

На правах рукописи

**Николаев Александр Юрьевич**

**Изучение сорбции сверхкритического диоксида  
углерода полимерами  
и модификация их свойств**

Специальности: 02.00.06 - высокомолекулярные соединения  
01.04.07 - физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Институте Элементоорганических Соединений РАН им. А.Н. Несмеянова

Научные руководители:

доктор физико-математических наук  
профессор Хохлов Алексей Ремович

доктор физико-математических наук  
ведущий научный сотрудник Никитин Лев Николаевич

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук  
Сонин Андрей Анатольевич

доктор химических наук  
ведущий научный сотрудник Серенко Ольга Анатольевна

Ведущая организация:

Институт Биохимической Физики РАН им. Н. М. Эмануэля

Защита состоится на заседании  
диссертационного совета Д.501.002.01 в Московском государственном университете  
имени М. В. Ломоносова по адресу: 119992, ГСП-2, Москва, Ленинские Горы, МГУ,  
физический факультет

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ  
имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан

Ученый секретарь  
Диссертационного совета Д.501.002.01  
в Московском государственном университете  
кандидат физико-математических наук

Т. В. Лаптинская

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы.

В последнее время растет интерес к исследованию поведения полимеров в сверхкритических (ск) средах, и особенно в сверхкритической двуокиси углерода (ск  $\text{CO}_2$ ). Это повышенное внимание объясняется тем, что ск  $\text{CO}_2$  является растворителем или пластификатором для целого ряда полимеров, обладая при этом такими преимуществами в сравнении с традиционными растворителями, как низкая стоимость, экологическая чистота, негорючесть, легкость удаления из полимера после проведения процесса и другие.

Наряду с этим, интерес к данной среде связан с возможностью изменения морфологических и функциональных свойств полимеров в результате выдержки их в ск  $\text{CO}_2$ , а также способностью ск  $\text{CO}_2$  экстрагировать из полимеров низкомолекулярные вещества, в том числе воду, остаточные растворители, мономеры, причем ход процессов можно регулировать путем изменения давления и температуры в кювете. Скорость и количественные характеристики диффузии (пластификации) ск  $\text{CO}_2$  в полимеры можно тонко регулировать только за счет простого изменения давления и/или температуры в объеме, где протекает процесс. Весьма перспективной в связи с этим видится возможность направленного формирования в полимерах пористой структуры варьированием давления и/или температуры ск  $\text{CO}_2$  при экспозиции и декомпрессии. Получение материалов с заданной морфологией пористой структуры является чрезвычайно важной и актуальной областью исследования науки и технологии полимеров. В настоящее время большая часть процессов получения пористых структур связана с использованием значительных объемов токсичных химических реагентов или легкокипящих хлор и фтор содержащих пенообразователей. Кроме экологической неперспективности, эти вещества достаточно сложно удалить из полимера по окончании процесса. Поэтому большое внимание уделяется получению пористых материалов с использованием ск  $\text{CO}_2$  в качестве активных пенообразователей.

### Целями работы являются:

1. Изучение особенностей сорбции полистиролом (ПС)  $\text{CO}_2$  с использованием метода *in situ* наблюдения движения оптических границ фронтов диффузии.
2. Исследование процессов порообразования в полистироле (ПС), как модельном аморфном полимере при десорбции поглощенного при экспозиции СК- $\text{CO}_2$  и изучение влияния условий проведения экспозиции (температуры, давления) и скорости сброса давления на конечную пористую структуру.

3. Анализ применимости гомогенной теории нуклеации к изучению кинетики порообразования в ПС с помощью сверхкритического диоксида углерода.
4. Изучение возможности управления структурой композиционных материалов на основе микропористого полиэтилена (МППЭ) и полипиррола, формируемых в среде СК CO<sub>2</sub>.
5. Исследование структуры получаемых композитов и исходных пленок МППЭ с помощью методов микроскопии, спектрометрии и рентгеновского рассеяния.
6. Изучение возможности придания ультрагидрофобных свойств ряду пористых образцов и исследование поверхностных свойств обработанных образцов.

#### **Научная новизна результатов.**

Определение коэффициентов диффузии в случае оптической методики производилось непосредственно из анализа движения оптических границ фронтов диффузии CO<sub>2</sub> в ПС. Обнаружена немонотонная зависимость коэффициента диффузии от давления. В рамках работы представлена соответствующая трактовка полученных результатов. Произведен сравнительный анализ результатов, полученных с использованием гравиметрической и оптической методик. Предложен и впервые осуществлен способ получения полимерных композитов полипиррола и микропористого полиэтилена с помощью полимеризации пиррола в сверхкритической двуокиси углерода, а также изучены их свойства. Удалось придать ультрагидрофобные свойства ряду модельных образцов. Индуцированная степень ультрагидрофобности полученных образцов была оценена сравнительным анализом углов смачивания их водой до и после проведения экспозиции. Методом сканирующей силовой микроскопии была подтверждена возможность осаждения однородных тонких покрытий, не искажающих морфологию исходной шероховатой подложки.

#### **Научная и практическая значимость.**

Регулируя условия сорбции, можно направленно создавать пористые материалы с градиентным распределением пор по размерам. Это имеет большое значение для создания покрытий с регулируемыми свойствами, мембран и адсорбентов, капсул для пролонгированного выпуска лекарственных средств и многих других. Можно отметить хорошую адгезионную совместимость входящих в композит полимеров (до содержания полипиррола ~40 %) и возможность достижения высокого содержания электропроводящего компонента (до ~50 % полипиррола). Возможность осаждения однородных тонких ультрагидрофобных покрытий нанометровой толщины является весьма важным, поскольку подтверждает принципиальную возможность нанесения слоя гидрофобизатора на шероховатую поверхность подложки с минимальными искажениями ее шероховатой или пористой морфологии

**Апробация работы.** Результаты работы были доложены на конференции студентов и аспирантов, Дубна, 2002 г., на 6th International Symposium on Supercritical Fluids, France 2003, на Третьей Всероссийской Каргинской конференции "Полимеры-2004", Москва, МГУ, 27 января-1 февраля, 2004 г., на International Conference Dedicated to 50th Anniversary of A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, May 30-June 4, 2004, The 3rd International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy and Environment Applications ( October 16-20, 2004, Tianjin University, Tianjin, China), European Polymer Congress, Moscow 2005, The 10th European Meeting on "Supercritical Fluids", France 2005, 7<sup>th</sup> Italian Conference on Supercritical Fluids and their Applications 9<sup>th</sup> Meeting on Supercritical Fluids Trieste, Italy June 13–16, 2004, I, II, III Международных научно-практических конференциях «Сверхкритические флюидные технологии: инновационный потенциал России», г. Ростов 2004-2005-2006, на 15, 16-м симпозиумах "Современная химическая физика", г. Туапсе 2003-2004, 8th Conference on Supercritical Fluids and Their Applications, May 28-31, 2006, Ischia, Italy.

**Публикации.** По результатам диссертационной работы опубликовано 16 печатных работ.

**Структура работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 136 страниц текста, включая 61 рисунок и 2 таблицы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** к диссертационной работе обоснована актуальность темы исследований, сформулированы её цели и задачи, определены научная новизна и практическое значение полученных результатов.

**Первая глава** диссертации содержит литературный обзор. В обзоре дано определение сверхкритических сред, приведены основные представители таких сред, прежде всего сверхкритический диоксид углерода, рассмотрены их физические и химические свойства, преимущества и ограничения. Проанализировано использование сверхкритического CO<sub>2</sub> как среды для модификации свойств полимеров.

Во **второй главе** рассмотрены экспериментальные методы по изучению поведения полимеров в сверхкритических средах и модификации их свойств. В первой части описаны объекты исследований и применявшееся оборудование. Во второй части описана гравиметрическая методика измерения коэффициентов диффузии СК-CO<sub>2</sub> в полимеры и схема эксперимента. В третьей части рассматривается оптическая методика для *in situ* исследования процессов сорбции и набухания ПС в ск CO<sub>2</sub>, позволявшая:

- изучать распространение оптических границ фронтов диффузии, формирующихся в образцах в процессе сорбции;
- исследовать процессы порообразования при декомпрессии;
- измерять кинетику изменений линейных размеров полимерных образцов в ск среде (кинетику набухания).

Для исследования процессов порообразования в ПС использовали ту же установку, что и для изучения сорбции по оптической методике (четвертая часть второй главы). Это позволило визуально наблюдать за кинетикой образования пор при декомпрессии. В пятой части описаны методы получения и исследования структуры композитов полипиррола и микропористого полиэтилена. Шестая часть посвящена описанию методики осаждения тонких пленок на подложки из сверхкритической двуокиси углерода, с помощью которой были получены экспериментальные образцы данных материалов после гидрофобизации и затем проанализированы их свойства.

**Третья глава** посвящена изучению сорбции сверхкритических сред полимерами.

Для нахождения массовых степеней набухания ПС в ск CO<sub>2</sub> были произведены гравиметрические исследования процессов десорбции CO<sub>2</sub> из ПС.

Из теории диффузии известно, что потеря массы при десорбции для образца в форме параллелепипеда может быть выражена точным решением уравнения диффузии с однородными начальными и нулевыми граничными условиями.

$$\frac{M(t)}{M_0} = \frac{512}{\pi^6} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{l_x^2}\right) \times \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{l_y^2}\right) \times \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{l_z^2}\right) \quad (1)$$

где  $M(t)$  – масса сорбата в момент времени  $t$ ,  $M_0$  – масса сорбата при начале декомпрессии,  $D$  – эффективный коэффициент диффузии. Для оценки времени экспозиции образца в ск  $\text{CO}_2$  использовали параметр  $\tau = l_{eff}^2 / \pi^2 D$ , где  $D$  – коэффициент диффузии, а  $\frac{1}{l_{eff}^2} = \frac{1}{l_x^2} + \frac{1}{l_y^2} + \frac{1}{l_z^2}$  – эффективный размер образца в форме параллелепипеда ( $l_i$  – линейные размеры образца).

Путем варьирования  $M_0$  и  $D$  в формуле (1) по методу наименьших квадратов подбирали наилучшее приближение к экспериментальным результатам и оценивали коэффициент диффузии, равновесную степень сорбции  $\text{CO}_2$  ПС.

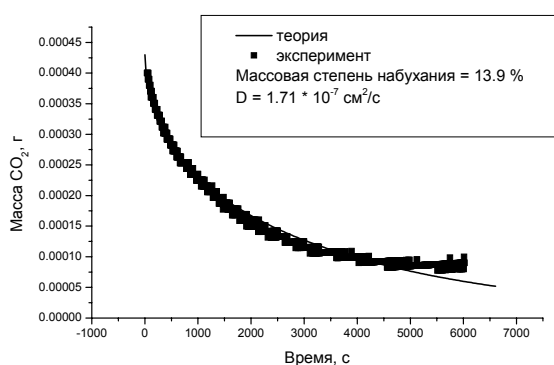


Рис. 1. График десорбции ПС,  $38^{\circ}\text{C}$ , 9 МПа, 5 часов.

Типичная кривая десорбции  $\text{CO}_2$  из ПС представлена на рис. 1. Найдено, что массовая степень набухания ПС может достигать  $\sim 10\text{-}13\%$  в зависимости от условий экспозиции. Данный метод прост и удобен для нахождения равновесной степени набухания. Однако на определение коэффициентов диффузии гравиметрическая методика накладывает ряд ограничений. Так, процесс десорбции  $\text{CO}_2$  из полимера

происходит на весах уже при комнатной температуре и атмосферном давлении и, таким образом, фиксируется десорбция газообразного  $\text{CO}_2$  из полимера. На значения коэффициентов диффузии влияют также процессы порообразования и застекловывание полимера в процессе десорбции, т.е. смена механизмов десорбции.

Для более точного определения коэффициентов диффузии  $\text{CO}_2$  в ПС была применена методика нахождения коэффициентов диффузии из анализа перемещения оптических границ фронтов диффузии  $\text{CO}_2$  в ПС.

ПС был выбран для изучения сорбции сверхкритической  $\text{CO}_2$ , т.к. обладал необходимой оптической прозрачностью.

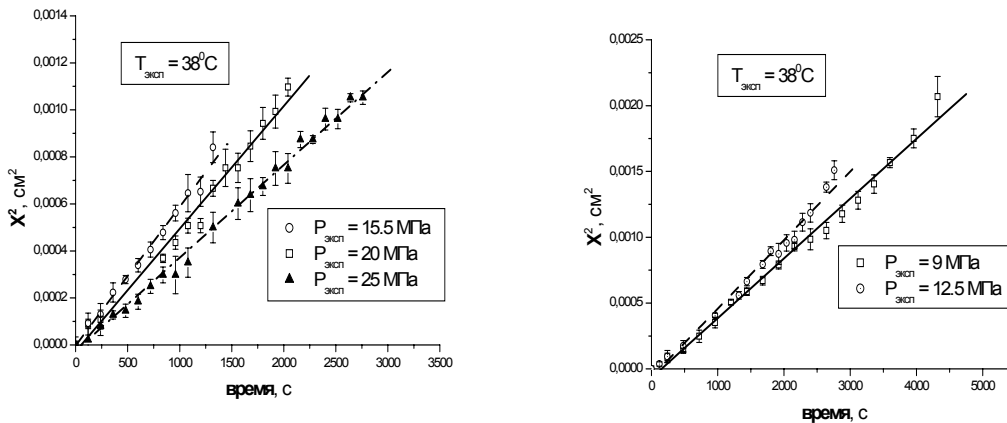


Рис. 2. Графики сорбции ПС ск  $\text{CO}_2$ .

На рис. 2 показан результат анализа движения оптических границ, распространяющихся в ПС при его экспозиции в ск среде при различных давлениях. По тангенсу угла наклона прямой можно определить коэффициент диффузии  $\text{CO}_2$  в ПС.

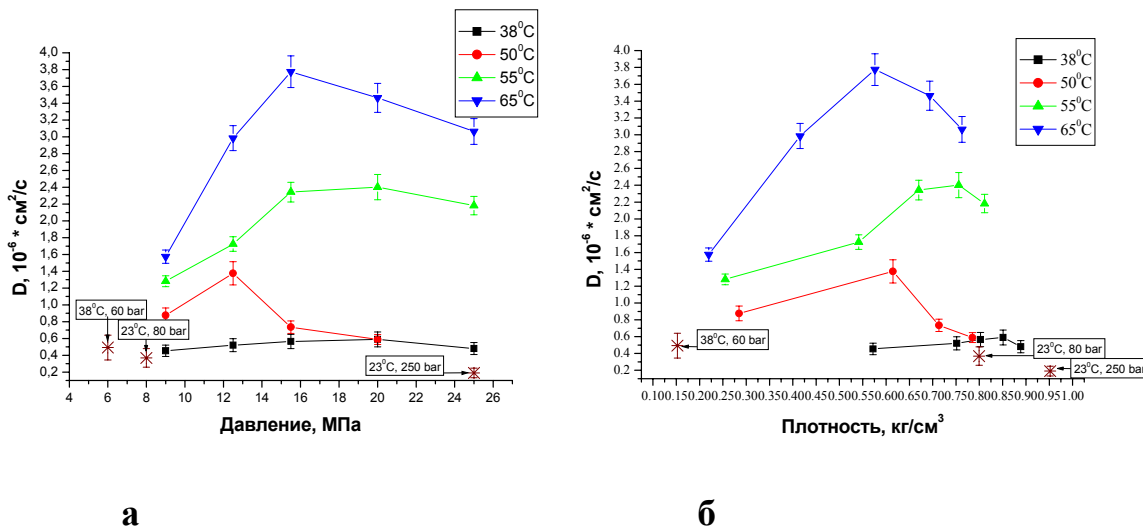


Рис. 3. Зависимости коэффициента диффузии  $\text{CO}_2$  в полистирол от а) давления, б) плотности.

На рис. 3 (а) представлены зависимости коэффициента диффузии  $\text{CO}_2$  от давления при различных значениях температур. Как видно, коэффициент диффузии повышается с ростом температуры, что можно объяснить увеличением пластифицирующей способности молекул  $\text{CO}_2$  при возрастании температуры. Немонотонная зависимость коэффициентов диффузии от давления является итогом конкуренции процессов пластификации полимера в присутствии  $\text{CO}_2$  и гидростатического сжатия  $\text{CO}_2$ . Насколько можно судить из литературы, ранее такого поведения коэффициента диффузии не наблюдалось. Так как ПС, благодаря своему химическому строению, имеет большой свободный объем, то именно в нем сильнее, чем в



других полимерах (ПММА, ПБМА и некоторых других), исследованных в лаборатории с использованием метода наблюдения оптических границ фронтов диффузии, проявляется эффект снижения коэффициента диффузии с ростом давления. А применение оптической методики позволило тщательнее исследовать процессы сорбции СК CO<sub>2</sub> полимерами и непосредственно (в отличие от гравиметрической методики) определять коэффициенты диффузии CO<sub>2</sub> в ПС.

В **четвертой главе** описывается направленное создание градиентных пористых структур.

Согласно теории диффузии, профиль концентрации СК-CO<sub>2</sub> в образце в начальные моменты времени носил экспоненциальный характер:

$$\frac{C(t)}{C_\infty} = 1 - \frac{512}{\pi^6} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{\pi^2(2i+1)^2 Dt}{l_x^2}\right)}{(2i+1)^2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{\pi^2(2j+1)^2 Dt}{l_y^2}\right)}{(2j+1)^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{\pi^2(2k+1)^2 Dt}{l_z^2}\right)}{(2k+1)^2} \quad (2)$$

Это имело место до тех пор, пока в образце не достигалась равновесная степень набухания, а концентрация СК-CO<sub>2</sub> не выходила на постоянный уровень по объему. При быстрой декомпрессии образца, наряду с диффузионной релаксацией (медленный выход газа без образования пор), в экспериментах с ПС наблюдали активное порообразование. Согласно классической теории гомогенной нуклеации, наиболее интенсивное порообразование должно наблюдаться в областях с большими значениями концентрации сорбата, то есть в местах существенного пересыщения:

$$J = N B \exp(-G) \quad (3),$$

где  $J$  – скорость увеличения числа пор в единице объема полимера;  $N$  – концентрация потенциальных мест зародышеобразования по объему полимера (концентрация кластеров молекул CO<sub>2</sub>);  $B$  – кинетический фактор нуклеации, определяемый скоростью перехода молекул CO<sub>2</sub> из полимера в зародыш или скоростью увеличения его размеров;  $G$  – число Гиббса, вычисляемое по формуле:

$$G = W/k_B T \quad (4),$$

где  $W$  – работа образования критического зародыша;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура.

В экспериментах в качестве  $N$  принимали концентрацию молекул CO<sub>2</sub> в образце ПС. При расчете  $W$  использовали выражение для работы по образованию критического зародыша:

$$W = 16\pi\sigma^3/3(\Delta p)^2 \quad (5).$$

Здесь  $\sigma$  - поверхностное натяжение на границе пора-ПС;  $\Delta p$  - разность давлений при переходе через эту границу. Для критической неустойчиво-равновесной сферической поры выражение для радиуса  $r_0$  имеет вид:

$$r_0 = 2\sigma/\Delta p \quad (6).$$

Из этих уравнений в пренебрежении зависимости  $V$  от давления  $p$  ( $(\partial G/\partial p)_T \cong -(\partial \ln J/\partial p)_T$ ) и в предположении слабого изменения поверхностного натяжения с изменением давления можно получить соотношение для оценки разности давлений на границе пора-полимер:

$$\Delta p \cong -2/(\partial \ln G/\partial p) \quad (7).$$

Из линейной зависимости  $N$  от  $P$  следует, что растворимость диоксида углерода в ПС подчинялась закону Генри, т.е. механизм растворения не изменялся с ростом давления сверхкритической среды. Необходимо учитывать, что растворенный в ПС диоксид углерода распределяется на молекулярном уровне и занимает лишь часть объема свободного образца.

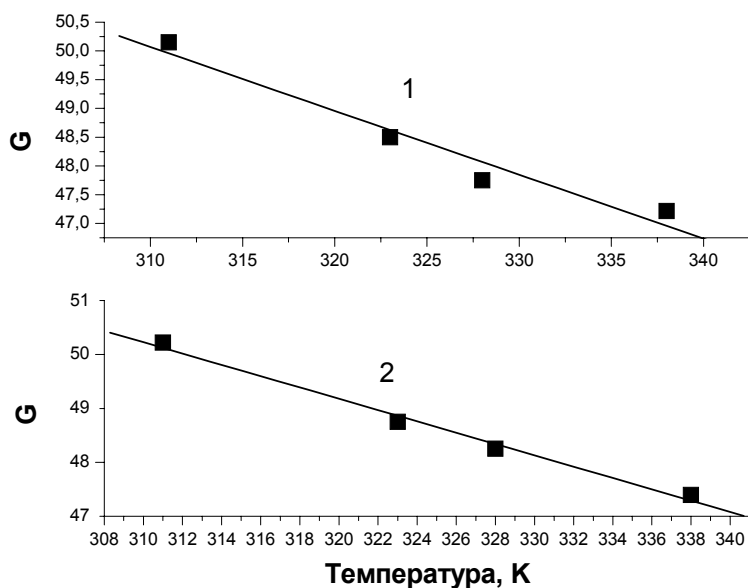


Рис. 4. Температурная зависимость числа Гиббса для образцов ПС насыщенных при давлениях  $\text{CO}_2$  15,5 (1) и 25 (2) МПа.

На рис. 4 представлены зависимости числа Гиббса  $G$  от температуры при различных давлениях экспозиции образца ПС в СК- $\text{CO}_2$ , полученные из уравнений (3)-(4) по экспериментальным данным для  $J$ . По своему виду зависимости подобны аналогичным функциям для фазового перехода жидкость-газ, однако интенсивность «фазового перехода» растворенный газ-пора нарастает с меньшей скоростью при

увеличении температуры. Значение производной  $(\partial \ln J / \partial T)_p \cong (\partial G / \partial T)_p$  в нашем случае составляет  $\sim 0,3 \text{ K}^{-1}$ , в то время как для жидкостей доходит до  $20 \text{ K}^{-1}$ . По известным значениям числа Гиббса из уравнения (7) рассчитали работу образования критического зародыша  $W$ . Полученные при расчетах значения  $W = (2,2 \div 2,3) 10^{-11}$  Дж сравнимы с работой образования критического пузырька в обычных жидкостях и изменяются в указанных пределах в зависимости от температуры зародышеобразования и концентрации растворенного газа.

Из приведенных на рис. 4 данных по положению изобар в интервале давлений насыщения  $15,5 \div 25$  МПа определили величину  $(\partial \ln G / \partial p)_T$ . Из уравнения (6) при  $T=338 \text{ K}$  нашли значение  $\Delta p \cong 100$  МПа. Поскольку на графиках для изобар наблюдается практически равный угол наклона, то  $\Delta p$  слабо зависит от давления.

Зная  $\Delta p$ , можно вычислить поверхностное натяжение по выражению (6) с учетом того, что радиус критического сферического зародыша можно оценить из соотношения:

$$(4/3)\pi r^3 = -k_B T (\partial G / \partial p)_T \quad (8)$$

При  $T = 338 \text{ K}$  расчеты дают величину  $r \cong 0.5$  нм. Это значение подтверждается для всего температурного диапазона с точностью до 10%. В зависимости от давления будет различаться плотность молекул диоксида углерода в поре. Вычисленное количество молекул в критическом зародыше радиусом 0.5 нм находится в пределах 10. Если весь сорбированный  $\text{CO}_2$  распределен по порам радиусом  $r$ , то концентрация последних будет равна  $10^{24} \text{—} 10^{25} \text{ м}^{-3}$  при числе звеньев полимерной цепи в единице объема образца  $\sim 10^{27} \text{ м}^{-3}$ . Получаемые в расчетах результаты не противоречат гипотезе о существовании кластеров растворенной двуокиси углерода в ПС. Известно, что в полимерах существуют области разуплотнения размером порядка нескольких нанометров, что согласуется с нашей оценкой  $2r=1$  нм. В этом случае нуклеация может протекать на неоднородностях структуры ПС.

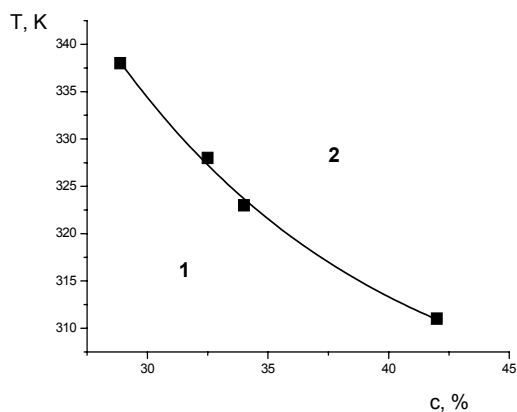


Рис. 5. Диаграмма температурной устойчивости ПС в ходе декомпрессии

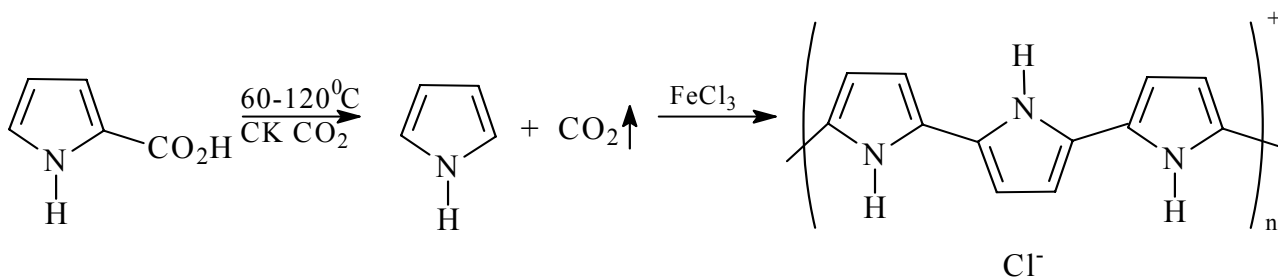
Основываясь на данных рис. 4, оказалось возможным найти зависимость температуры целостности полимера  $T$  от концентрации молекул  $\text{CO}_2$   $c$  (рис. 5). Область 1 соответствует однородной десорбции  $\text{CO}_2$  из ПС, не сопровождающейся порообразованием. В области 2 наблюдается спонтанный процесс порообразования. Интенсивность процесса зависит от величины удаления от границы устойчивости.

Результаты представленных расчетов позволяют предположить, что кинетику процесса зарождения пор в ПС при десорбции  $\text{CO}_2$  после экспозиции в сверхкритическом диоксиде углерода достаточно адекватно можно охарактеризовать классической теорией гомогенной нуклеации. Полученные результаты возможно применять для создания и направленной модификации поверхностных свойств полимеров.

В пятой главе создание и исследование свойств композитов на основе пористых полимеров, полученных в среде сверхкритического диоксида углерода.

В первой части 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  $\text{CO}_2$ . Структуру исходных пленок ПЭ-1 и ПЭ-2 и получаемых композитов исследовали с помощью методов микроскопии, спектрометрии и рентгеновского рассеяния.

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  $\text{CO}_2$ :



Пиррол, получаемый из ПКК в процессе ее термического декарбоксилирования, подвергается окислительной полимеризации под действием трихлорида железа. В результате полимеризации в среде СК СО<sub>2</sub> в присутствии МППЭ образуется материал, который может содержать в структуре различное количество полипиррола, что важно для дальнейшего применения композитов в различных процессах. Нами было предложено регулировать количество вводимого в МППЭ полипиррола с помощью наращивания его содержания в порах и на поверхности МППЭ. Для этого было последовательно проведено несколько процессов синтеза ППир на МППЭ, т.е., после первого синтеза полипиррола, пленка МППЭ была снова подвергнута обработке хлоридом железа, и на ней вновь получали слой полипиррола

Содержание полипиррола в композите зависит от количества повторений синтезов и температуры и мало зависит от давления (в пределах 100 - 300 бар) и продолжительности сверх 2 ч. Содержание полипиррола в композите нелинейно повышается с увеличением количества синтезов и после 4-6 повторений процесса рост его содержания прекращается. Нелинейность можно объяснить тем, что при каждом последующем синтезе пористость композита понижается за счет осаждения слоя полипиррола, содержание предварительно вводимого окислителя FeCl<sub>3</sub> перед следующим синтезом также падает, что ведет к нелинейному уменьшению массы образующегося полипиррола.

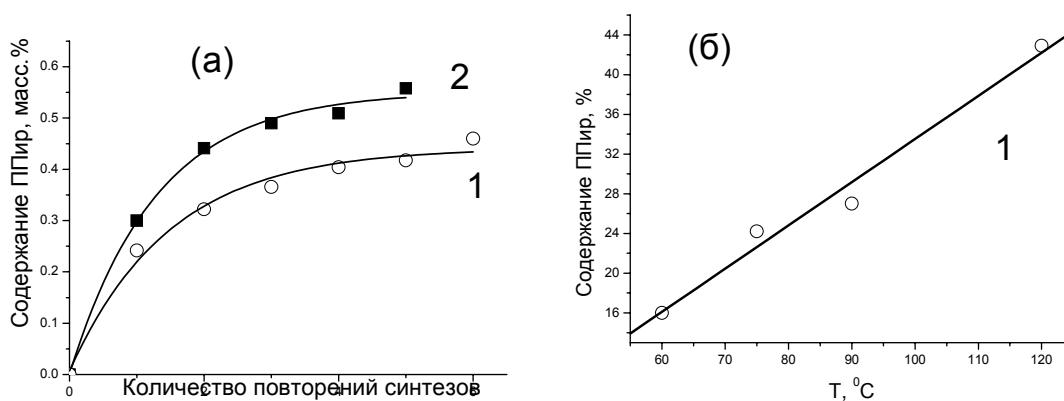


Рис. 6. Зависимость содержания введенного в композит полипиррола от количества проведенных синтезов (а) и от температуры (б). 1 – И-1, 2 – И-2. Условия синтеза

полипиррола: 20 МПа, 75 °С, 2 ч, пропитка в растворе  $\text{FeCl}_3$  в метаноле с концентрацией 1 моль/л.

Факторами, влияющими на содержание проводящего полимера в композите, являются температура синтеза и концентрация хлорида железа в метаноле при диффузии его в МППЭ. Рис. 6(б) демонстрирует 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 декарбосилирования. Дальнейшее увеличение температуры синтеза могло вести к началу плавления МППЭ.

Вывод о постепенном наращивании слоя полипиррола на поверхности композита подтверждают данные комбинационного рассеяния (КР), АСМ и электронной микроскопии.

Проведенные микроскопические наблюдения показали, что после завершения первого цикла синтеза полипиррола общая морфология поверхности образцов начинает меняться, однако исходная структура МППЭ еще может быть прослежена на отдельных участках поверхности композитов.

По мере возрастания содержания полипиррола в композите, он сначала начинает проникать в поры ПЭ, затем покрывать отдельные участки поверхности композита и, наконец, образует слой с достаточно неоднородной поверхностью. Как неоднородность, так и шероховатость 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 циклов синтеза, поскольку относительно однородный слой полипиррола (с некоторыми дефектами в виде мелких пор) "закрывал" структуру рельефа поверхности полимерной подложки.

Метод АСМ, дающий прямую информацию о высоте поверхностных структур, позволяет сделать вывод о возрастании средней шероховатости и неоднородности образцов по мере проведения повторных синтезов полипиррола.

lg I, отн. ед.

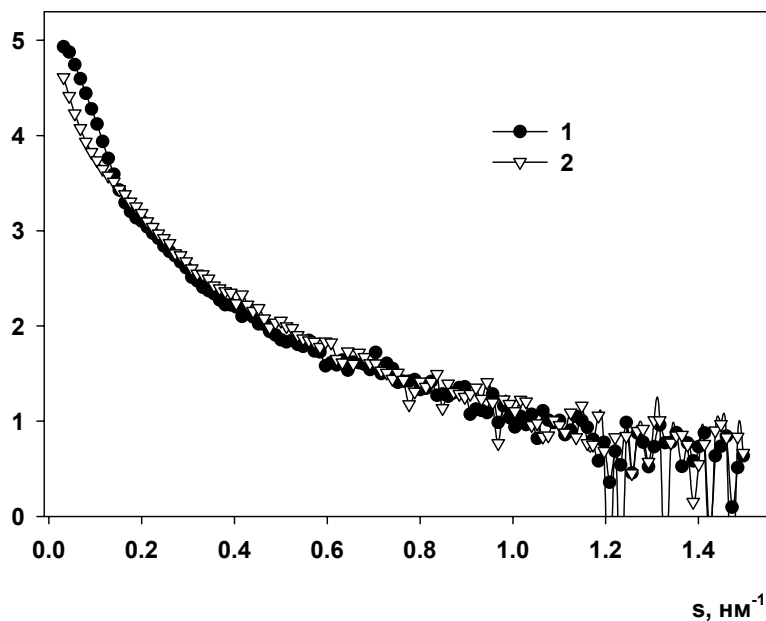


Рис. 7. Кривые рассеяния для исходного (1) и композиционного (2) образцов.

На рис. 7 представлены кривые малоуглового рассеяния исходной **И-1** (кривая 1) пленки и композита на основе **И-1** с содержанием полипиррола ~17 % (кривая 2). Как видно, экспериментальные профили МУР не обладают особенностями, позволяющими делать 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 для **И-1** и полипиррола для композита). При этом 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.

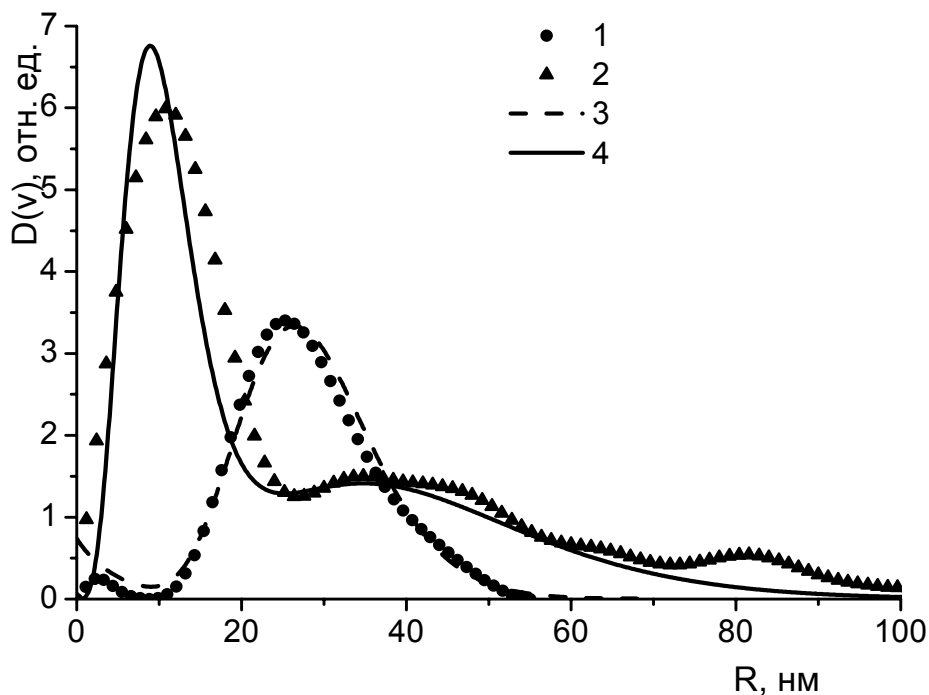


Рис. 8. Объемные функции распределения по размерам в исходном полимере и композите, рассчитанные разными методами: кривые 1 (исходный полимер) и 2 (композит на основе МППЭ И-1 с содержанием полипиррола 24,2 %) - результат расчета по программе

Соответствующие объемные функции распределения по размерам рассеивающих объектов в этих пленках показаны на рис. 8. Представленные 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 МППЭ и композиционном пленочном образце (2), рассчитанные с помощью косвенного преобразования Фурье по программе GNOM. Кривые 3 и 4 соответствуют распределениям в тех же пленках, но полученным прямым моделированием кривых рассеяния системой полидисперсных сфер (программа POLYMIX). Объемные функции распределения, рассчитанные с помощью двух методов, практически совпадают, что подтверждает надежность представленных результатов.

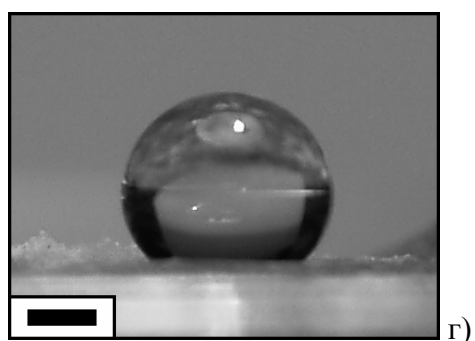
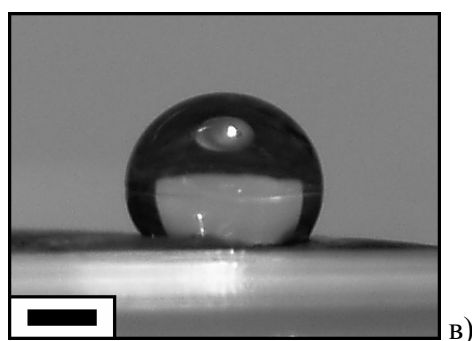
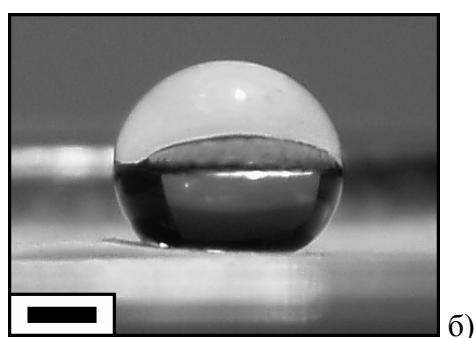
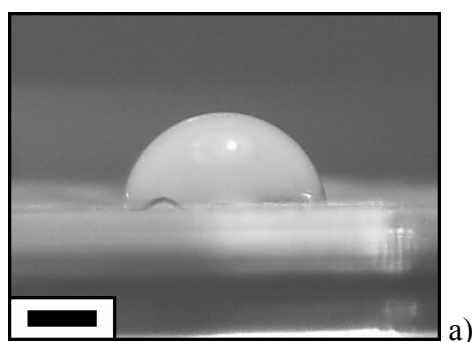
Анализ профилей  $D_V(R)$  показывает, что в результате наполнения полипирролом пор МППЭ их размер уменьшается в среднем в 3 раза уже после первого синтеза проводящего полимера. Кроме того, резко изменяется сам характер полидисперсности пор. Для исходного МППЭ характерно практически унимодальное распределение 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 МППЭ подложки, вызывает ее деформацию, приводящую к расширению пор и увеличению рассеивающих объектов. Ранее методом фильтрационной порометрии было показано, что существуют и более крупные рассеивающие объекты, которые, однако, не детектируемы при длинах волн, используемых в малоугловом рентгеновском рассеянии.

Во второй части пятой главы исследуются свойства ультрагидрофобных поверхностей, полученных методом осаждения пленки ультрадисперсного политетрафторэтилена.

Пористые и шероховатые углеродные материалы широко применяются в промышленности, в том числе в области высоких технологий, являясь компонентами фильтров, сорбентов, газодиффузионных слоев, электродов. Актуальной задачей многих конкретных приложений является нанесение тонкого и однородного функционального полимерного покрытия (например, гидрофобного) на всю доступную поверхность пористого углеродного материала. При этом нанесение покрытия не должно изменять морфологию и свойства материала (степень пористости, распределением пор по размерам, проводимость).



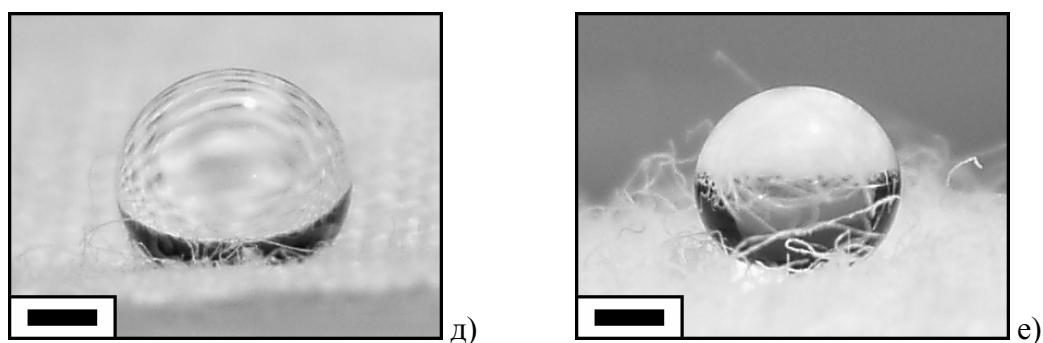


Рис. 9. Фотографии капль воды на модифицируемых поверхностях: а) — на поверхности микропористого полиэтилена до гидрофобизации; б) — на поверхности микропористого полиэтилена после гидрофобизации; в) — на поверхности композитного полимерного материала из микропористой полиэтиленовой подложки и шероховатого покрытия из полипиррола до гидрофобизации (начальный момент времени, по мере намочания подложки контактный угол уменьшается, гистерезис контактного угла велик); г) — на поверхности того же композитного полимерного материала после гидрофобизации (значение контактного угла не меняется с течением времени, гистерезис контактного угла мал); д) — на поверхности гидрофобизованной ткани (батист); е) — на поверхности гидрофобизованной ткани (байка).

Размер реперной шкалы 1 мм.

Были проведены измерения углов смачивания водой для исходных материалов и после их модификации нанесением покрытия фторосодержащего полимера Форум из ск  $\text{CO}_2$ . Было обнаружено, что предложенный и реализованный подход действительно позволяет существенно увеличить гидрофобность пористых и шероховатых поверхностей и придать им ультрагидрофобные свойства.

Так, исходный материал МППЭ до экспозиции в ск  $\text{CO}_2$  с УПТФЭ Форумом характеризовался значением угла смачивания  $88 \pm 1^\circ$ , а после модификации —  $134 \pm 2^\circ$ . Композитный материал, состоящий из подложки МППЭ с нанесенным шероховатым слоем полипиррола до экспозиции имел значение угла смачивания водой  $119 \pm 2^\circ$ , а после модификации —  $147 \pm 2^\circ$ . Причем до экспозиции в растворе УПТФЭ Форум в ск  $\text{CO}_2$  материал имел значительный гистерезис угла смачивания: по мере "промокания" поверхности контактный угол уменьшался. После экспозиции гистерезис контактного угла был мал, что выражалось в высокой мобильности капли воды на модифицированной поверхности. Два исследованных образца тканей (батист и байка) до экспозиции впитывали нанесенную каплю воды за секунды, что соответствует нулевому углу смачивания (полное смачивание). После экспозиции оба материала приобретали ярко выраженные

ультрагидрофобные свойства, значения углов смачивания:  $148 \pm 4^\circ$  (батист) и  $156 \pm 7^\circ$  (байка). Нанесенная капля воды не демонстрировала какой-либо тенденции к проникновению в гидрофобизованный материал тканей и сохраняла весьма высокую степень мобильности на поверхности, что свидетельствовало о малом значении гистерезиса контактного угла. Таким образом, степень ультрагидрофобности для этих материалов была наибольшей, что объясняется их наибольшей шероховатостью.

Следует отметить, что полимерные поверхности и поверхности тканей обладали определенной шероховатостью не только на микро- и нано- уровне (что необходимо для индуцирования ультрагидрофобных свойств). Они характеризовались также определенной макроскопической шероховатостью, которая понижала точность измерений значений контактных углов. В частности, высокая мобильность наносимых капель воды на ультрагидрофобных поверхностях приводила к тому, что их стабилизация было возможна только в определенных локальных впадинах поверхности, что занижало измеряемые значения углов смачивания. Кроме того, ворсистость данных поверхностей не позволяла точно фиксировать направление касательной при измерении контактного угла. Измерения значений углов смачивания для всех материалов проводились несколько раз, с разными каплями, в качестве полученного значения использовали среднее арифметическое, погрешность измерений была определена как ошибка среднего арифметического. Для материалов тканей эта погрешность больше, в силу указанных выше причин.

#### **Основные выводы диссертации.**

1. В работе исследована сорбция ПС сверхкритической двуокиси углерода с помощью гравиметрической и оптической методик. С помощью гравиметрической методики проведено определение массовых степеней набухания и коэффициентов диффузии  $\text{CO}_2$  в ПС. Определение коэффициентов диффузии в случае оптической методики производилось непосредственно из анализа движения оптических границ фронтов диффузии  $\text{CO}_2$  в ПС. Обнаружена немонотонная зависимость коэффициента диффузии от давления. В рамках работы представлена соответствующая трактовка полученных результатов.
2. Произведен сравнительный анализ результатов, полученных с использованием гравиметрической и оптической методик. Показано, что применение гравиметрической методики для определения коэффициентов диффузии имеет значительные ограничения. Тем не менее, данный метод прост и удобен для нахождения равновесной степени набухания. Оптическая методика позволяет непосредственно определять коэффициенты диффузии в полимерах. Сочетание двух методик, впервые использованное в работе в применении к сверхкритическим средам,

дает наиболее полную картину зависимости свойств полимера от условий их экспозиции в ск средах.

3. Изучены процессы порообразования в ПС при десорбции ск CO<sub>2</sub>. Получены зависимости размеров образующихся пор от условий проведения эксперимента – давления, температуры, времени экспозиции образцов в ск CO<sub>2</sub>.
4. В результате проведенных исследований было показано, что при воздействии на ПС сверхкритического диоксида углерода, возможно направленно создавать в полимере гомогенные или негомогенные (градиентные) пористые структуры с известной морфологией
5. Продемонстрировано, что применяя для описания наблюдаемых процессов порообразования математический аппарат теории гомогенной нуклеации, удастся достаточно адекватно прогнозировать поведение полистирола при декомпрессии и выходе диоксида углерода.
6. В результате проведенных исследований исследованы свойства полимерных композитов полипиррола и микропористого полиэтилена с помощью метода полимеризации пиррола в сверхкритической двуокиси углерода, предложенного и впервые осуществленного в ходе данной работы. Метод получения данных композитов отличается простотой и экологической чистотой. Показано, что удобным приемом наращивания и регулирования толщины слоя полипиррола на поверхности и в объеме МППЭ является его многоступенчатый последовательный синтез на пленке МППЭ. Отмечены хорошая адгезионная совместимость входящих в композит полимеров и возможность достижения высокого содержания электропроводящего компонента.
7. Исследованы свойства ультрагидрофобных поверхностей, созданных с помощью оригинальной методики, состоящей в осаждении гидрофобизирующего фторосодержащего полимерного покрытия из растворов в сверхкритической двуокиси углерода на поверхность шероховатой или пористой подложки.
8. Экспериментально определены подходящие условия экспозиции подложки в гидрофобизирующем растворе в сверхкритической двуокиси углерода: температуру, давление, время экспозиции, массу полимерной навески, скорость и температурный режим декомпрессии. Методом сканирующей силовой микроскопии была подтверждена возможность осаждения однородных тонких покрытий, не искажающих морфологию исходной шероховатой подложки

### **Список печатных работ, опубликованных по теме диссертации**

1. Swelling and impregnation of polystyrene using supercritical carbon dioxide, Lev N. Nikitin, Marat O. Gallyamov, Rostislav A. Vinokur, Alexander Yu. Nikolaev, Ernest E. Said-Galiyev, Alexei R. Khokhlov, Henrik T. Jespersen, Kjeld Schaumburg, J. of Supercritical Fluids 26 (2003) 263-273.
2. Sorption of supercritical carbon dioxide by some polymers: in situ investigation, Nikitin L., Gallyamov M., Vinokur R., Said-Galiyev E., Khokhlov A., Nikolaev A., Jespersen H., Schaumburg K., Proceedings of 6<sup>th</sup> Symposium on supercritical fluids, Versailles, 2003, pp. 1451-1457.
3. Структура композитов, полученных формированием полипиррола в сверхкритическом CO<sub>2</sub> на микропористом полиэтилене, Л.Н. Никитин, М.О. Галлямов, А.Ю. Николаев, Э.Е. Саид-Галиев, А.Р. Хохлов, С.С. Букалов, Г.И. Магдануров, В.В. Волков, Э.В. Штыкова, К.А. Дембо, Г.К. Ельяшевич, Высокомолекулярные соединения, Серия А, 2006, том 48, №8, с. 1431-1447.
4. Формирование пористости в полимерах с помощью сверхкритического диоксида углерода, Л.Н. Никитин, А.Ю. Николаев, Э.Е. Саид-Галиев, А.И. Гамзаде, А.Р. Хохлов, Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика, Том1, №1, 2006, с. 77-89.
5. Особенности сорпции полистиролом сверхкритического диоксида углерода, конференция аспирантов и студентов, г. Дубна, 1-3 апреля 2002 г., тезисы докладов, с.57
6. Polymer Composites Made Using Supercritical Carbon Dioxide, Nikitin L., Nikolaev A., Gallyamov M., Elyashevich G., Rosova E., Said-Galiyev E., Khokhlov A., The 3rd International Symposium on Supercritical Fluid Technology for Energy and Environment Applications ( October 16-20, 2004, Tianjin University, Tianjin, China).
7. Formation of non-uniform porous structure in polystyrene via exposition in supercritical carbon dioxide, Alexander Nikolaev, Lev Nikitin, Alexey Khokhlov, European Polymer Congress 2005, p.1-36.
8. Supercritical CO<sub>2</sub> sorption by polystyrene and formation of porous structures, Nikolaev A., Nikitin L., Gallyamov M., Vinokur R., Said-Galiyev E., Khokhlov A., Schaumburg K., International Conference Dedicated to 50th Anniversary of A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, May 30-June 4, 2004
9. Investigation of supercritical CO<sub>2</sub> sorption by polystyrene and formation of porous structures, Nikolaev A., Nikitin L., Gallyamov M., Vinokur R., Said-Galiyev E., Khokhlov

- A., Schaumburg K., 7<sup>th</sup> Italian Conference on Supercritical Fluids and their Applications 9<sup>th</sup> Meeting on Supercritical Fluids Trieste, Italy June 13–16, 2004.
10. Polyethylene-polypyrrole composites assisted by supercritical carbon dioxide, Nikitin L., Gallyamov M., Nikolaev A., Elyashevich G., Said-Galiyev E., Bukalov S., Magdanurov G., Khokhlov A., 8th Conference on Supercritical Fluids and Their Applications, May 28-31, 2006, Ischia, Italy.
  11. Синтез и исследование свойств композитов микропористого полиэтилена и полипиррола, Никитин Л.Н., Ельяшевич Г.К., Розова Е.Ю., Саид-Галиев Э.Е., Галлямов М.О., Винокур Р.А., Николаев А.Ю., Хохлов А.Р., Schaumburg K., на Третьей Всероссийской Каргинской конференции "Полимеры-2004", Москва, 2004.
  12. Some peculiarities of polymers sorption of supercritical carbon dioxide, Nikitin L.N.1, Gallyamov M.O., Vinokur R.A., Nikolaev A.Yu., Said-Galiyev E.E., Khokhlov A.R., I Международная научно-практическая конференция «Сверхкритические флюидные технологии: инновационный потенциал России», г. Ростов 2004
  13. Investigation of swelling and impregnation of chitosan in supercritical carbon dioxide, Nikitin L.N., Said-Galiyev E.E., Gamzazade A.I., Nikolaev A.Yu., Khokhlov A.R., II Международная научно-практическая конференция «Сверхкритические флюидные технологии: инновационный потенциал России», г. Ростов 2005
  14. Formation of porous structures in polystyrene using supercritical carbon dioxide, Nikolaev A.Yu., Nikitin L.N., Said-Galiyev E.E., Khokhlov A.R., II Международная научно-практическая конференция «Сверхкритические флюидные технологии: инновационный потенциал России», г. Ростов 2006
  15. Синтез проводящих полимеров на микропористом полиэтилене и исследование некоторых свойств композитов, Никитин Л.Н., Саид-Галиев Э.Е., Галлямов М.О., Винокур Р.А., Ельяшевич Г.К., Розова Е.Ю., Николаев А.Ю., Хаметов Д.В., Хохлов А.Р., Schaumburg K., 15й симпозиум "Современная химическая физика", г. Туапсе 2003
  16. Определение коэффициентов диффузии диоксида углерода при повышенных давлениях через полимерные пленки, Никитин Л.Н., Николаев А.Ю., Хаметов Д.В., Саид-Галиев Э.Е., Хохлов А.Р. 16й симпозиум "Современная химическая физика", г. Туапсе 2004