. Сидорович. Свойства композиционных систем, полученных модификацией полимерной пористой подложки проводящими полимерами // Всероссийская конференция с международным участием "Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе". Улан-Уде, 20-27 августа, 2002. Тезисы докладов. С. 54.
20. G.K. Elyashevich, I.S. Kuryndin, E. Yu. Rosova. Composite membranes with conducting polymer microtubules as new electroactive and transport systems // Polym. Adv. Technol. 2002. V. 13. P. 725-736.
21. G.K. Elyashevich, E. Yu. Rosova, A.V. Sidorovich, I.S. Kuryndin, M. Trchova, J. Stejskal. The effect of a polypyrrole coating on the thermal stability of microporous polyethylene membranes // Europ. Polym. J. 2003. V. 39. P. 647-654.
22. G.K. Elyashevich, E. Yu. Rosova, A.V. Sidorovich, I.S. Kuryndin. Properties of composites containing nanotubes of polypyrrole inside polyethylene porous films // Europolymer Congress 2003, Stockholm, Sweden, June 23-27, 2003. Book of Abstracts.
23. Ю. Н. Сазанов, В. Л. Уголков, О. Е. Праслова, И. С. Курындин, Г. К. Ечьашевич. Термические превращения полиэтиленовой пленки и пористой мембраны на ее основе // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 7. С. 1167-1171.
24. Е. Ю. Розова, И. С. Курындин, Н. В. Боброва, Г. К. Ечьашевич. Новые многослойные электроактивные полимерные композиционные системы // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 5. С. 923-927.
25. G.K. Elyashevich, E. Yu. Rosova, I.S. Kuryndin, I. Yu. Dmitriev, A.V. Sidorovich, J. Reut. New electroactive composite systems based on microporous polyethylene films with nanoscale structure // World Polymer Congress "Macro 2004". 40th International symposium on macromolecules. Paris, France, July 4-9, 2004. Congress proceedings. Ref. L486.

02.00

Бесплатно

Авторсфераг отпечатан в ИВС РАН, Ризография.

Тираж 100 экз.



22 МАР 2005