

УДК 541.64:546.56

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕДИ В ПОРИСТОЙ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ МАТРИЦЕ¹

© 2000 г. Н. И. Никонорова, Е. С. Трофимчук, Е. В. Семенова,
А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы*

Поступила в редакцию 18.11.1999 г.
Принята в печать 31.01.2000 г.

Предложен новый способ получения медьсодержащих полимеров на основе пористого ПЭВП, полученного по механизму крейзинга. В основе метода лежит использование моноэтаноламина, который одновременно выполняет функции адсорбционно-активной среды, комплексообразующего агента и восстановителя. Термохимическое разложение металлоорганических соединений позволяет создавать композиционные материалы, характеризующиеся высоким уровнем (вплоть до нанометрического) взаимной дисперсности компонентов и хорошими механическими показателями.

Известно [1, 2], что методы создания композиционных материалов на основе пористых полимеров, полученных по механизму крейзинга, являются весьма перспективными, поскольку открываются возможности создания высокодисперсных (вплоть до нанометрического уровня) смесей термодинамически несовместимых компонентов. Было установлено, что проведение реакций химического восстановления металлов боргидридом натрия непосредственно в порах полимерных позволяет создавать металлополимерные композиции с варьируемой в широких пределах морфологией [3, 4]. Однако остаются невыясненными вопросы, касающиеся регулирования морфологии частиц наполнителя и его дисперсности. Методом РСА было показано, что реакция химического восстановления металла из его солей в порах матрицы приводит к образованию и росту металлических частиц в виде кристаллов. Вследствие протекания коагуляционных процессов наноразмерные кристаллиты металлов агрегируют с образованием крупных (сотни нанометров) сферических частиц. В связи с этим одной из основных нерешенных задач создания композиционных материалов в пористых полимерных матрицах является стабилизация нанометрических частиц металла и получение частиц наполнителя анизодиаметрической формы.

Как было показано ранее [5], при термическом разложении металлоорганических соединений в пористых полимерных матрицах получают композиционные материалы, в которых морфология частиц наполнителя аналогична продукту разложения соли в свободном состоянии. Так, при разложении формиата меди в пористом ПЭТФ получали металл в виде кристаллических частиц с кубической гранецентрированной кристаллической решеткой.

Цель настоящей работы – изучение реакции термохимического восстановления ионов Cu^{2+} из металлоорганических комплексных соединений в пористых матрицах на основе ПЭВП и исследование структурных особенностей полученных медьсодержащих композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных объектов для получения пористых полимерных матриц и композиционных материалов на их основе использовали промышленные пленки изотропного ПЭВП ($M_w = 2 \times 10^5$) толщиной 75 мкм.

Для получения пористых образцов пленки кристаллического ПЭВП деформировали в ААС (изопропанол) с помощью ручных зажимов до определенной степени вытяжки (50–400%). В этом случае зарождение крейзов и их развитие протекают

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 99-03-33459 и 98-03-33446а).

по механизму делокализованного крейзинга. Величину деформации рассчитывали так:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \times 100\%,$$

где l – конечная, l_0 – начальная длина образца.

Полученные пористые полимерные матрицы характеризовали величиной эффективной объемной пористости W (%). Для этого находили приращение объемов образцов при их деформировании в изопропанол с помощью оптиметра УЗВ-2 и проектора (увеличение в 8 раз). Величину эффективной пористости вычисляли по формуле

$$W = \frac{V_k - V_0}{V_k} \times 100\%$$

(V_0 – начальный объем полимера, V_k – конечный объем полимера) и строили зависимость величины эффективной пористости от степени деформации полимера. На рис. 1 представлена экспериментальная зависимость эффективной пористости W от величины деформации ε исследуемой пленки ПЭВП в изопропанол.

Наполнителями служили медь и ее комплексные соли с моноэтаноламином (МЭА). Комплексные соли получали на основе ацетата Cu^{2+} путем добавления избыточного количества комплексообразующего агента. Примерный состав комплексных солей следующий: $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_m](\text{CH}_3\text{COO})_2$, где $n = 4-6$, $m = 6 - n$. Выбор МЭА в качестве лиганда обусловлен тем, что это соединение одновременно является ААС для ПЭ и восстановителем для ионов Cu^{2+} . Деформирование полимерных пленок в МЭА сопровождается развитием пористой структуры по механизму делокализованного крейзинга.

Для получения медьсодержащего ПЭ использовали новый способ введения металла в полимер. Для этого исходные пленки ПЭВП деформировали в растворе (МЭА : изопропанол = 4 : 1) комплексной соли меди с МЭА до определенной степени вытяжки. Концентрацию соли в растворе варьировали от 0.1 до 10%. В процессе деформирования ионы соли диффундируют внутрь полимерной матрицы, о чем свидетельствует тот факт, что исходные бесцветные пленки ПЭВП приобретают голубую окраску. Поскольку МЭА является восстановителем для ионов Cu^{2+} только при нагревании, солесодержащие образцы выдерживали на воздухе при различных температурах, при которых происходит разложение комплексной соли и восстановление ионов Cu^{2+} до Cu^0 . О про-

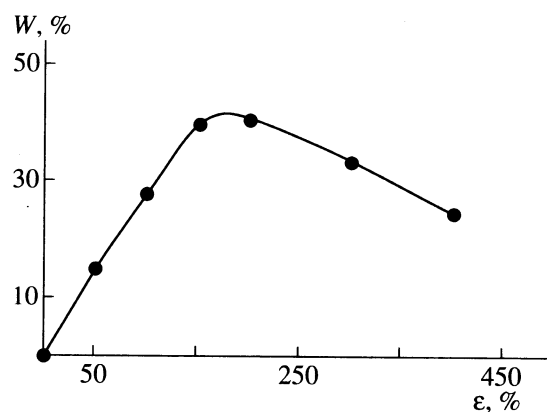


Рис. 1. Зависимость эффективной объемной пористости ПЭВП от степени деформации в изопропанол.

течении реакции можно судить по изменению окраски пленки – конечные медьсодержащие композиты представляют собой пленки коричневого цвета. Температуру разложения соли варьировали от 90 до 125°C. Продолжительность реакции изменяли от 30 мин до 3 ч.

Механизм термического восстановления Cu^{2+} из ее комплексных соединений с МЭА изучали, исследуя состав конечных продуктов реакции с помощью метода ИК-спектроскопии на приборе “Specord M-80” в области 400–4000 cm^{-1} . Для отношения полос использовали стандартные таблицы.

Фазовый состав продуктов реакции исследовали методом порошкового РСА. Использовали камеру Дебая–Шеррера с диаметром 57.3 мм на установке УРС-70 с излучением CuK_α . Расшифровку рентгенограмм проводили по стандартным таблицам и номограммам.

Количество введенного металла контролировали по величине привеса композита по сравнению с исходной матрицей. Для этого из наполненной пленки вырубали образцы стандартного размера, массу которых сравнивали с массой ненаполненных деформированных образцов той же площади. Привес наполнителя рассчитывали по формуле

$$w = \frac{m - m_0}{m} \times 100\%,$$

где m – масса композита, m_0 – масса исходной матрицы.

Структуру полученных композитов изучали методом сканирующей электронной микроскопии. Образцы готовили по методике хрупкого разрушения в жидком азоте и напыляли платиново-палладиевым сплавом. Исследования проводи-

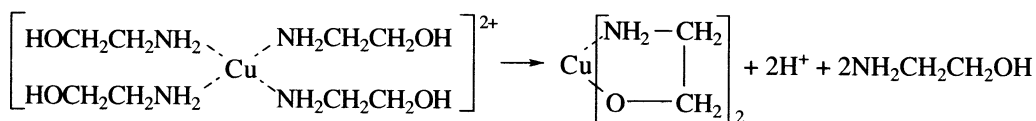
Таблица 1. Характеристика образцов, используемых в работе

Образец	ε, %	Наполнитель	w, мас. %
ПЭ	–	–	–
ПЭ-50	50	–	–
ПЭ-100	100	–	–
ПЭ-200	200	–	–
ПЭ-300	300	–	–
ПЭ-400	400	–	–
КМ-200(соль)	200	Cu(CH ₃ COO) ₂ + МЭА	8.5
КМ-50(Cu)	50	Cu	3.4
КМ-100(Cu)	100	Cu	5.5
КМ-200(Cu)	200	Cu	5.0
КМ-300(Cu)	300	Cu	8.6
КМ-400(Cu)	400	Cu	8.2

ли на сканирующем электронном микроскопе “Hitachi-S520”.

Механические свойства медьсодержащих композитов изучали методом динамометрии на приборе “Instron-4301”. Для этого из образцов в двух взаимно перпендикулярных направлениях (вдоль и перпендикулярно оси деформирования) вырубали стандартные лопатки с длиной рабочей части 10 мм. Испытания проводили в режиме одноосного растяжения на воздухе при комнатной температуре и постоянной скорости деформации 20 мм/мин. Основные механические параметры – модуль упругости E и величину максимального напряжения σ_{\max} находили из динамометрических кривых.

В табл. 1 представлена система сокращений, принятая в настоящей работе для обозначения пористых полимерных матриц ПЭВП и композитов (КМ), полученных на их основе в различных условиях.



Такое комплексное соединение термически неустойчиво и при нагревании разлагается с восстановлением Cu^{2+} до иных степеней окисления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение медьсодержащих композитов на основе пористого ПЭВП. Особенности реакции восстановления Cu^{2+} из ее комплексной соли с моноэтаноламином

В настоящей работе использовали новый метод получения медьсодержащих композитов на основе пористого ПЭВП методом термического разложения медьорганических соединений. Исходные полимерные пленки деформировали в растворе легкоразлагающегося при термической обработке металлоорганического соединения. При деформировании полимерной пленки в ААС, содержащей металлоорганическое соединение, формируется пористая структура полимера, и необходимое соединение проникает внутрь полимерной матрицы и адсорбируется на стенках крейзов. Затем полимерную матрицу с раствором соли подвергали термическому воздействию в определенном температурно-временном режиме.

В качестве основных требований к металлоорганическому соединению можно назвать следующие: оно должно хорошо растворяться в ААС (т.е. концентрация насыщенного раствора должна быть высокой), температура процесса его разложения с восстановлением металла должна быть ниже температуры плавления или разложения исходной полимерной матрицы и процесс разложения должен протекать с восстановлением до Me^0 .

В качестве восстановителя использовали МЭА. Во-первых, как показано в настоящей работе, при деформировании ПЭВП в среде МЭА происходит формирование пористой структуры по механизму делокализованного крейзинга. Во-вторых, МЭА взаимодействует с ионами Cu^{2+} с образованием комплексной соли $[\text{Cu}(\text{МЭА})_4](\text{CH}_3\text{COO})_2$ по аналогии с аммиачным комплексом. Не исключается возможность образования хелатных комплексов Cu^{2+} с МЭА, поэтому возможно протекание следующей реакции:

Отметим, что реакция термического разложения комплексной соли в макрообъеме приводит к образованию порошка красноватого цвета.

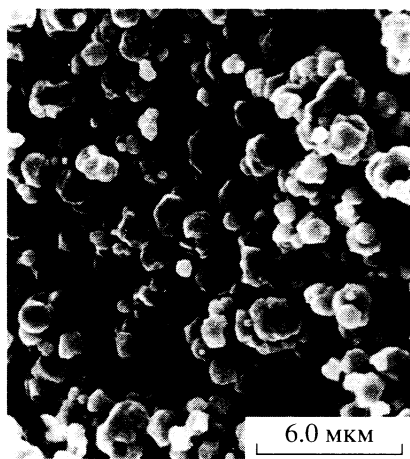


Рис. 2. Микрофотография порошка, полученного по реакции термического разложения комплексной соли Cu^{2+} с МЭА в свободном состоянии.

Продукт реакции был охарактеризован методами РСА и сканирующей электронной микроскопией. Определение кристаллической решетки по найденным межплоскостным расстояниям на порошковой рентгенограмме позволяет утверждать, что данный образец обладает кубической гранцентрированной решеткой с параметром $a = 3.58 \pm 0.03 \text{ \AA}$. Сравнение с данными таблицы ($a = 3.615 \text{ \AA}$) указывает на то, что полученный порошок – металлическая медь. Этот порошок (рис. 2) характери-

зуется широким распределением агрегатов по размерам – от 0.6 до 3.0 мкм.

Вопросы, связанные с образованием новой фазы, являются сложными и неоднозначными. Известно, что проведение химической реакции в присутствии полимеров может идти несколько иначе [6, 7] по сравнению с соответствующей реакцией в объеме. Для уточнения механизма окислительно-восстановительной реакции в порах ПЭ-матрицы при термическом разложении комплексной соли Cu^{2+} с МЭА полученные окрашенные пленки композиционных материалов анализировали методом ИК-спектроскопии. На рис. 3 представлены спектры исходной пористой матрицы ПЭ-200 и спектры солосодержащего, МЭА-содержащего и медьсодержащего композитов на ее основе. Видно, что по сравнению с чистыми пористыми матрицами в спектрах композитов появляются новые полосы: $1080\text{--}1060 \text{ см}^{-1}$ (четкий пик средней интенсивности), $1730\text{--}1590 \text{ см}^{-1}$ (раздвоенный пик высокой интенсивности с плечом в области 1730 см^{-1}) и $\sim 3340 \text{ см}^{-1}$ (очень широкий пик высокой интенсивности). Интерпретировать полученные спектры достаточно сложно, поскольку полосы колебаний всех характеристических групп, имеющихся в системе, располагаются в одинаковых областях частот. Однако, сравнивая спектры полимера, содержащего только МЭА, и медьсодержащего композита, нельзя не отметить значительное увеличение интенсивности всех характеристических полос.

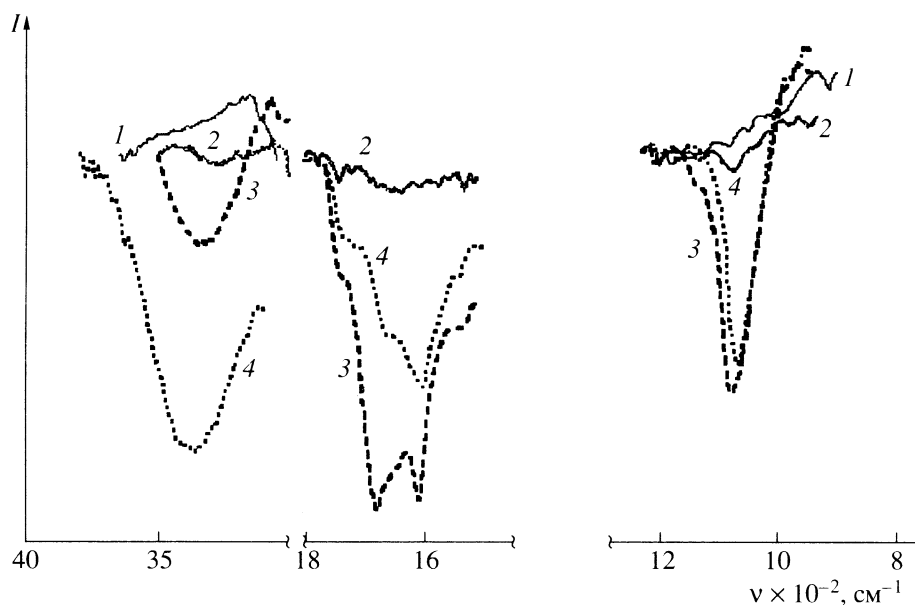
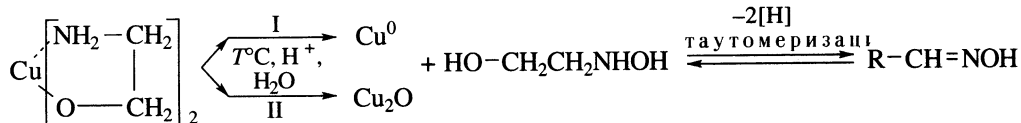


Рис. 3. ИК-спектры пропускания пленок исходного ПЭ (1), пористого КМ-200 (МЭА) (2) и композитов на его основе КМ-200 (соль) (3) и КМ-200 (Cu) (4).

Известно [8], что алкиламины в присутствии кислорода воздуха очень медленно окисляются до R-NHOH и переходят в оксимные соединения. Однако для интенсификации этого процесса требуется присутствие окислителей. Можно думать, что введение в МЭА ионов Cu^{2+} и термическая обработка способствуют ускорению окислительного процесса, при этом ионы Cu^{2+} выступают

в качестве окислителя и могут восстанавливаться до металлической меди или Cu_2O . Учитывая, что реакцию проводят в закрытых порках, которые можно рассматривать как "микро-реакторы", в достаточно жестких условиях и без массообмена с окружающей средой, протекающие реакции можно представить в следующем виде:



Процессы, происходящие во время термического разложения соли в полимерной матрице, не ограничиваются рамками представленной схемы, однако основным продуктом является оксим, что подтверждается результатами ИК-спектроскопии. Так, появившиеся в спектрах композитов полосы $\sim 3340 \text{ см}^{-1}$ – валентные колебания групп OH и $\text{C}=\text{NH}$, в области $1730\text{--}1590 \text{ см}^{-1}$ – валентные группы $\text{C}=\text{N}$, в области $1080\text{--}1060 \text{ см}^{-1}$ – валентные колебания групп $\text{C}-\text{N}$ и $\text{N}-\text{O}$ можно интерпретировать как колебания оксимной группировки. Окисление МЭА при продолжительном термическом воздействии возможно и по гидроксильной группе, о чем свидетельствует накопление карбонильных групп в случае больших времен реакции. До конца механизм окислительно-восстановительного процесса не ясен, но можно предположить, что он имеет радикальный характер.

В работе методом ИК-спектроскопии также были определены оптимальные условия получения медьсодержащих композитов на основе пористого ПЭ. Так, при переходе от температуры термообработки 90 к 120°C пик в области $1730\text{--}1590 \text{ см}^{-1}$ становится более асимметричным (усиление полосы оксимной группы на фоне аминной), и плечо в области 1730 см^{-1} выражено четче, что указывает на более полное протекание окислительно-восстановительного процесса. Следует отметить, что пленки композитов, полученные при 90 и 100°C , остаются по цвету зеленоватыми. С ростом температуры скорость реакции восстановления ионов Cu^{2+} увеличивается, поэтому для более полного протекания этого процесса нужно использовать как можно более высокие температуры отжига (не меньше 110°C). Температура реакции лимитирована температурой плавления полимерной матрицы (для ПЭВП температура плавления составляет 130°C). Время отжига также влияет на реакцию восстановления меди. При увеличении

продолжительности отжига от 30 мин до 3 ч плечо при 1740 см^{-1} трансформируется в пик, что указывает на рост концентрации продуктов реакции со временем. Об этом же свидетельствует и увеличение интенсивности окраски получаемых композитов от бледно-коричневой до насыщенной коричневой. Таким образом, наилучший режим термической обработки соледержащих полимерных образцов – температура $120\text{--}125^\circ\text{C}$, продолжительность реакции 3 ч.

Реакция термического разложения комплексной Cu^{2+} с МЭА в пористой полимерной матрице также будет идти с образованием нульвалентной меди и, возможно, некоторого количества Cu_2O . К сожалению, небольшое количество наполнителя в пористой полимерной матрице (≤ 10 мас. %) не позволяет с помощью рентгенофазового анализа идентифицировать фазовый состав наполнителя в композитах. Использование МЭА в качестве ААС и восстановителя открывает новые возможности получения медьсодержащих полимерных композитов.

Свойства полученных медьсодержащих композитов на основе пористого ПЭВП

Структурные особенности. Структурные исследования полученных композитов были проведены методом электронной сканирующей микроскопии. На рис. 4 представлены микрофотографии композитов на основе пористого ПЭВП. Видно, что композиты являются смесями с высоким уровнем взаимной дисперсности полимера и меди, причем частицы наполнителя распределены в матрице дискретно и имеют сферическую форму с размерами $60\text{--}320 \text{ нм}$. Размер агрегатов не зависит от величины эффективной пористости исходных матриц. Однако пористость несколько влияет на распределение частиц по размерам: так, композиты,

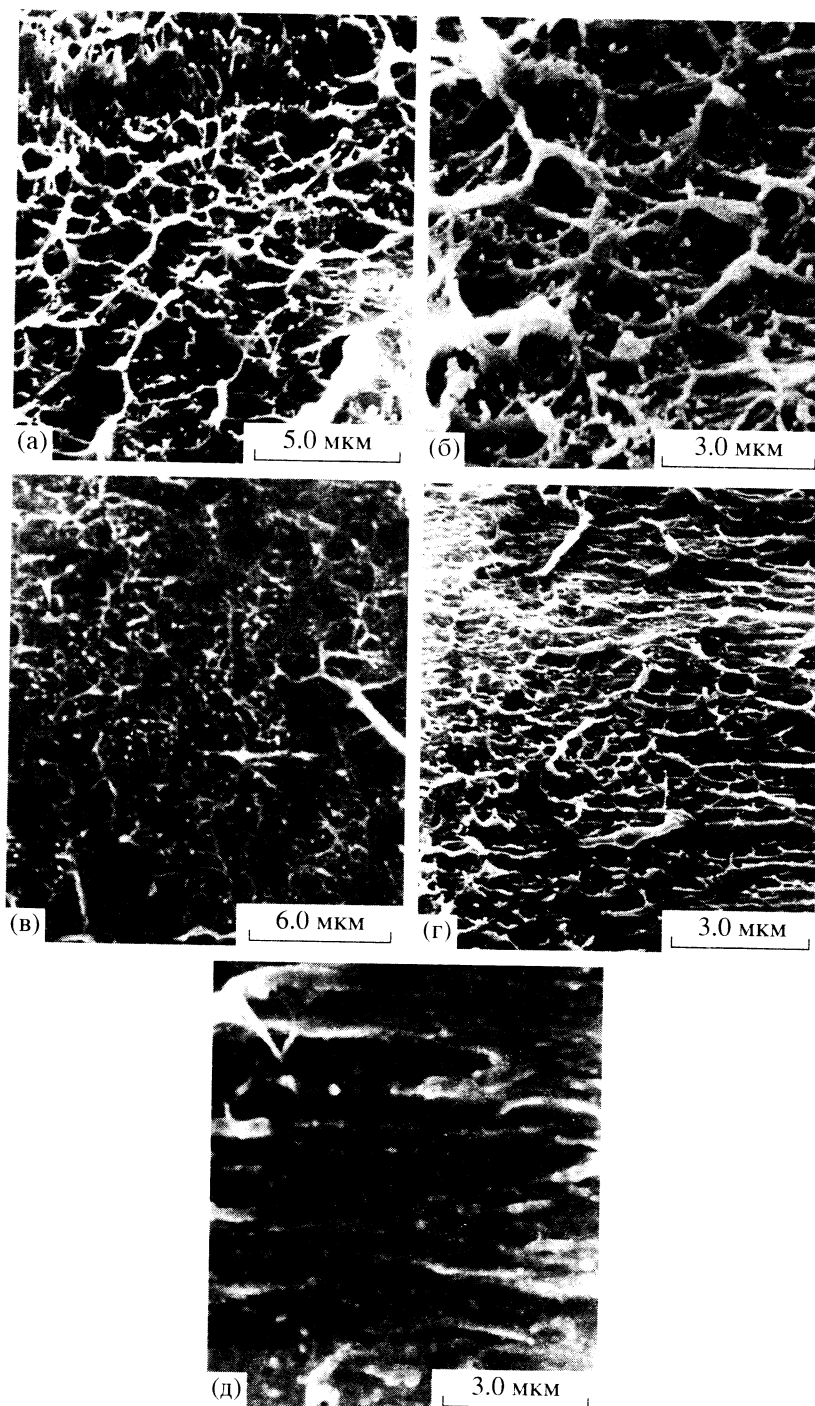


Рис. 4. Микрофотографии композитов КМ-50 (Cu) (а), КМ-100 (Cu) (б), КМ-200 (Cu) (в), КМ-300 (Cu) (г) и КМ-400 (Cu) (д) на основе пористого ПЭ различных степеней деформирования.

полученные на основе ПЭ-200 (рис. 4в), характеризуются более узким распределением по размерам наполнителя 80–200 нм по сравнению с композитами на основе ПЭ-100 (60–320 нм) (рис. 4б). Частицы наполнителя располагаются на стенках микропустот и фибриллах, что, возможно, указывает на гетерогенный механизм процесса зародышеобразо-

вания частиц меди при восстановлении в замкнутом объеме.

По представленным микрофотографиям на примере медьсодержащих композитов с максимальной степенью заполнения можно проследить эволюцию пористой структуры в процессе крейзинга, которая детально описана в работе [1].

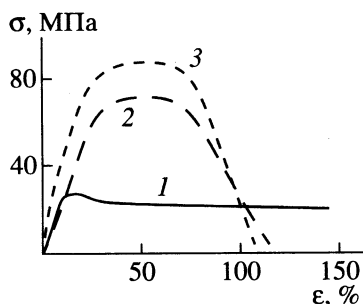


Рис. 5. Динамометрические кривые блочного ПЭ (1) и пористого ПЭ-200 (2) и композита КМ-200 (Cu) (3) (испытания параллельно предварительной оси деформирования).

Так, с увеличением степени деформации происходит постепенный рост количества пор в полимерной пленке. На больших степенях деформации наблюдается коллапс фибрилл, соединяющих стенки пор, приводящий к увеличению диаметра фибрилл и пор. Из рис. 4 отчетливо видно, как изменяется морфология композитов с ростом величины деформации ПЭВП. Интересные результаты были получены для композитов на основе матриц ПЭ-400 (рис. 4д): частицы наполнителя располагаются между фибриллами, образуя слои размером 150–250 нм. Любопытным представляется тот факт, что при такой малой объемной доле металла (менее 2 об. %), наблюдается слоевая структу-

Таблица 2. Основные механические характеристики композиционных материалов, полученных на основе пористого ПЭ-200 при одноосном растяжении на воздухе

Образец	$T_{\text{отж.}}$, °С	Время отжига, ч	σ_{max} , МПа	E , МПа
ПЭ	–	–	24.5/27.9	490/410
ПЭ-200	120	3.0	70.8/15.0	460/290
КМ-200(Cu)	100	3.0	57.7/14.4	390/370
КМ-200(Cu)	120	3.0	78.9/22.1	725/430
КМ-200(Cu)	120	0.5	62.7/18.6	440/270
КМ-200(Cu)	120	1.5	59.0/13.8	560/210
КМ-200(Cu)	120	3.0	78.9/22.1	725/430

Примечание. В числителе – деформация параллельно оси предварительной вытяжки, в знаменателе – перпендикулярно оси предварительной вытяжки.

ра наполнителя. Видимо, частицы металла покрывают тонким слоем фибриллы.

Таким образом, меняя морфологию пористых полимерных матриц, можно получить материалы самой различной структуры: от композита с равномерным распределением хаотично разбросанных частиц металла по всему объему полимера до их выстраивания в регулярные слои, которые разделены полимерными прослойками.

Механические свойства композитов. Одним из привлекательных моментов в рассмотренном методе получения композиционных материалов является сохранение для них хороших механических характеристик, близких к характеристикам исходных полимеров. На рис. 5 показаны динамометрические кривые для пленок исходного ПЭВП, пористого ПЭ-200 и композита на его основе КМ-200 (Cu). Динамометрическая кривая для исходного ПЭВП характеризуется наличием предела вынужденной эластичности, что характерно для большинства полимеров. Пористый ПЭ-200 и композит на его основе выдерживают большие нагрузки и после достижения в них максимального напряжения быстро разрушаются, причем для композита величина этого напряжения выше. Такое поведение ПЭ-200 и КМ-200 (Cu), по-видимому, связано с наличием уже сформированного ориентационного порядка в полимерной матрице.

В табл. 2 представлены значения модулей упругости и максимального напряжения, полученные из динамометрических кривых при постоянной скорости деформации 20 мм/мин, для образцов на основе ПЭВП. Деформацию осуществляли в двух направлениях – параллельном и перпендикулярном относительно направления предварительной вытяжки.

На основе анализа данных ИК-спектроскопии были предложены оптимальные условия (температура и время термического воздействия) для получения медьсодержащих композитов на основе ПЭВП. Данные по механическим свойствам (табл. 2) также подтверждают, что выбранные нами условия получения действительно являются оптимальными. Композиты, полученные при температуре ниже 110°C, обладают пониженными прочностными характеристиками по сравнению с данными исходного пористого ПЭ-200. Это связано с тем, что при указанных температурах окислительно-восстановительный процесс идет крайне медленно. В результате в порах остается значительное количество непрореагировавшего МЭА, который проявляет свойства ААС при деформации полимера на воздухе, на что указывает значительное снижение величины напряжения предела вынужденной эластичности. Аналогичный эффект

наблюдается, когда время проведения реакции при 120°C менее 2 ч.

Обращает внимание тот факт, что прочностные характеристики композитов превосходят характеристики исходных пористых матриц. Так, модуль упругости возрастает более чем в 2 раза при незначительном содержании жесткого наполнителя (1–2 об. %). Объяснение такому росту модуля можно дать, учитывая морфологию полученных медьсодержащих образцов (рис. 4). Частицы твердого наполнителя располагаются на стенках крейзов, поэтому увеличивается эффект действия наполнителя, и даже при малом его содержании наблюдается эффект армирования полимерных фибрилл. Интересно отметить также возникновение анизотропии механических свойств для композитов (величины модулей упругости в параллельном и перпендикулярном направлениях относительно первоначальной вытяжки различаются более чем в 1.5 раза), обусловленное анизотропией механических свойств исходных пористых пленок.

Из полученных динамометрических кривых были найдены величины модулей упругости для пористых матриц ПЭВП различной степени деформации и медьсодержащих композитов на их основе. На рис. 6 представлены зависимости модулей упругости от исходной величины деформации для этих образцов. Зависимость $E(\epsilon)$ для чистых пористых матриц имеет немонотонный характер. Для образцов от ПЭ-50 до ПЭ-200 величина модуля остается практически постоянной, однако, переходя к ПЭ-300, величина модуля упругости резко возрастает.

Величина модуля упругости зависит от самых разных процессов, происходящих в полимерной матрице при крейзинге и последующей термической обработке пленок при достаточно высокой температуре: это и создание пористой структуры, и ориентация полимерных цепей, и усадки, и многие другие процессы. Следовательно, немонотонный характер изменения E можно объяснить эволюцией структурных перестроек в ПЭ-300 и ПЭ-400. Коллапс фибриллярной структуры, приводящий к увеличению диаметра фибрилл, начинается с деформации ~300%. Прочность же матрицы определяется прочностью ориентированных фибрилл, соединяющих стенки пор.

Для композитов величина модуля линейно растет с увеличением степени деформации ПЭВП (рис. 6). Необходимо отметить, что введение жесткого наполнителя всегда приводит к увеличению модуля упругости [9]. Из данных табл. 1 видно, что с ростом степени деформирования увеличивается содержание меди в полимерных матрицах.

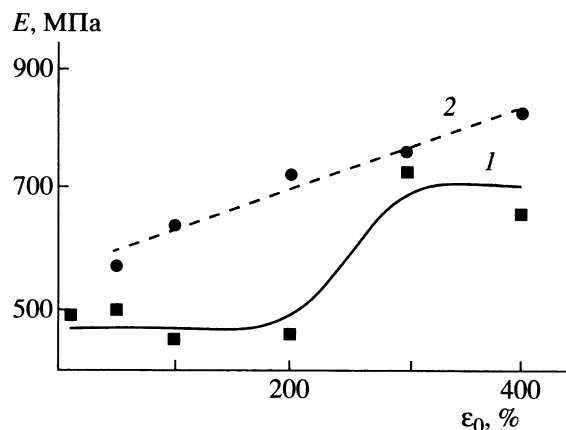


Рис. 6. Зависимости модулей упругости от исходной величины деформации пористых пленок ПЭ (1) и композитов на их основе (2).

Поэтому линейный характер полученной зависимости $E(\epsilon)$ для композитов отражает вклад жесткого наполнителя в модуль упругости композита. Кроме того, введение тонкодисперсного наполнителя, который адсорбируется на стенках микропустот, сводит роль усадки к минимуму [9].

Таким образом, в работе показано, что использование МЭА в качестве ААС и восстанавливающего агента открывает новые возможности получения медьсодержащих полимерных композитов на основе пористого ПЭВП, когда введение даже малого количества (1–2 об. %) наполнителя значительно улучшает прочностные характеристики исходных полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bakeev N.F., Volynskii A.L. Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.
2. Стаханова С.В., Никонорова Н.И., Вольинский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 312.
3. Стаханова С.В., Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Ребров А.В., Озерин А.Н., Вольинский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 318.
4. Стаханова С.В., Никонорова Н.И., Занегин В.Д., Луковкин Г.М., Вольинский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 133.

5. Никонорова Н.И., Семенова Е.В., Стаханова С.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Тез. докл. II Междунар. конф. "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии". СПб., 1998. С. 257.
6. Никонорова Н.И., Семенова Е.В., Занегин В.Д., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 8. С. 123.
7. Литманович О.Е., Богданов А.Г., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 11. С. 1875.
8. Неницеску К.Д. Органическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. Т. 1. С. 540.
9. Стаханова С.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1996.

Thermochemical Reduction of Copper in a Porous Polyethylene Matrix

N. I. Nikonorova, E. S. Trofimchuk, E. V. Semenova, A. L. Volynskii, and N. F. Bakeev

*Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia*

Abstract—A new approach to the preparation of copper-containing polymers based on porous HDPE prepared via the mechanism of solvent crazing is advanced. This approach involves application of ethanolamine which simultaneously serves as an adsorptionally active medium, a complexing agent, and a reducing agent. The thermochemical decomposition of organometallic compounds allows one to prepare the composite materials which are characterized by a high level (up to nanometric) of mutual dispersion of the components and high mechanical characteristics.