

**ИМПРЕГНАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ ПАРАМАГНИТНЫМ ЗОНДОМ  
2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛ-4-ОКСО-ПИПЕРИДИН-1-ОКСИЛ  
(ТЕМПОН) В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO<sub>2</sub>**

**<sup>1</sup>Е. Н. Голубева\*, <sup>1</sup>О. И. Громов, <sup>1</sup>Н. А. Чумакова, <sup>1</sup>Е. Д. Фекличев,  
<sup>1</sup>М. Я. Мельников, <sup>1,2</sup>В. Н. Баграташвили**

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*ИПЛИТ РАН, Троицк (Москва), Россия*

\*legol@mail.ru

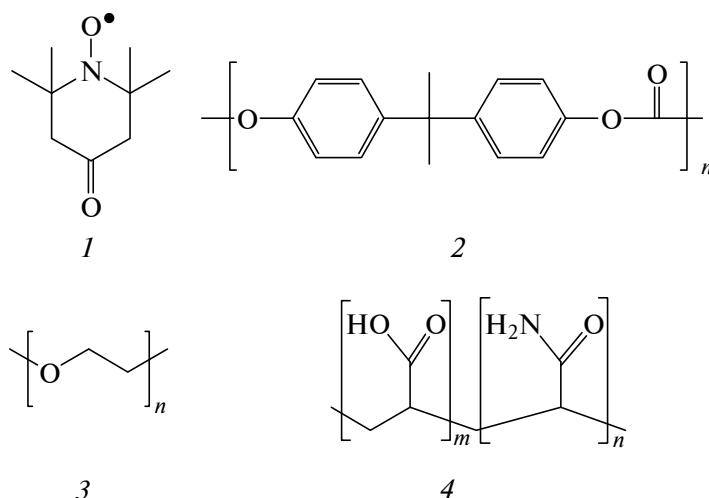
Поступила в редакцию 25.12.2015 г.

Метод спинового зонда применен для исследования процессов импрегнации поликарбоната (ПК) на основе бисфенола А, полиэтиленоксида (ПЭО) и сшитого сополимера акриловой кислоты и акриламида (ПАА) органическими молекулами в среде суб- и сверхкритического CO<sub>2</sub>. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показано, что парамагнитные молекулы спинового зонда 2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксила (ТЕМПОН) при 196 бар и 307 К внедряются в матрицы ПК и ПЭО, находящиеся при нормальных условиях в стеклообразном и высокоэластичном состоянии соответственно. Степень импрегнации ПАА в этих условиях незначительна. Путем оценок локальной концентрации молекул зонда установлено, что в ПЭО ТЕМПОН распределен значительно более равномерно, чем в ПК. Анализ температурной зависимости формы спектров ЭПР радикалов, введенных в полимерные матрицы, показывает, что в одинаковых условиях подвижность молекул ТЕМПОН в ПЭО много выше, чем в ПК. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования метода спиновых зондов для исследования закономерностей макро- и микропроцессов в тройных системах «полимер — сверхкритический флюидный растворитель — органическая молекула».

**Ключевые слова:** сверхкритический CO<sub>2</sub>, полимеры, импрегнация, метод спиновых зондов.

**ВВЕДЕНИЕ**

Модификация и функционализация полимерных и пористых материалов с использованием сверхкритических флюидов (СКФ) — одна из быстро развивающихся областей науки (см., в частности, [1—4]). Для установления закономерностей взаимодействия полимеров и неорганических пористых носителей с СКФ и растворенными в них веществами используется широкий круг физико-химических методов, например, сорбционное расширение [5], позитронная аннигиляционная спектроскопия [6], оптическая спектроскопия инфракрасного и ультрафиолетового диапазонов [7], спектроскопия комбинационного рассеяния [8], спектроскопия ядерного магнитного резонанса [9] и др. В то же время опубликовано лишь несколько работ, в которых для исследования взаимодействия СКФ с растворенными веществами и полимерами используется метод электронного



**Рис. 1.** Структурные формулы ТЕМПОН (1), ПК (2), ПЭО (3) и ПАА (4)

парамагнитного резонанса (ЭПР) [10–13]. В литературе представлены единичные работы, посвященные ЭПР спектроскопии тройных систем «парамагнитные молекулы — СКФ — полимерные или пористые материалы». Тем не менее, они демонстрируют перспективность использования метода ЭПР для исследования процессов модификации различных твердых матриц в среде СКФ. Так, показано, что молекулы спинового зонда 2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксила (ТЕМПОН) в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> (СК-CO<sub>2</sub>) при 363 К способны проникать в такие полимеры, как полиметилметакрилат, поликарбонаты и др., при этом они равномерно в них распределены даже при высоких концентрациях [14]. В работе [15] была сделана попытка оценить подвижность полимерных цепей полиэтилметакрилата и полиметилацетата, модифицированных CO<sub>2</sub> под высоким давлением, с использованием метода спиновых зондов. Качественный анализ вращательной динамики нитроксильного зонда — 16-доксилстеариновой кислоты, предварительно внедренного в различные полилактиды, полигликолиды и их сополимеры, был использован для оценки влияния CO<sub>2</sub> (при давлении ниже критического) на локальную подвижность, температуру стеклования и степень кристалличности полимеров с целью управления практически важным для получения новых лекарственных форм процессом СКФ антисольвентного осаждения [16].

В данной работе метод ЭПР был применен для установления закономерностей импregnации молекулами спинового зонда ТЕМПОН трех различных полимеров (см. рис. 1): стеклообразного поликарбоната на основе бисфенола А (2), полиэтиленоксида (3), находящегося в высокоэластичном состоянии, и сшитого полиакриламида (4) в суб- и сверхкритическом CO<sub>2</sub>, а также особенностей вращательной динамики зонда в полимерах после удаления CO<sub>2</sub>.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликарбонат (ПК) на основе бисфенола А производства Piedmont Plastics ( $M_w = 35\,000$ ,  $t_{пл} = 220\text{ °C}$ ) использовали в виде пластинок размером  $10 \times 0,9 \times 0,6$  мм.

Полиэтиленоксид (ПЭО) линейного строения с молекулярной массой 600 000 и сшитый сополимер акриламида и акриловой кислоты (ПАА) были любезно предоставлены д-ром физ.-мат. наук С.А. Дубровским (ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН).

Опыты по импрегнации полимеров раствором ТЕМПОН в  $\text{CO}_2$  проводили с использованием универсальной установки «СКФ мини-лаборатория», разработанной в ИПЛИТ РАН [17]. В стальной реактор объемом 18 мл помещали навеску зонда и образцы полимеров, реактор наполняли жидким  $\text{CO}_2$  при комнатной температуре и затем нагревали до 307 К в течение 20 мин. Давление в реакторе при этом возрастало до 196 бар. Концентрация ТЕМПОН в растворе составляла  $(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$  моль/л. Образцы полимеров выдерживали в среде СК- $\text{CO}_2$  в течение 3 ч. После снижения температуры до комнатной и сброса давления, осуществляемого в течение часа, полимеры переносили в кварцевые ампулы для ЭПР измерений. Молекулы зонда с поверхности полимеров удаляли потоком воздуха в течение часа.

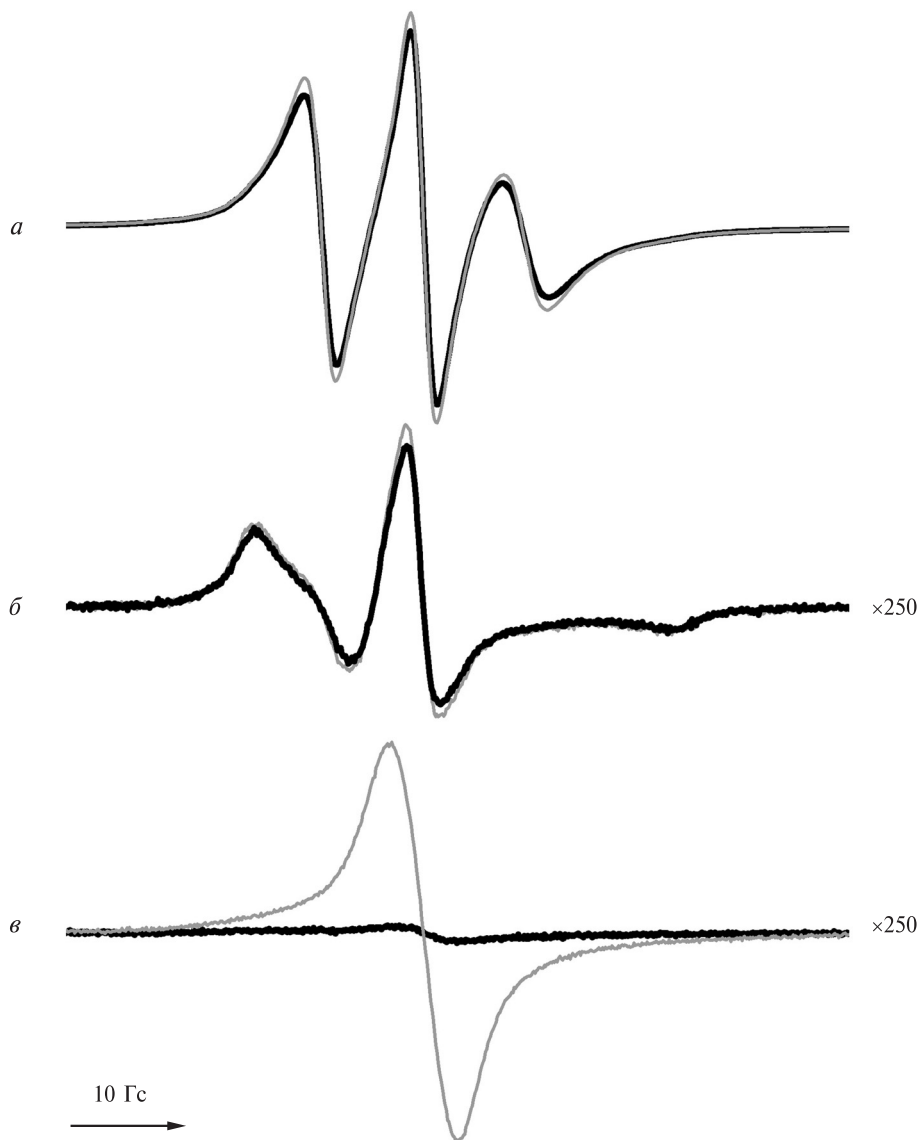
Спектры ЭПР регистрировали при помощи радиоспектрометра X-диапазона Bruker EMX в интервале температур 90—410 К. Мощность микроволнового излучения составляла 0,5 мВт, что исключало возможность насыщения сигналов ТЕМПОН в данном температурном диапазоне. Перед регистрацией температурных зависимостей спектров ЭПР образцы освобождали от кислорода путем трехкратного повторения цикла «замораживание до 77 К — вакуумирование до  $5 \cdot 10^{-6}$  бар — размораживание».

Содержание радикалов в исследуемых образцах определяли согласно стандартной процедуре — путем двойного интегрирования спектров ЭПР. Магнитно-резонансные параметры ТЕМПОН в исследуемых матрицах определяли путем компьютерного моделирования спектров, зарегистрированных при температуре 90 К в отсутствие вращательной диффузии радикалов, то есть в жестком пределе [18]. Моделирование осуществляли итерационно-градиентным методом при варьировании параметров спин-гамильтониана и параметров, характеризующих ширину индивидуальной резонансной линии, с использованием программного пакета ESRcom4 [19]. Оценку локальной концентрации парамагнитных зондов в полимерных образцах проводили с помощью эмпирического параметра — величины отношения амплитуд компонентов спектра ЭПР, зарегистрированного при 90 К, к интенсивности центрального компонента [20].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры нитроксильных радикалов в полимерных матрицах обычно состоят из нескольких компонентов, обусловленных анизотропией магнитно-резонансных параметров, в том числе тензора сверхтонкого взаимодействия (СТВ) неспаренного электрона с магнитным ядром азота  $^{14}\text{N}$  ( $I=1$ ) [21]. Относительная интенсивность этих компонентов, их ширина и положение в спектре зависят от подвижности радикалов, их взаимного расположения и физико-химических свойств окружения [21]. В отсутствие вращения (в жестком пределе) расстояние между крайними линиями в спектре максимально и соответствует удвоенному значению наибольшего компонента тензора СТВ ( $2A_{zz}$ ). С появлением вращательной подвижности радикалов анизотропия магнитных взаимодействий частично усредняется, линии сближаются, и при быстром вращении (быстрый предел [18]) расстояние между ними соответствует удвоенному среднему значению компонентов

*Импregnация полимеров парамагнитным зондом  
2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксил (ТЕМПОН) в суб- и сверхкритическом CO<sub>2</sub>*



**Рис. 2.** Спектры ЭПР образцов ПЭО (а), ПК (б) и ПАА (в) после их выдерживания в растворе ТЕМПОН в СК-СО<sub>2</sub> при 307 К и 196 бар в течение 3 ч (серые линии) и последующего удаления избытка радикала с поверхности полимеров (черные линии)

тензора СТВ [18]. В качестве количественной оценки скорости вращения молекул обычно используют время вращательной корреляции, которое определяют как среднее время, в течение которого половина молекул зонда поворачивается на 90° [21].

Спектры ЭПР ТЕМПОН в ПЭО, ПК и ПАА, зарегистрированные при 295 К сразу после обработки полимеров раствором зонда в СК-СО<sub>2</sub>, приведены на рис. 2 (серые линии). Спектр ТЕМПОН в ПЭО (рис. 2а) характеризуется заметно меньшим расстоянием между крайними компонентами по сравнению со спектрами этого зонда в жестком пределе, что свидетельствует о его высокой подвижности в

высокоэластичном полимере ( $T_{ст} < 210$  К). Спектр ЭПР зонда в ПК, температура стеклования которого составляет 415—420 К, характерен для заторможенного движения молекул ТЕМПОН (рис. 2б). В спектре ЭПР системы ТЕМПОН—ПАА наблюдается лишь неструктурированный обменно-суженный синглет, что говорит о высокой локальной концентрации парамагнитных молекул (рис. 2в), которые, вероятно, локализованы на поверхности полимера в виде кластеров из молекул зонда, образовавшихся после удаления  $CO_2$ . ТЕМПОН, имеющий температуру плавления 410 К, может быть легко удален с поверхности потоком воздуха вследствие высокого давления его паров при комнатной температуре. После такой обработки в течение часа все изменения в спектрах ЭПР завершались. При этом интегральная интенсивность сигналов образцов на основе ПК и ПЭО уменьшалась незначительно (рис. 2 а, б, черные линии). В случае ПАА, напротив, наблюдали практически полное удаление зонда (рис. 2в, черная линия), что подтверждает гипотезу о его локализации на поверхности полимера и об отсутствии эффекта импрегнации при выбранных условиях.

После обработки потоком воздуха образцы на основе ПК и ПЭО были вакуумированы до давления  $5 \cdot 10^{-6}$  бар. При этом в спектре ЭПР ПК проявились три узкие линии (рис. 3б). Видно, что в спектре, зарегистрированном до вакуумирования (рис. 3а), этим линиям соответствуют компоненты, отмеченные на рисунке пунктиром. В присутствии воздуха они сильно уширены за счет спин-обменного взаимодействия ТЕМПОН с парамагнитными молекулами кислорода. Расстояние между узкими линиями составляет 34 Гс, что близко к удвоенному среднему значению тензора сверхтонкого взаимодействия ТЕМПОН [18]. Таким образом, узкие линии являются компонентами спектра быстро вращающихся радикалов (время вращательной корреляции, согласно оценкам [21], составляет около  $10^{-10}$ — $10^{-11}$  с). Мы полагаем, что эти радикалы находятся в открытых порах полимера. Действительно, изменение давления после выдерживания полимерных материалов в СКФ часто приводит к увеличению пористости и даже к вспениванию полимеров [1, 14]. В течение суток интенсивность узких компонентов уменьшается до нуля, что также можно объяснить расположением радикалов в открытых порах и их постепенным выходом из полимера в вакууме или же перераспределением нитроксильного зонда в матрице и снижением его подвижности.

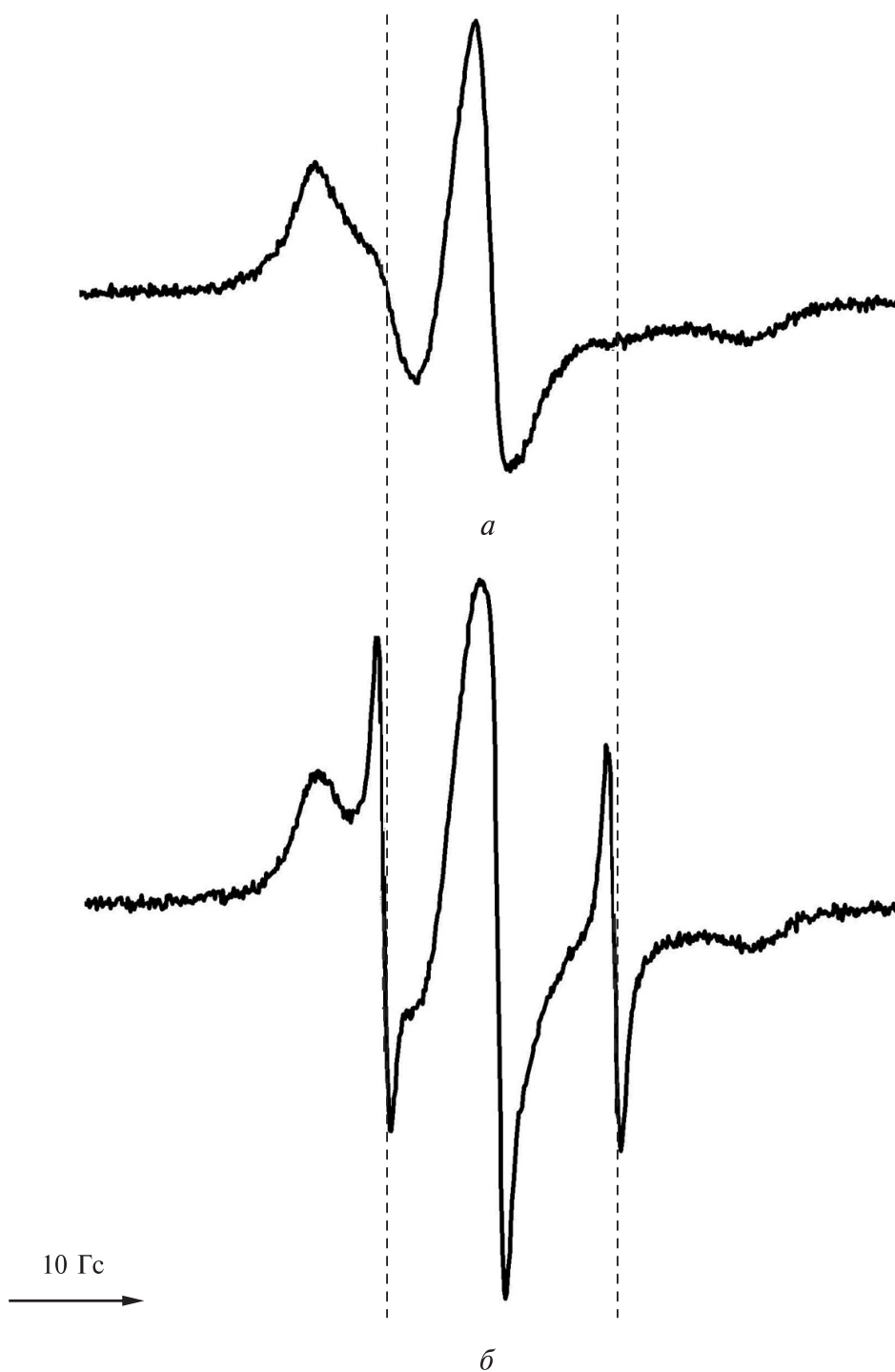
На рис. 4 представлены спектры ЭПР импрегнированных образцов ПК и ПЭО, охлажденных до температуры 90 К после выдерживания в вакууме. В таких условиях вращательная подвижность парамагнитных молекул в полимерах отсутствует, и форма спектров обусловлена только магнитно-резонансными параметрами радикалов и их локальной концентрацией [20]. Путем компьютерного моделирования спектров мы определили главные значения  $g$ -тензоров и тензоров СТВ ТЕМПОН в ПК и ПЭО (см. таблицу). Результаты моделирования спектров ЭПР приведены на рис. 4.

Таблица 1

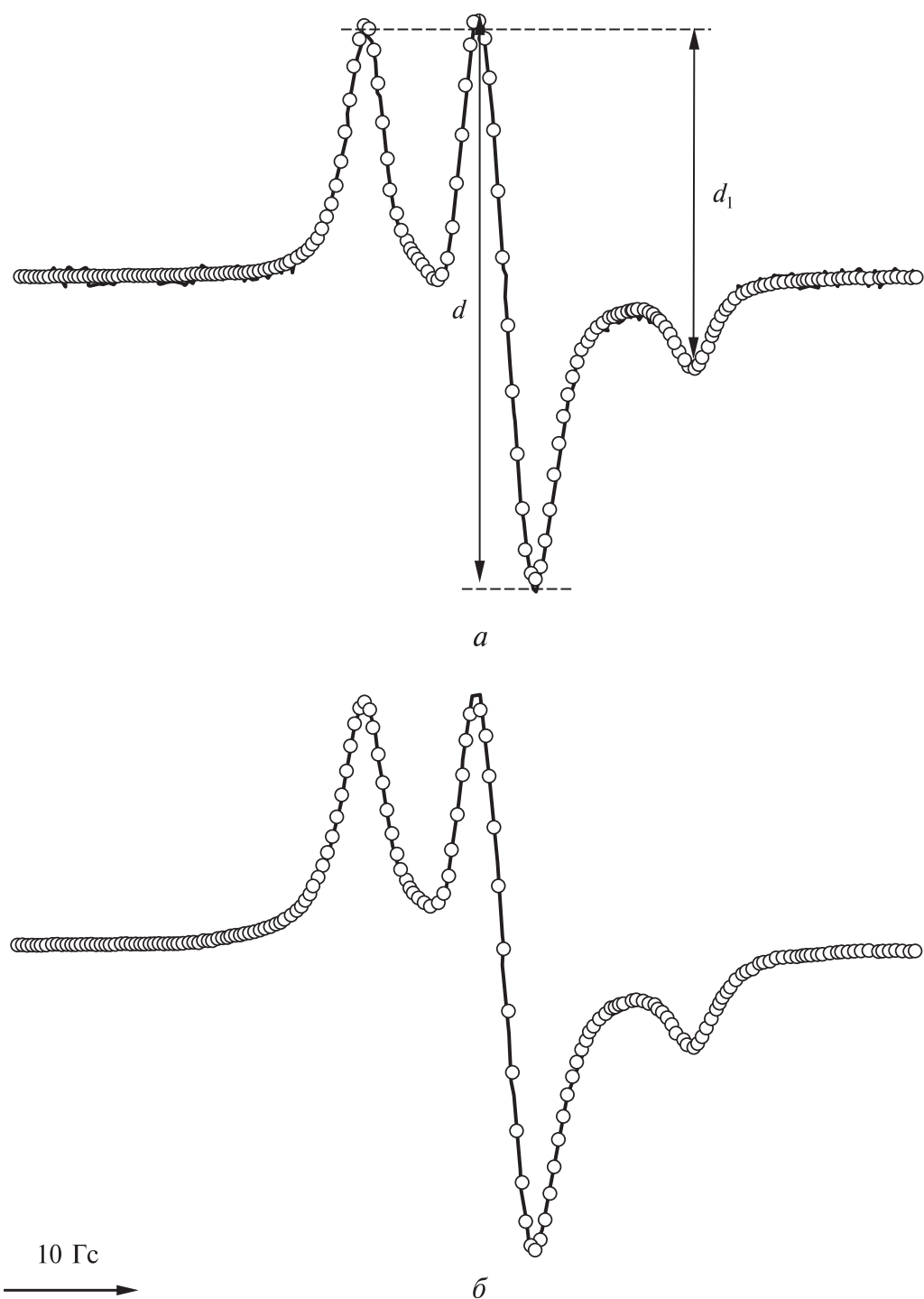
Магнитно-резонансные параметры ТЕМПОН в ПК и ПЭО

	$A_{xx} \pm 0,3$ , Гс	$A_{yy} \pm 1$ , Гс	$A_{zz} \pm 0,1$ , Гс	$a_{iso} \pm 0,3$ , Гс	$g_{xx} \pm 0,0003$	$g_{yy} \pm 0,0004$	$g_{zz} \pm 0,0003$	$g_{iso} \pm 0,0003$
ПК7,5	6,3	34,2	16,0	2,0098	2,0071	2,0025	2,0065	
ПЭО	7,9	4,6	34,4	15,6	2,0091	2,0072	2,0025	2,0063
[24]	$5,2 \pm 0,5$	$5,2 \pm 0,5$	$31,0 \pm 1,5$	—	2,0089	2,0061	2,0027	—

*Импregnация полимеров парамагнитным зондом  
2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксид (ТЕМПОН) в суб- и сверхкритическом  $CO_2$*



**Рис. 3.** Спектры ЭПР образцов ПК после их выдерживания в растворе ТЕМПОН в СК- $CO_2$  при 307 К и 196 бар в течение 3 ч (а) и последующего вакуумирования (б)



**Рис. 4.** Спектры ЭПР образцов ПК (а) и ПЭО (б) после выдерживания их в растворе ТЕМПОН в СК-СО<sub>2</sub> при 307 К и 196 бар и последующего вакуумирования до  $5 \cdot 10^{-6}$  бар, зарегистрированные при 90 К (линии), и результат их компьютерного моделирования (точки)



*Импregnация полимеров парамагнитным зондом  
2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксил (ТЕМПОН) в суб- и сверхкритическом CO<sub>2</sub>*

Концентрация ТЕМПОН в образце полиэтиленоксида, выдержанного в СК-CO<sub>2</sub> при 307 К и 196 бар, составляет  $(6,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$  моль/л в приближении равновероятного распределения зонда по образцу, что выше, чем в исходном растворе в СК-CO<sub>2</sub>. Такое концентрирование может объясняться более высокой полярностью ПЭО по сравнению с CO<sub>2</sub>, что приводит к преимущественной локализации зонда в полимере. С помощью дополнительных экспериментов было показано, что импregnация ПЭО молекулами ТЕМПОН имеет место и на стадиях, предшествующих сверхкритическому состоянию. Так, за время достижения требуемых температуры и давления (см. раздел Экспериментальная часть) средняя концентрация ТЕМПОН в ПЭО достигает значения  $(6,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$  моль/л. Выдерживание ПЭО в жидком CO<sub>2</sub> при 295 К и 145 бар в течение 20 мин также приводит к импregnации полимера со средним содержанием зонда  $(4,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Количество спинового зонда в ПК существенно меньше, чем в ПЭО ( $(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$  моль/л при равновероятном распределении), и не изменяется со временем при выдерживании полимера в суб- и сверхкритическом CO<sub>2</sub> в течение 6 ч. Форма спектра ЭПР зонда также меняется незначительно в данном временном диапазоне. По видимому, обработка ПК, характеризующегося достаточно высокой температурой стеклования (420 К), в СК-CO<sub>2</sub> при 307 К не вызывает его существенного набухания и импregnации по всему объему образца. Мы полагаем, что в данном случае зонд входит лишь в приповерхностный слой уже на подготовительных стадиях, то есть до достижения CO<sub>2</sub> сверхкритического состояния.

Важной характеристикой пространственного распределения молекул зонда в исследуемых образцах является их локальная концентрация, напрямую связанная со средними расстояниями между молекулами зонда. Сравнение средней по образцу и локальной концентраций дает представление о неоднородности распределения примесных молекул. В работе [20] было показано, что локальная концентрация нитроксильных радикалов может быть оценена по соотношению амплитуд компонентов спектра ЭПР, зарегистрированного в отсутствие движения молекул (в жестком пределе). Расчеты локальной концентрации нитроксильного зонда с использованием параметра  $d_1/d$  (см. рис. 4) проводились в соответствии с рекомендациями работы [20]. Оценка локальной концентрации зонда в ПК дает величину  $(2 \pm 1) \cdot 10^{-2}$  моль/л, что на 2 порядка больше концентрации, определенной в приближении равномерного распределения зонда по образцу. Это означает, что после обработки в СК-CO<sub>2</sub> при относительно низких температурах ТЕМПОН, по видимому, концентрируется в приповерхностном слое ПК. В случае ПЭО локальная концентрация ТЕМПОН составляет  $3,1 \cdot 10^{-2}$  моль/л, что превышает среднюю концентрацию примерно в 5 раз. Таким образом, в ПЭО спиновый зонд распределен значительно более равномерно, чем в ПК.

На рис. 5 (см. цв. вкладку) представлены температурные зависимости спектров ЭПР ТЕМПОН в ПК и ПЭО, зарегистрированные в отсутствие кислорода в температурном интервале 90—400 К. Регистрация спектров при более высоких температурах оказалась невозможной из-за быстрого исчезновения сигнала. Из рисунка видно, что при повышении температуры форма спектров радикала в обоих полимерах существенно меняется, что вызвано изменениями во вращательной подвижности молекул ТЕМПОН. В случае ПК крайний высокопольный компонент спектра практически исчезает при 355—360 К, что соответствует временам вращательной корреляции порядка  $10^{-8}$  с [21]. Для ПЭО такие изменения наблюдаются уже при 265—270 К, что согласуется с более низкой температурой стеклования этого полимера.



К статье «Импregnация полимеров парамагнитным зондом  
2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксил (ТЕМПОН)  
в суб- и сверхкритическом  $\text{CO}_2$ »

Е. Н. Голубева, О. И. Громов, Н. А. Чумакова, Е. Д. Фекличев,  
М. Я. Мельников, В. Н. Баграташвили

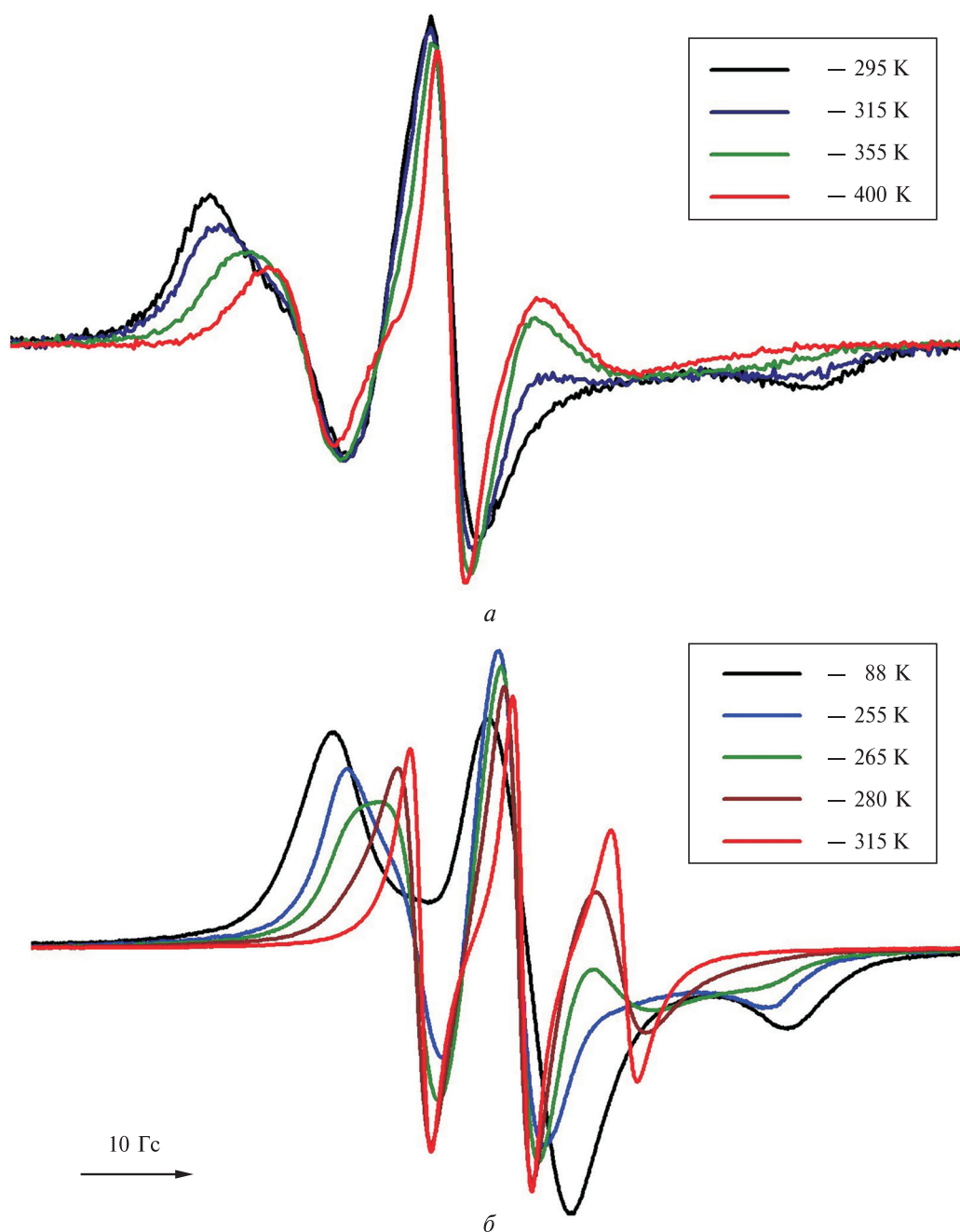
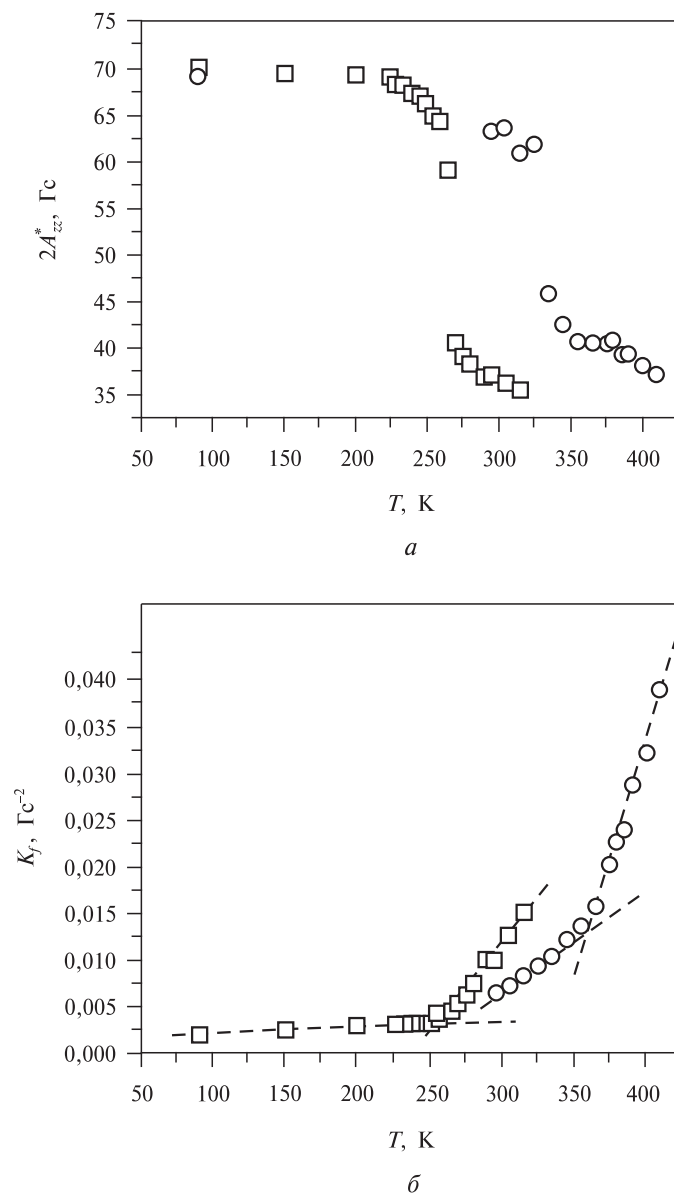


Рис. 5. Температурные зависимости спектров ЭПР ТЕМПОН в ПК (а) и ПЭО (б)



**Рис. 6.** Параметр  $2A_{zz}^*$  (а) и фактор формы  $K_f$  (б) спектров ЭПР ТЕМПОН в ПК (○) и ПЭО (□)

В ряде работ [15, 21—23], посвященных анализу формы спектров ЭПР нитроксильных спиновых зондов в полимерных матрицах и ее связи с временами вращательной корреляции, форма спектра характеризуется расстоянием между крайними линиями спектра  $2A_{zz}^*$  и фактором формы  $K_f$  (отношение амплитуды центрального компонента спектра к его интегральной интенсивности). На рис. 6 представлены температурные зависимости величин  $2A_{zz}^*$  и  $K_f$  для радикала ТЕМПОН в ПК и ПЭО. Из рисунка следует, что температуры, соответствующие точкам перегиба и изломам на этих кривых, близки к температурам, полученным в результате качественных оценок спектра. В дальнейшем мы предполагаем про-

дить более детальный количественный анализ спектров ЭПР таких систем с учетом анизотропии вращения спиновых зондов разной формы, а также включающих разные функциональные группы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрированы возможности использования метода спинового зонда для изучения тройных систем «полимер — СКФ — примесные молекулы». Такой метод исследования позволяет детально контролировать процесс импрегнации полимерных матриц молекулами заданной структуры. Изучение подвижности примесных молекул различного строения в полимерах перспективно для прогнозирования оптимальных параметров импрегнации полимеров органическими веществами, в том числе фармакологически активными субстанциями, в суб- и сверхкритических средах.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 14-33-00017). Авторы выражают благодарность проф. А.Х. Воробьеву (МГУ им. М.В. Ломоносова) и д-ру хим. наук А.И. Кокорину (ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН) за ценные замечания при обсуждении полученных результатов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kemmere M.F., Meyer T.* Supercritical Carbon Dioxide in Polymer Reaction Engineering. WILEY-VCH, 2005.
2. *Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И.* Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: ФЭН, 2000.
3. *Kuwahara Yu., Morita M., Nagami T., Tanaka A., Iwanaga T., Kumamaru K., Sawada T., Sasaki M., Goto M., Sato M.* Japanese J. of Applied Physics. 2009. Vol. 48. P. 06FF13.
4. *Cooper A.J.* Adv. Mater. 2003. Vol. 15. P. 1049.
5. *Kamiya Y., Mizoguchi K., Terada K., Fujiwara Yu., Wang J.-S.* Macromolecules. 1998. Vol. 31. P. 472.
6. *Jordan S., Korros W.* Macromolecules. 1995. Vol. 28. P. 2228.
7. *Fleming O.S., Chan K.L.A., Kazarian S.G.* Polymer. 2006. Vol. 47. P. 4649.
8. *Howdle S.M., Bagratashvili V.N.* Chem. Phys. Lett. 1993. Vol. 214. P. 214.
9. *Albunia A.R., Graf R., Grassi A., Guerra G., Spiess H.W.* Macromolecules. 2009. Vol. 42. P. 4929.
10. *Carlier C., Randolph T.W.* AIChE. 1993. Vol. 39. P. 876.
11. *Tachikawa Y., Akiyama K., Yokoyama C., Tero-Kubota S.* Chem. Phys. Lett. 2003. Vol. 376. P. 350.
12. *Batchelor S.N.* J. Phys. Chem. B. 1998. Vol. 102. P. 615.
13. *Шаулов А.Ю., Андреева Н.И., Склярова А.Г., Бучаченко А.Л., Ениколопан Н.С., Шаулов Ю.Х.* ЖЭТФ. 1972. Т. 63. С. 157.
14. *Копылов А.С., Радциг В.А., Глаголев Н.Н., Соловьева А.Б., Баграташвили В.Н.* СКФ-ТП. 2013. Т. 8. № 4. С. 78.
15. *Harbron E.J., Bunyard W.C., Forbes M.D.E.* J. of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2005. Vol. 43. P. 2097.
16. *Connon C.S., Falk R.F., Randolph T.W.* Macromolecules. 1999. Vol. 32. P. 1890.
17. Патент РФ 147199 (2014).
18. *Верти Дж., Болтон Дж.* Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975. 548 с.
19. *Vorobiev A.Kh., Chumakova N.A.* In: Nitroxides — Theory, Experiment and Applications. InTech, 2012.
20. *Kokorin A.I.* In: Nitroxides — Theory, Experiment and Applications. InTech, 2012.

21. *Вассерман А.М., Коварский А.Л.* Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986. 248 с.
  22. *Chernova D.A., Vorobiev A.Kh.* J. of Applied Polymer Science. 2011. Vol. 121. No. 1. P. 102.
  23. *Chernova D.A., Vorobiev A.Kh.* J. of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2009. Vol. 47. No. 6. P. 563.
  24. *Griffith O.H., Cornell D.W., McConnell H.M.* J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43. P. 2909.
- 
- 

**IMPREGNATION OF POLYMERS WITH 2,2,6,6-TETRAMETHYL-4-OXO-PIPERIDIN-1-OXYL (TEMPONE) PARAMAGNETIC PROBE IN SUB- AND SUPERCRITICAL CO<sub>2</sub>**

**<sup>1</sup>E.N. Golubeva, <sup>1</sup>O.I. Gromov, <sup>1</sup>N.A. Chumakova, <sup>1</sup>E.D. Feklichev,  
<sup>1</sup>M.Ya. Mel'nikov, <sup>1, 2</sup>V.N. Bagratashvili**

<sup>1</sup>*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Institute on Laser and Information Technologies of the Russian Academy of Sciences (ILIT RAS), Troitsk (Moscow), Russia*

Spin probe method is used to investigate the impregnation of polycarbonate (PC), poly(ethylene oxide) (PEO) and cross-linked co-polymer of acrylamide and acrylic acid (PAA) with organic molecules from sub- and supercritical CO<sub>2</sub> media. The data of the electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy show that paramagnetic molecules of 2,2,6,6-tetramethyl-4-oxo-piperidin-1-oxyl (TEMPONE) at 196 bar and 307 K penetrate into polymers, which are in glassy (PC) and elastic (PEO) states. In the same conditions impregnation of PAA with TEMPONE is negligible. Unlike in PEO, local concentrations of TEMPON in PC are higher than average values, thus demonstrating a much less uniform distribution of the probe in the latter polymer. Temperature variations of EPR spectra indicate that rotational mobility of probe molecules in PEO is higher than in PC. The obtained results demonstrate that the spin probe method is a promising approach to study the features of the processes on micro- and macro-levels in «polymer – supercritical solvent – organic additive» systems.

**Key words:** supercritical CO<sub>2</sub>, polymers, impregnation, spin probes.

---

---