

УДК УДК 541.64:539.3

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ В НАНОПОРИСТЫХ МАТРИЦАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

© 2019 г. О. В. Аржакова^{a,*}, А. А. Долгова^a, Е. Г. Рухля^a,
А. А. Зезин^{a,b}, Е. А. Зезина^a, А. Л. Волынский^a

^a Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Ленинские горы 1/3, Москва, 119991 Россия
*e-mail: arzhakova8888@gmail.com

^b Институт синтетических полимерных материалов имени Н. С. Ениколопова
Российской академии наук, Москва, Россия

Поступило в Редакцию 8 мая 2018 г.
После доработки 8 мая 2018 г.
Принято к печати 15 мая 2018 г.

Изучено влияние предварительного отжига пленок полукристаллического полиэтилена высокой плотности на параметры нанопористой структуры, образующейся при деформировании полимера в физически активных жидких средах по механизму межкристаллитного крейзинга. Определены оптимальные условия получения стабильных открытопористых полимерных материалов с высоким уровнем пористости (50%) и размером пор до 10 нм. Впервые методом радиационно-химического восстановления проведено *in situ* восстановление ионов меди до нуль-валентного состояния непосредственно в порах нанопористой полимерной матрицы полиэтилена высокой плотности. Показано, что в результате проведенной реакции в полимере формируются частицы меди нанометрового размера, что обеспечивает возможность получения металл-полимерных нанокомпозитов с ценными функциональными свойствами.

Ключевые слова: крейзинг, полиэтилен высокой плотности, открытопористая структура, нанокомпозит, наночастицы меди

DOI: 10.1134/S0044460X19010207

В последние годы важным направлением науки о материалах является разработка методов одностадийного получения нанокомпозитных материалов на основе промышленных полимеров, включающих наночастицы металлов. Такие материалы могут проявлять уникальные свойства (например, антибактериальные, каталитические, оптохимические, электрофизические и пр.). Хорошо известно, что металл-полимерные гибридные материалы, содержащие наночастицы меди, предотвращают появление и размножение водорослей, проявляют эффективные антибактериальные и фунгицидные свойства, в связи с чем они являются перспективными для использования, в различных областях, например, в сельском хозяйстве для хранения продукции [1, 2]. Традиционные методы получения металл-полимерных гибридных материалов включают измельчение металлов до наноразмеров с последующим введением полученных наночастиц в расплав или раствор полимера. К

недостаткам этих методов следует отнести их многостадийный характер и высокую стоимость, а также сложности, связанные с необходимостью однородного распределения наночастиц в объеме полимера и предотвращения их агрегации. Новым методом получения металл-полимерных нанокомпозиционных материалов является проведение *in situ* радиационно-химического восстановления ионов металлов непосредственно в нанопористой структуре полимерной матрицы. Проведение радиационно-химического восстановления ионов металлов до нуль-валентного состояния в присутствии нанопористых полимерных матриц предотвращает протекание коагуляционных процессов и формирование крупных агрегатов частиц металлов микронного размера, обеспечивает стабилизацию наночастиц металлов, а также позволяет контролировать размер синтезируемых наночастиц. Кроме того, данный метод отличается высокой экологичностью и не требует

использования токсичных и дорогостоящих химических реагентов. Универсальным методом формирования нанопористой структуры в твердых полимерах и создания нанопористых полимерных матриц является крейзинг – особый вид пластической деформации полимеров, который реализуется при деформировании полимеров в физически активных жидких средах и сопровождается формированием в полимере высокой пористости (до 60%) с размерами пор в нанометровом диапазоне (до 10 нм) [3].

Целью данной работы является получение пористых матриц на основе полукристаллического полиэтилена высокой плотности методом крейзинга и их использование в качестве нанореакторов для последующего синтеза наночастиц меди при проведении *in situ* радиационно-химического восстановления. Важность получения нанокомпозиционных полимерных материалов с наночастицами меди, в первую очередь, связана с широким спектром антибактериальной активности наночастиц меди в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий при невысоких показателях токсичности [1]. Антибактериальное и фунгицидное действие наночастиц меди обусловлено тем, что ионы меди(II), высвобождающиеся при медленном окислении наночастиц меди(0), создают неблагоприятные условия для роста бактериальных и грибковых колоний, а также подавляют рост водорослей. Кроме того, большой интерес вызывает применение наночастиц меди в ранозаживлении как в медицине, так и ветеринарии. При этом наночастицы меди не только оказывают антибактериальное действие, но и стимулируют процессы регенерации, а также препятствуют вторичному инфицированию раны, что особенно актуально с учетом проблемы профилактики хирургических инфекций, в том числе в стационарах [4]. Кроме того, данные материалы могут быть использованы как каталитические системы для проведения электрокатализа, фотокатализа, а также газофазного катализа [5].

Для получения нанопористых полимерных матриц методом крейзинга использовали пленки полукристаллического полиэтилена высокой плотности с упорядоченной ламелярной структурой, полученные методом рукавной экструзии расплава с подачей рукава наверх. Известно, что при деформировании пленок полукристаллического полиэтилена высокой плотности в жидких

средах по механизму межкристаллитного крейзинга в полимере реализуется высокодисперсная нанопористая структура, при этом объемная пористость достигает около 50% [6, 7]. В данной работе для повышения эффективности крейзинга и достижения высокого уровня пористости предложена методика предварительной структурной модификации полимера за счет предварительного отжига при температуре, не превышающей температуру плавления полимера (128°C). Температуру отжига выбирали по данным термомеханических испытаний при изотермическом нагреве образцов полиэтилена высокой плотности и определению напряжения в зависимости от температуры. Отжиг пленок полиэтилена высокой плотности проводили при 120°C в течение 30 мин. Для сравнения структуры исходного полиэтилена высокой плотности (образец 1) и образца, отожженного при 120°C (образец 2), использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Установлено, что для обоих образцов эндотермический пик плавления наблюдается при одинаковой температуре (128°C) и не происходит изменения общей степени кристалличности полимера (около 59%), определенной по площади пика плавления с учетом теплоты плавления идеального кристалла полиэтилена. Однако по сравнению с исходным образцом на ДСК термограмме образца 2 наблюдается изменение формы пика плавления, а также происходит значительное сужение температурного интервала плавления ΔT от 45 до 35°C. Этот результат свидетельствует о совершенствовании кристаллической структуры полимера в процессе отжига за счет процессов плавления дефектных кристаллов и последующей рекристаллизации и формирования более крупных кристаллитов (ламелей).

Выбор эффективной физически активной жидкой среды для проведения крейзинга полиэтилена высокой плотности проведен в соответствии с оценкой параметра растворимости Гильдебранда (Γ), который представляет собой отношение энергии испарения к молекулярному объему жидкости. В случае полиэтилена высокой плотности, в соответствии с характерным для него значением Γ , параметр растворимости физически активных жидких сред должен находиться в интервале $7.3 < \Gamma < 12.7$ [3]. Отметим, что важной особенностью полукристаллических полимеров является их способность к ограниченному набуханию в некоторых органических растворителях,

при этом проникновение низкомолекулярной органической жидкости осуществляется путем диффузии в аморфные области полукристаллического полимера, а кристаллическая ламелярная структура полимера является непроницаемой для физически активных жидких сред. Таким образом, происходит дополнительная пластификация и размягчение аморфных областей полимера, что обеспечивает эффективную вытяжку по механизму крейзинга в присутствии пластифицирующих сред вплоть до высоких степеней удлинения за счет раздвижения кристаллических ламелей и протекания процессов кавитации и фибрилляции в межкристаллитных аморфных областях.

При изучении влияния природы физически активных жидких сред на деформирование полиэтилена высокой плотности по механизму крейзинга установлено, что равновесная степень набухания полимера увеличивается при переходе от спиртов к углеводородам, в полном соответствии со значениями параметра растворимости Гильдебранда (МПа)^{1/2}: 15.7–17.0 (полиэтилен высокой плотности), 13.5 (*n*-декан), 15 (*n*-гептан), 23.3 (бутанол) и 26 (этанол) – чем ближе показатели данного параметра для полимера и растворителя, тем выше степень набухания полимера и тем сильнее пластифицирующая способность жидкости по отношению к данному полимеру. Действительно, равновесное набухание полиэтилена высокой плотности в спиртах не превышает 1–3 об%, существенно возрастая в углеводородах (составляя, например, около 10 об% в *n*-декане). На основании полученных данных в качестве физически активных жидких сред для создания пористой структуры в полиэтилене высокой плотности и получения на его основе металл-полимерных нанокмпозиционных материалов был выбран *n*-декан.

Степень кристалличности исходных пленок полиэтилена высокой плотности, определенная методом ДСК, как было указано выше, составляет 59%. Следовательно, доля аморфной фазы в исходном образце равна 41%. Набухание можно рассматривать как одностороннее смещение, т. е. только как проникновение растворителя в полимер. В случае частично кристаллического полимера молекулы растворителя, диффундируя в полимер, локализуются только в аморфных межламелярных областях; по мере увеличения объема растворителя в полимере размер этих областей увеличивается за счет раздвигания макромолекул [8]. С учетом

локализации *n*-декана только в аморфной фазе полимера рассчитанная степень набухания аморфных областей полиэтилена высокой плотности составила около 31 об%. Другими словами, более четверти объема аморфной фазы набухшего образца занимает низкомолекулярная жидкость (*n*-декан), что приводит к значительному понижению температуры стеклования аморфной фазы, свободного объема и подвижности цепей.

Характер развития процесса крейзинга образца 2 при его деформировании в *n*-декане оценивали по изменению геометрических размеров образцов за счет формирования макроскопической пористости. Установлено, что максимальное значение объемной пористости (50%) достигается при степени вытяжки 200%. При деформировании полиэтилена высокой плотности в *n*-декане происходит формирование пористой структуры по всему объему образца за счет протекания индуцированных напряжением процессов кавитации и фибрилляции полимера в аморфной фазе. Параметры пористой структуры образца 2 определяли, измеряя проницаемость полимера для жидкостей под действием градиента давления [9]. Показано, что по сравнению с исходными образцами структурная модификация полиэтилена высокой плотности в результате предварительного отжига приводит к значительному увеличению потока жидкости (*n*-декана) через деформированные до фиксированной степени вытяжки (200%) образца – с 18 л/(м²·ч) для образца 1 до 33 л/(м²·ч) для образца 2. Рассчитанный по модели гидродинамического течения жидкости Хагена–Пуазейля эффективный диаметр пор увеличивается с 7.2 до 8.9 нм для образцов 1 и 2 соответственно, а эффективный диаметр фибрилл, рассчитанный по гидродинамической модели течения жидкости Д'Арси, возрастает с 10 до 12 нм. Таким образом, изменение исходной морфологии полимера за счет предварительного отжига позволяет варьировать параметры пористой структуры, образующейся при деформировании экструдированных пленок полиэтилена высокой плотности в *n*-декане по механизму межкристаллитного крейзинга. Показано, что максимально полное удаление жидкой среды из объема полимера и последующий отжиг (при 110°C в течение 30 мин) позволяет получить стабильные полимерные материалы на основе пленок полукристаллического полиэтилена высокой плотности при сохранении высокого уровня открытой пористости и параметров пористой структуры.

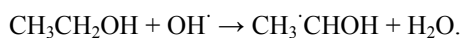
Таким образом, были определены оптимальные условия получения стабильных открытопористых материалов с высоким уровнем пористости и размерами пор до 10 нм на основе полукристаллического полиэтилена высокой плотности, деформированного в физически активных жидких средах по механизму крейзинга.

Для получения металл-полимерных нанокомпозиционных материалов на основе полиэтилена высокой плотности использовали новый экологически чистый метод – *in situ* радиационно-химическое восстановление ионов меди непосредственно в полимерной матрице. Вначале пленки образца 2 со стабильной открытопористой структурой пропитывали 3%-ным раствором бромид меди(II) в изопропанол в течение 30 мин, при этом растворенный бромид меди вместе с растворителем активно проникает в поры полимера. При степени вытяжки 200% содержание соли меди в пропитанном полимере составляет около 3 мас%.

Восстановление ионов меди до нуль-валентного состояния проводили путем облучения пленок полиэтилена высокой плотности, содержащих соль меди, в присутствии водно-спиртовой среды на рентгеновской установке с эффективной энергией квантов 16–25 кэВ. В облучаемой гетерогенной системе продукты, участвующие в процессах восстановления ионов металлов и формировании наночастиц, в основном образуются при радиолизе воды [10]. Генерация активных частиц при радиолизе воды в общем виде может быть представлена следующей схемой [11]:



Основные продукты радиолиза – гидратированные электроны и ОН-радикалы, которые образуются с наиболее высоким выходом. Гидратированные электроны обладают чрезвычайно высоким восстановительным потенциалом (–2.9 В) [12]. В данном случае ОН-радикалы выступают в качестве окислителей. Для подавления окислительных процессов и создания благоприятных условий для восстановления ионов металлов в воду добавляют спирты [11], которые являются эффективными акцепторами радикалов $\text{OH}^\cdot$:



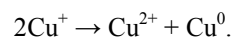
Использование спиртов при радиолизе находит широкое применение, поскольку углеводородные

радикалы молекул спирта также выступают в качестве восстановителей [11]. В случае использования этилового спирта окисление радикала $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^\cdot$ приводит к образованию слабого восстановителя – ацетальдегида, что дополнительно увеличивает эффективность восстановления ионов металлов и формирования наночастиц. Продукты радиолиза образуются как в растворе, так и в полимерной пленке. Процессы межфазного обмена продуктов радиолиза между пленкой полимера и внешней водно-спиртовой средой увеличивают эффективность образования металлических наноструктур в полимерных матрицах [13]. По сравнению с традиционными методами восстановления металлов в пористой полимерной матрице при использовании в качестве химических восстановителей токсичных реагентов, например, боргидрида натрия или гидразина, преимущества радиолитического метода восстановления ионов металлов до металла(0), в первую очередь, связаны с его экологической чистотой и использованием минимальных количеств безопасных химических реагентов (вода и спирт), а также с отсутствием в системе загрязняющих побочных продуктов реакции.

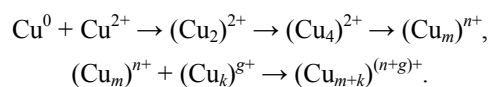
Радиационно-химическое восстановление ионов металлов происходит в последовательных реакциях одноэлектронного переноса:



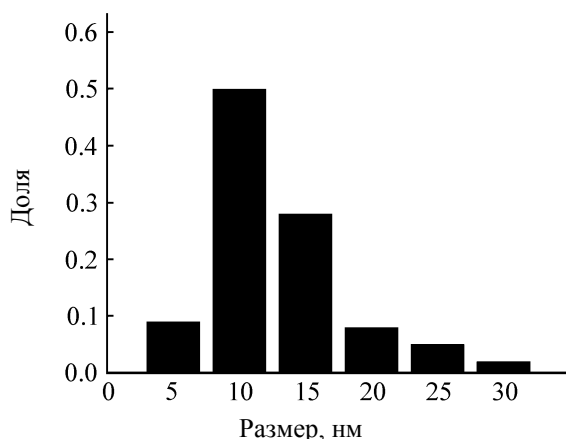
Альтернативно данный процесс может включать диспропорционирование ионов Cu(I) [12]:



Нестабильные заряженные кластеры, которые образуются на начальном этапе восстановления ионов до металла, являются источником генерируемых наночастиц. Зародышеобразование включает стадии образования нейтральных атомов металла из изолированных ионов меди и последующей агрегации атомов и ионов меди в кластеры. Рост и коагуляция кластеров приводят к формированию наночастиц:



Для атомов и кластеров, включающих несколько атомов, потенциалы восстановления гораздо более отрицательные, чем для соответствующих коллоидных частиц металлов. С ростом размеров кластеров потенциал восстановления уменьшается [14].



Гистограмма распределения по размерам частиц меди, полученных радиационно-химическим восстановлением ионов меди в матрице образца 2.

Очевидно, что все радикальные восстановители (гидратированный электрон с восстановительным потенциалом -2.9 В и CH_3CHOH с восстановительным потенциалом -1.5 В [12]) и ацетальдегид (стабильный продукт радиолита) могут реагировать с ионами Cu^{2+} с образованием ионов Cu^+ . Потенциал, необходимый для восстановления Cu^+ в изолированный нейтральный атом меди Cu , чрезвычайно высок (-2.7 В по оценкам [12]). Таким образом, критическим шагом в генерации наночастиц является образование $\text{Cu}(0)$ -атомов. Это происходит только по реакции с таким сильным восстановителем, как гидратированный электрон [11]. Дальнейшие процессы формирования кластеров Cu_m^{n+} и, наконец, наночастиц не требуют столь мощных восстановителей. Обе активные частицы и ацетальдегид могут выступать в качестве восстановителя и обеспечивать рост наночастиц. После облучения исходные бесцветные пленки полиэтилена высокой плотности с введенной в них солью бромид меди(II) приобретают характерный желто-коричневый цвет, что свидетельствует об образовании металлической меди. Важно отметить, что метод *in situ* радиационно-химического восстановления ионов металлов в полимерной матрице позволяет проводить локальное восстановление ионов металлов при движении облучающим пучком по полимеру вдоль определенной траектории и таким образом формировать узор проводящего металла.

На микродифрактограмме образца, облученного в течение 30 мин, наблюдаются рентгеновские рефлексы, отвечающие межплоскостным расстояниям 2.08, 1.81, 1.28 и 1.09 Å, что соответствует кристаллической решетке меди.

Методом просвечивающей микроскопии установлено, что радиационно-химическое восстановление ионов меди приводит к формированию в полимерной матрице наночастиц меди несколько асимметричной формы со средним размером 8–13 нм. На рисунке представлена гистограмма распределения по размерам полученных наночастиц меди.

Таким образом, показано, что экологически чистый метод радиационно-химического восстановления ионов меди непосредственно в полимерной матрице полиэтилена высокой плотности является эффективным инструментом для получения нового типа металл-полимерных нанокомпозиционных систем с наночастицами металлов и открывает принципиальную возможность синтеза гибридных наноматериалов на основе широкого круга полимеров и различного типа металлов. Такого рода материалы с высоким содержанием наночастиц меди с размерами до 13 нм могут быть эффективно использованы в качестве антибактериальных материалов (по отношению к *E. coli*, *St. aureus*, *Staphylococcus aureus*, *Clostridium difficile* и пр.), фунгицидных (по отношению к *Candida utilis*, *Penicillium chrysogenum*, *Aspergillus niger*), и противовирусных материалов (аденовирус, Influenza A).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на пленках промышленного полукристаллического полиэтилена высокой плотности марки Stanyl (DSM) толщиной 25 мкм. Предварительный отжиг пленок полиэтилена высокой плотности проводили при 120°C в течение 30 мин. Исследование методом ДСК проводили на термоанализаторе TA 4000 (Mettler); скорость нагрева составляла 10 град/мин.

Начальные размеры пленок составляли 50 мм × 30 мм. Растяжение пленок осуществляли в ручном зажиме со скоростью 5 мм/мин при комнатной температуре до фиксированной конечной длины образца. В качестве физически активной жидкой среды использовали *n*-декан. Степень набухания α_m образцов полиэтилена высокой плотности определяли весовым методом и вычисляли по формуле (1).

$$\alpha_m = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100, \quad (1)$$

где m – масса набухшего образца полимера, m_0 – масса исходного образца.

Объемную степень набухания α_v вычисляли по формуле (2).

$$\alpha_v = \frac{\Delta V}{V_0 + \Delta V} = \frac{\Delta m / \rho_{\text{ж}}}{m_0 / \rho_{\text{п}} + \Delta m / \rho_{\text{ж}}}, \quad (2)$$

где V_0 – исходный объем, m_0 – исходная масса, ΔV – приращение объема, Δm – приращение массы, $\rho_{\text{п}}$ – плотность полимера, $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости.

Степень набухания пересчитывали с учетом набухания только аморфной части ($\alpha_v^{\text{ам}}$) по формуле (3).

$$\alpha_v^{\text{ам}} = \frac{\alpha_v / \rho_{\text{ж}}}{\alpha_v / \rho_{\text{ж}} + (1 - \alpha_v)(1 - \kappa) / \rho_{\text{п}}}, \quad (3)$$

где α_v – набухание образца (об%), κ – степень кристалличности полимера, $\rho_{\text{п}}$ – плотность полимера, $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости.

Взвешивание производили на лабораторных весах ER-182A (Германия) с точностью до 0.1 мг.

Пористость образцов определяли по изменению геометрических размеров образцов в процессе вытяжки и вычисляли по формуле (4).

$$W = \frac{\Delta V}{V_0 + \Delta V}, \quad (4)$$

где V_0 – исходный объем образца, ΔV – приращение объема в процессе вытяжки. Измерения проводили не менее чем для пяти образцов, усредняя результаты. Погрешность измерения составляла $\pm 3\%$.

Внутреннюю структуру деформированных в физически активных жидких средах пленок полиэтилена высокой плотности исследовали методом жидкостного проникновения под действием градиента давления. Деформированные образцы без удаления жидкой среды (*n*-декана) жестко фиксировали по периметру металлической рамкой и помещали в серийную мембранную ячейку ФМО-2, заполненную *n*-деканом. Рабочее давление в системе составляло 1 атм; давление на образец подавали через компрессор. Для измерения объема жидкости, прошедшей через пористый образец под действием градиента давления, к прибору присоединяли градуированную пипетку. Измерения проницаемости проводили не менее чем для пяти образцов, усредняя результаты. Погрешность измерения составляла $\pm 5\%$.

Для оценки размеров пор в образцах, деформированных по механизму крейзинга, исполь-

зовали приближение модели Хагена–Пуазейля. Согласно этой модели, пористая структура представляет собой систему сквозных тонких каналов, пронизывающих поперечное сечение образца, по которым течет жидкость. Поток жидкости Q в этом случае описывается формулой (5).

$$Q = \frac{\pi n r^4 S \Delta p}{8 \eta d} = \frac{W r^2 S \Delta p}{8 \eta d}, \quad (5)$$

где n – число пор на единицу поверхности, r – радиус пор, Δp – перепад давления, d – толщина деформированной пленки, η – вязкость жидкости, S – площадь мембраны, W – пористость.

Пористость W определяли по формуле (6).

$$W = \pi n r^2, \quad (6)$$

где n – число пор на единицу поверхности, r – радиус пор.

Диаметр пор рассчитывали по формуле (7).

$$D_{\text{п}} = 2 \sqrt{\frac{Q 8 \eta d}{W S \Delta p}}, \quad (7)$$

Диаметр фибрилл рассчитывали с использованием модели гидродинамического течения жидкости Д'Арси. В этой модели пористая структура деформированного полимера представляется как сетка хаотически переплетенных волокон. Константу гидродинамического сопротивления (K), из которой вычисляли диаметр фибрилл, находили по формуле (8).

$$K = \frac{D_{\text{ф}}}{32 \varphi} \ln \frac{1}{\varphi} - \frac{1 - \varphi^2}{1 + \varphi^2}, \quad (8)$$

где $D_{\text{ф}}$ – диаметр фибрилл, φ – объемная доля фибриллизованного материала ($\varphi = 1 - W$, где W – объемная пористость полимера).

Облучение образцов проводили в водно-спиртовой смеси с содержанием этанола 10% для деактивации образующихся ОН-радикалов [13]. Для предотвращения окисления растворенным в воде кислородом и создания инертной среды облучаемый раствор барботировали аргоном марки ОСЧ во время всего процесса облучения. Сушку облученных пленок также проводили в атмосфере аргона. Пленки полукристаллического полиэтилена высокой плотности облучали на рентгеновской установке с трубкой 5-БХВ-6W (50 кВ). Мощность дозы, определенная с помощью ферросульфатной дозиметрии с учетом эффективной энергии рентгеновского излучения, составляла 8 Гр/с. Для полимерных пленок, содержащих ионы Cu^{2+} ,

проводился пересчет дозы с учетом массовых коэффициентов поглощения рентгеновского излучения. Проникающая способность фотонов с энергией 20–30 кэВ достаточна для равномерной ионизации полимерных пленок толщиной 25 мкм. Для получения информации о размерах и структуре наночастиц меди, а также их пространственном распределении в полимерных пленках использовали просвечивающую электронную микроскопию в сочетании с микродифракцией. Микрофотографии и микродифрактограммы получены с помощью микроскопа Leo-912 AB OMEGA при ускоряющем потенциале 60–120 кВ (пространственное разрешение 0.34 нм). В качестве стандарта использовали микродифрактограмму золота.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-20180).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Banik S., Pérez-de-Luque A. // *Span. J. Agric. Res.* 2017. Vol. 15. N 2. P. e1005. doi 10.5424/sjar/2017152
2. Ponmurugan P., Manjugarunambika K., Elango V., Gnanamangai B.M. // *J. Exp. Nanosci.* 2016. Vol. 11. N 13. P. 1019. doi 10.1080/17458080.2016.1184766
3. Volynskii A.L., Bakeev N.F. *Solvent Crazing of Polymers*. Amsterdam, New-York: Elsevier, 1995. 423 p.
4. Cervantes C., Gutierrez-Corona F. // *FEMS Microbiol. Rev.* 1994. Vol. 14. N 2. P. 121.
5. Gawande M.B., Goswami A., Felpin F.-X., Asefa T., Huang X., Silva R., Zou X., Zboril R., Varma R.S. // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116. N 6. P. 3722. doi 10.1021/acs.chemrev.5b00482
6. Аржакова О.В., Долгова А.А., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // *Перспектив. матер.* 2011. Т. 8. № 1. С. 32; Arzhakova O.V., Dolgova A.A., Yarysheva L.M., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2011. Vol. 2. N 5. P. 493. doi 10.1134/S2075113311050078
7. Volynskii A.L., Bakeev N.F. *Surface Phenomena in the Structural and Mechanical Behaviour of Solid Polymers*. Boca Roton; London; New York: Taylor & Francis, 2016. 536 p.
8. Лапишин В.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1977.
9. Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Гальперина Н.Б., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В. // *Высокомогл. соедин. (Б)*. 1989. Т. 31. № 3. С. 211.
10. Zezin A.A., Feldman V.I., Shmakova N.A., Valueva S.P., Ivanchenko V.K., Nikanorova N.I. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. (B)*. 2007. Vol. 265. N 1. P. 334. doi 10.1016/j.nimb.2007.08.068
11. Ершов Б.Г. // *Рос. хим. ж.* 2001. Т. 14. № 3. С. 20.
12. Ершов Б.Г. // *Изв. АН Сер. хим.* 1994. Т. 43. № 1. С. 25; Ershov B.G. // *Russ. Chem. Bull.* 1994. Vol. 43. P. 16. doi 10.1007/BF00699128
13. Зезин А.А., Фельдман В.И., Абрамчук С.С., Иванченко В.К., Зезина В.А., Шмакова Н.А., Шведун В.И. // *Высокомогл. соедин. (С)*. 2011. Т. 53. № 7. С. 1231; Zezin A.A., Feldman V.I., Abramchuk S.S., Ivanchenko V.K., Zezina E.A., Shmakova N.A., Shvedunov V.I. // *Polym. Sci. (C)*. 2011. Vol. 53. P. 61. doi 10.1134/S1811238211060038
14. Murray R.W. // *Chem. Rev.* 2008. Vol. 108. N 7. P. 2688. doi 10.1021/cr068077e

Radiation-Chemical Reduction of Copper Ions in Nanoporous Matrices Based on High-Density Polyethylene

O. V. Arzhakova^{a,*}, A. A. Dolgova^a, E. G. Ruhlya^a, A. A. Zezin^{a,b},
E. A. Zezina^a, and A. L. Volynskii^a

^a *Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: arzhakova8888@gmail.com*

^b *N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

Received May 8, 2018

Revised May 8, 2018

Accepted May 15, 2018

The effect of preliminary annealing of high-density semi-crystalline polyethylene films on the parameters of a nanoporous structure formed during polymer deformation in physically active liquid media by the intergranular crazing mechanism was studied. Optimal conditions for obtaining stable open-cell polymeric materials with a high level of porosity (50%) and pore size up to 10 nm were selected. For the first time, the *in situ* reduction of copper ions to a null-valence state in the pores of the high density polyethylene nanoporous polymer matrix was carried out using the radiation-chemical reduction method. As a result of the reaction, nanometer-sized copper particles were formed in the polymer, which makes it possible to produce metal-polymer nanocomposites with valuable functional properties.

Keywords: crazing, high-density polyethylene, open-cell structure, nanocomposite, copper nanoparticles