

**ИМПРЕГНАЦИЯ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРОВ
В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СРЕДАХ И НЕКОТОРЫЕ
НАПРАВЛЕНИЯ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ПОЛУЧЕННЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Д.Ю. Залепугин*, Н.А. Тилькунова, В.С. Мишин, И.В. Чернышова,
Е.Н. Глухан, В.Л. Королев**

*Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии
(ГосНИИОХТ), Москва, Россия*

*EAFokin@GosNIIOKhT.ru

Поступила в редакцию 30.10.2008 г.

Данная статья завершает цикл статей, посвященных созданию новых подходов к получению пористых полимерных материалов, измерению их пористости, импрегнации полученных материалов полярными и неполярными соединениями. В статье приведены данные модельных экспериментов и описаны некоторые примеры возможного использования таких композитных систем на практике.

К л ю ч е в ы е с л о в а: сверхкритические флюиды, диоксид углерода, пористость, импрегнация.

1. ВВЕДЕНИЕ

Уникальные свойства сверхкритических флюидов (высокие коэффициенты диффузии, низкое поверхностное натяжение и т. д.) обусловили интерес к ним как к средам для импрегнации полимеров различными субстанциями [1].

Известно значительное количество работ, посвященных вопросам импрегнации в среде диоксида углерода в сверхкритическом состоянии (СК-СО₂) широкого круга полимерных материалов, включая полистирол [2], полиметилметакрилат (ПММА) [3–6], поливинилхлорид (ПВХ) [7], поликарбонат [8, 9], полиэтилен (ПЭ) [10, 11], полихлортрифторэтилен (ПХТФЭ) [12], нейлон [9], полиэтилентерефталат (ПЭТ) [13, 14], полидиметилсилоксан (ПДМС) [15] и полиимиды [16, 17]. Независимо от целей использования полученных в результате импрегнации композитных материалов, вещества, вносимые в полимерные матрицы, имели одно общее свойство: они были достаточно хорошо растворимы в СК-СО₂.

Основными стадиями процесса импрегнации с использованием СК-СО₂, как и в случае применения органических растворителей, являются: растворение целевого вещества в фазе флюида, распределение вещества между фазой флюида и полимером и удаление остатков растворителя. Преимуществами использования СК-СО₂ при этом являются простота удаления при завершении процесса импрегнации, а также гораздо более низкая токсичность диоксида углерода по сравнению с органическими растворителями, что особенно важно при получении материалов медицинского назначения [18].

Основной проблемой, возникающей при проведении импрегнации в СК-СО₂, является низкая растворимость в этой среде полярных соединений, к которым относится большинство лекарственных препаратов и красителей. Для увеличения

полярности среды обычно используются различные соразтворители (энтрайнеры). Так, в работах [19, 20] описано применение воды или буферных растворов в качестве энтрайнеров для импregnации полимерных частиц такими практически не растворимыми в СК-СО₂ препаратами, как инсулин, трипсин и гентамицин.

Кроме растворимости, существует еще ряд факторов, влияющих на эффективность процесса импregnации, основными из которых являются: температура и давление импregnации, размеры и форма импрегнруемого образца, а также такие свойства полимера, как степень кристалличности, структура и сродство к импрегнрующему субстрату [18].

При рассмотрении целей импregnации полимеров с использованием СК-СО₂ можно выделить несколько основных направлений. Это импregnация лекарственными препаратами с целью создания систем медленного дозирования лекарств, так называемых «Drug Delivery», импregnация металлоорганическими комплексами, а также окрашивание полимерных материалов. В качестве примера импregnации полимера лекарственными препаратами можно привести импregnацию поливинилпирролидона нимесулидом [21] и эстрадиолом [22], поливинилпирролидона и ПММА кетопрофеном [23, 24], полиантарного ангидрида индометацином [25, 26], ПММА трифлузалом [27], метилэтилцеллюлозы напроксеном [28]. В последнее время появились публикации, посвященные импregnации полимеров лекарственными препаратами для применения в офтальмологии, например, обработка различных производных природного полимера хитозана флурбипрофеном [29] или импregnация поликапролактона/полиоксиэтилен-*b*-оксипропилен-*b*-оксипропилен тимололмалеатом (средством от глаукомы) [30].

Другим важным направлением является импregnация металлоорганическими комплексами с их последующим разложением. Целью такой импregnации является придание полимеру новых оптических, полупроводниковых или механических свойств. Так, в работах [16, 17] применили этот подход для получения полимерных пленок с хорошо отражающей металлизированной поверхностью для дальнейшего применения в аэрокосмической технике. В качестве полимера использовали полиимиды, импрегнрованные 1,5-циклооктадиен-1,1,1,5,5,5-гексафторацетилацетонатом серебра (I) с последующей термической обработкой при 300 °С [16]. Этот процесс приводил к образованию серебряного зеркала на поверхности пленки полимера. В данной работе с использованием электронной микроскопии и методик анализа поверхности определено количество нанесенного серебра и его распределение на поверхности. Авторы отметили, что большое количество карбонильных групп в полиимидах способствует относительно высокой растворимости СО₂ в полимере, которая в свою очередь обеспечивает эффективное нанесение комплексов серебра из его растворов в СК-СО₂.

Сверхкритическая флюидная импregnация платинового комплекса (1,5-циклооктадиен) диметилплатина (II) с последующим его разложением при температуре 140 °С использовалась авторами [31] для получения покрытых металлом нанокompозитных материалов на основе поли-4-метил-1-пентена. Предложенный метод позволяет получать кластеры металла размером ~15 нм с однородным распределением этих кластеров по всей полимерной пленке. В работе [32] использовали импregnацию сверхкритическим флюидом для нанесения гексафторацетилацетоната меди на ароматический полиэфир и исследовали сопротивление трению модифицированного полимера. Образование в полимерной матрице оксида меди, вероятно, способствует увеличению устойчивости обработанного материала к износу.

Окрашивание полимерных материалов является весьма привлекательным направлением практического применения импрегнации с использованием сверхкритических флюидов (СКФ) [33, 34]. Это объясняется тем, что замена воды или другого растворителя на СКФ существенно сокращает расходы и повышает экологическую безопасность процесса окрашивания. Легкость удаления СКФ с помощью простого понижения давления и возможность многократного использования растворителя без очистки (краситель осаждается из флюида при резком снижении давления) являются серьезными аргументами в пользу промышленного использования этого процесса [35]. Несмотря на то, что этот метод окрашивания предложен сравнительно недавно, уже полностью завершена разработка технологии окрашивания текстильных полимерных волокон, в Германии ведется строительство заводов с использованием окрашивания в СК-СО₂ [36, 37]. В США этот способ окрашивания текстильных волокон защищен рядом патентов [38, 39]. В работе [40] приводятся результаты исследований по импрегнации поликапролакtonового волокна карбокситетраметилпроламином.

Теоретические аспекты процесса окрашивания в среде СК-СО₂ подробно рассмотрены в работе [41].

Кроме непосредственно импрегнации, предварительная обработка в СК-СО₂ способна существенно облегчить последующую импрегнацию. Так, авторы [42] наблюдали увеличение скоростей диффузии импрегнирующих добавок в полукристаллическом полипропилене в присутствии СК-СО₂. Показано значительное увеличение скорости диффузии этилбензола в полистирол, предварительно обработанный СК-СО₂ [43]. В работе [44] сделан вывод, что увеличение диффузии азобензола в полистироле связано с эффектом пластификации и набухания полимера.

В то же время, набухание полимера не рассматривается как важный фактор в исследовании по кинетике сверхкритической флюидной импрегнации в полимерах с высокой степенью кристалличности [42]. Математическое моделирование диффузии внутри полимерной матрицы в среде СКФ проведено в работах [45, 46].

Представляет интерес разработка новой технологии получения биорезорбируемого полимера карбамата целлюлозы, заключающейся в обработке целлюлозной пульпы мочевиной в среде СК-СО₂ с последующей этерификацией [47, 48].

В последнее время появились работы, посвященные созданию полимерных композитных материалов в среде СК-СО₂. Так, получен композитный материал на основе полиэтилена и поливинилацетата [49], а также полистирола и полиэтилена с полидиметилсилоксаном [50].

Однако описанные выше методы импрегнации полимерных материалов непосредственно в среде СК-СО₂ имеют существенные ограничения. Так, они не могут использоваться для импрегнации полимеров соединениями, не растворимыми в СК-СО₂, к которым относится, например, подавляющее большинство лекарственных препаратов. Кроме того, обычно количество импрегнирующего соединения по отношению к массе полимерного образца достаточно мало.

Предлагаемый в данной работе двухстадийный метод импрегнации полимерных материалов позволяет преодолеть эти ограничения. Данный метод заключается в получении на первой стадии пористой полимерной матрицы с последующей ее импрегнацией на второй стадии различными веществами, независимо от их полярности и растворимости в сверхкритической среде, причем количество вводимого вещества ограничено только созданной на первой стадии пористостью.

В качестве примера практического использования таких композитных пористых полимерных систем в статье рассматривается создание на поверхности полимера огнезащитного слоя посредством импregnации различными антипиренами с целью решения весьма актуальной проблемы придания полимерным материалам огнезащитных свойств.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Импregnация аморфных и кристаллических полимеров веществами, растворимыми в СК-СО₂

Для получения полимерных композитных материалов была проведена серия экспериментов по импregnации кристаллических и аморфных полимеров в среде СК-СО₂. Известно, что аморфные полимеры способны сорбировать диоксид углерода гораздо в большей степени, чем кристаллические [51]. В качестве полимеров с высокой степенью кристалличности были выбраны политетрафторэтилен (ПТФЭ) и полиэтилен высокого давления (СВМПЭ), а в качестве аморфного полимера — полиметилметакрилат (ПММА). В качестве модельного вещества для импregnации использовали растворимый в СК-СО₂ краситель Судан-2, позволяющий визуально наблюдать за процессом проникновения вещества в полимерный образец.

Процесс импregnации осуществлялся в статических условиях на установке, подробно описанной нами в предыдущей работе [52]. Образец полимера (5×10×15 мм) с 10 мг красителя Судан-2 помещали в ячейку высокого давления (объем 10 мл), ячейку заполняли СК-СО₂ и выдерживали при заданных давлении (250 атм) и температуре. Условия импregnации:

- 1) полимер — ПТФЭ, температура 130 °С, время обработки — 3 ч;
- 2) полимер — СВМПЭ, температура 80 °С, время обработки — 2 ч;
- 3) полимер — ПММА, температура 80 °С, время обработки — 1 ч.

2.2. Двухстадийный процесс импregnации полимеров гидрофобными и гидрофильными веществами

На первой стадии импregnации в образцах полимеров создается заданная пористость согласно методикам, разработанным авторами данной статьи в работах [52, 53] и патенте [54]. В экспериментах использовали образцы ПММА. Эксперименты по созданию пористости в образцах проводились в следующих условиях: объем ячейки 10 мл, давление 250 атм, температура 100 °С, время обработки 0,5 часа; температура последующей термообработки 100 °С, время термообработки 0,5 часа; полученный объем пор 0,73 см³/г (измерен по методике, ранее разработанной авторами [55]).

Вторая стадия заключается в заполнении полученной пористой структуры импregnирующим веществом (в чистом виде либо в виде раствора) давлением инертного газа (азот, 14 атм). В качестве модельного вещества для импregnации полимеров использовали водный раствор (500 мг/мл) сахарозы (полярное водорастворимое вещество) в количестве 2 г. Последующую десорбцию воды проводили при выдержке в термостате при 40÷50 °С.

2.3. Исследование огнезащитных свойств пористых импregnированных полимерных материалов

Огнезащитные свойства пористых полимерных материалов оценивали по изменению времени до устойчивого горения полимера. Условия создания пористости:

объем ячейки 25 мл, давление 250 атм, температура 100 °С, время обработки 0,5 часа; температура последующей термообработки 100 °С, время термообработки 0,5 часа; полученный объем пор 0,65 см³/г. В качестве импрегнирующих веществ использовались: дистиллированная вода, 25 % раствор карбоната натрия (Na₂CO₃) в воде и перфтортриэтиламин (ПФТЭА). Заполнение ими пористого образца достигалось следующим образом. В ячейку высокого давления помещали образец пористого полимера и избыток вводимого вещества, после чего ячейку заполняли инертным газом (азот) при давлении 14 атм.

Измерение времени до устойчивого горения осуществляли следующим образом: образец полимера закрепляли на штативе над спиртовой горелкой на высоте 11 см от горелки, далее горелку поджигали и одновременно начинали отсчет времени по секундомеру. Отсчет времени заканчивали при появлении в нижней части образца пламени, устойчивого в течение 10 с. Для исключения влияния циркуляции воздуха измерение проводили в стеклянном цилиндре.

Прибор для предварительной оценки горючести образцов полимеров представлен на рис. 1 (см. цветную вкладку).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов по импрегнации полимеров веществами, растворимыми в СК-СО₂, были получены окрашенные образцы как полимеров с высокой степенью кристалличности (ПТФЭ и СВМПЭ), так и аморфных (ПММА). Внешний вид импрегнированных образцов представлен на рис. 2 (см. цветную вкладку).

На представленных фотографиях видно, что в процессе обработки растворенное в СК-СО₂ модельное вещество равномерно распределяется по обработанной части полимера, вызывая сильное окрашивание образца. Таким образом, представленная методика импрегнации открывает возможности получения полимерных систем, наполненных веществами, растворимыми в СК-СО₂, в числе которых могут быть лекарственные препараты, биоактивные добавки, красители и т. д. Несмотря на то, что данные по импрегнации или окрашиванию кристаллических полимеров, таких как ПТФЭ, практически отсутствуют в литературе, все же процесс импрегнации веществами, растворимыми в СК-СО₂, достаточно традиционен. Поэтому нами был разработан метод двухстадийной импрегнации, позволяющий вводить в полимерную матрицу вещества, не растворимые в СК-СО₂, открывающий пути к решению важных практических задач.

В зависимости от целей импрегнации и особенностей импрегнируемого соединения предлагаемый двухстадийный метод импрегнации может быть реализован в нескольких вариантах. Как уже упоминалось выше, данный метод позволяет импрегнировать пористую полимерную матрицу водорастворимыми веществами, не растворяющимися в СК-СО₂. Рассмотрим предлагаемый процесс на примере заполнения пористого ПММА раствором сахарозы как модельного вещества с последующим удалением (десорбцией) воды. Результаты экспериментов (по трем одинаковым образцам) приведены на рис. 3а. На рис. 3б для сравнения приведены данные по десорбции с образца, заполненного чистой водой.

Как видно из приведенных на рис. 3 данных, образец, заполненный водой, через 100 часов возвращается к первоначальной массе, в то время как образец, заполненный водным раствором сахарозы, имеет привес, составляющий около 20 % массы полимера. Это позволяет сделать вывод о том, что представленная

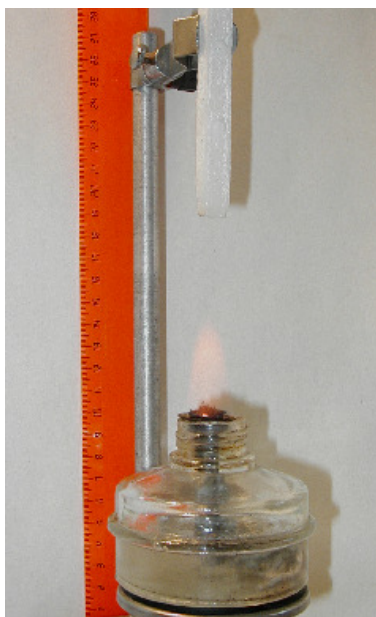
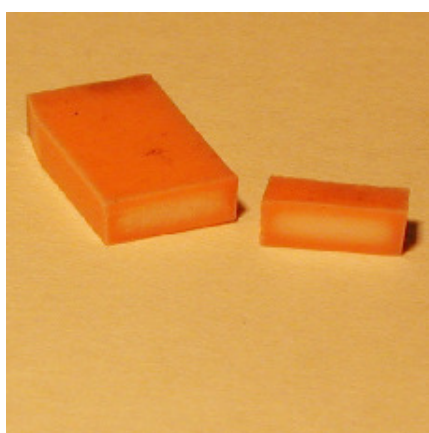
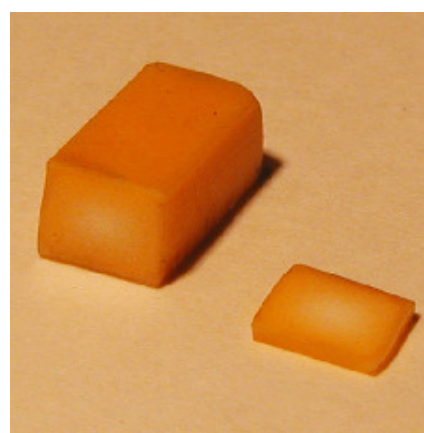


Рис. 1. Прибор для предварительной оценки горючести образцов полимеров



а



б

в



Рис. 2. Внешний вид полимерных образцов ПТФЭ (а), СВМПЭ (б) и ПММА (в), импрегнированных красителем Судан-2 в СК-СО₂

**Импregnация пористых полимеров в сверхкритических средах
и некоторые направления практического использования полученных композитных материалов**

методика обеспечивает импregnацию полимерных образцов весьма значительными количествами полярных нелетучих соединений, что невозможно с применением простой импregnации в среде СК-СО₂.

Важной проблемой, возникающей при эксплуатации изделий из полимерных материалов, является их высокая пожароопасность. Легкость воспламенения таких материалов, как ПММА, полистирол, акрилонитрил-бутадиен-стирол (АБС) и т. д. в сочетании с высокой токсичностью выделяющихся при горении низко-

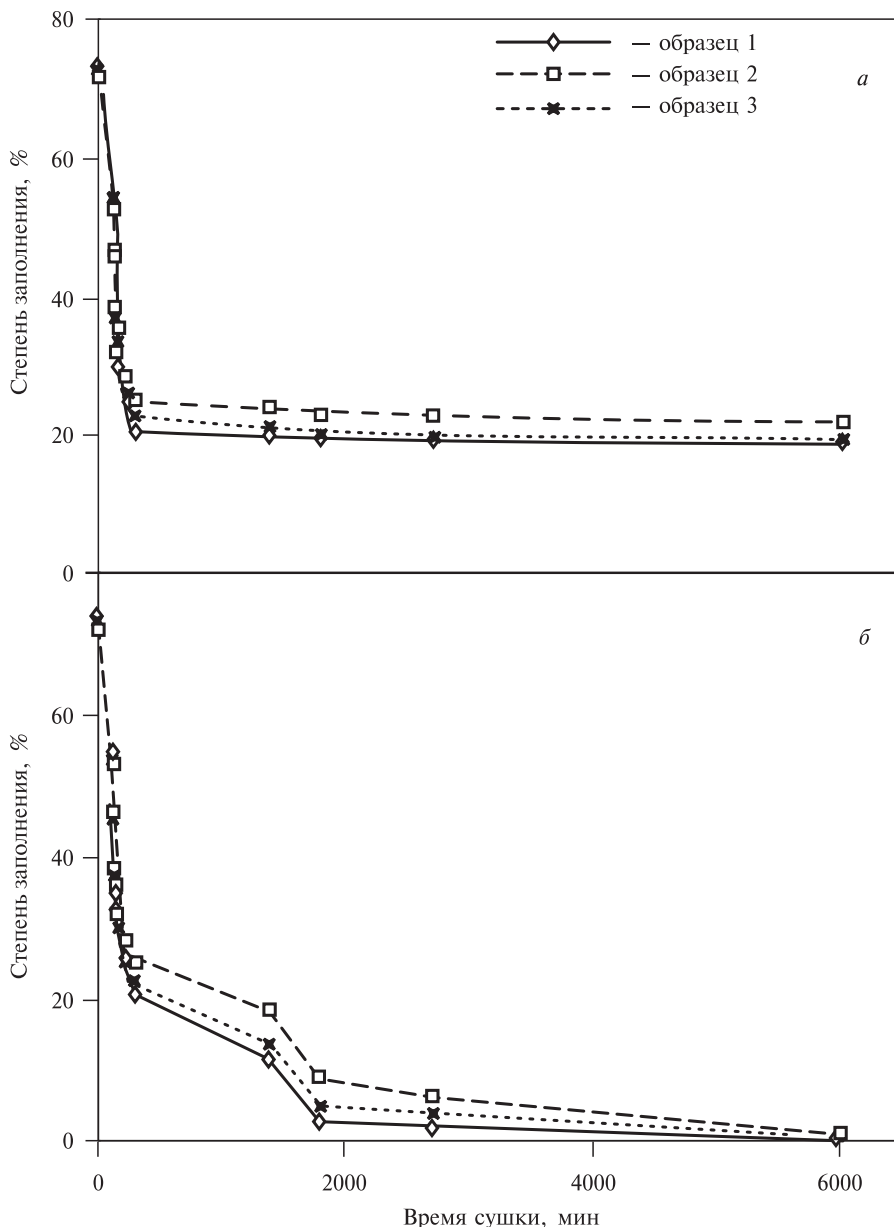


Рис. 3. Динамика десорбции воды из образцов ПММА, импregnированных водным раствором сахара (а) и водой (б)

молекулярных продуктов представляет существенную опасность для жизни и здоровья людей. Исходя из этого, представляется весьма актуальной проблема придания полимерным материалам огнезащитных свойств.

Одним из направлений ее решения является создание на поверхности материала огнезащитного слоя посредством импрегнации различными антипиренами. Для доказательства возможности применения предложенных методик создания пористости и импрегнации в целях повышения огнезащитных свойств полимерных материалов были проведены предварительные эксперименты, позволяющие оценить эффективность введения различных веществ, используемых в качестве антипиренов, в пористые полимерные материалы. В качестве пористой полимерной матрицы использовали образцы ПММА размерами $6 \times 10 \times 60$ мм, в которых была предварительно создана пористость согласно методике, изложенной в разделах 2.2 и 2.3. Огнезащитные свойства полимера оценивали по методике, представленной в разделе 2.3.

На рис. 4 представлены результаты измерений времени до устойчивого горения для импрегнированных и исходных образцов ПММА.

Из полученных данных видно, что время до устойчивого горения у необработанного ПММА составляет ~35 с (обр. 1). Еще меньше (20 с) этот показатель у вспененного образца (обр. 2), так как создание пористости способствует быстрому воспламенению. Импрегнация непористого образца ПФТЭА из СК-СО₂ позволяет вдвое повысить стойкость к воспламенению (обр. 5). Однако наилучший результат достигается при заполнении негорючими жидкостями предварительно

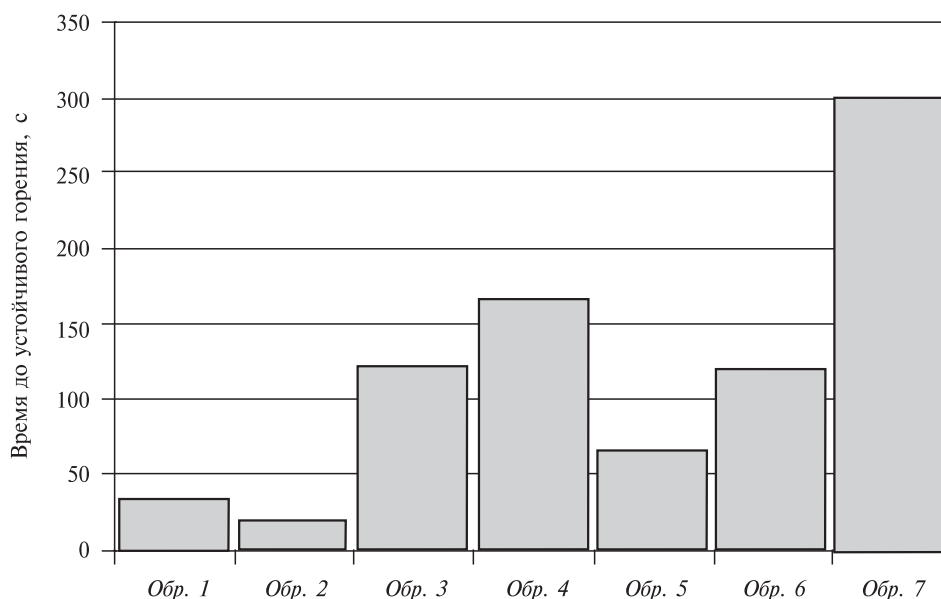


Рис. 4. Гистограмма сравнения времени воспламенения различных импрегнированных образцов ПММА:

Обр. 1 — исходный ПММА; *обр. 2* — вспененный ПММА; *обр. 3* — вспененный и импрегнированный водой (37 % массы полимера); *обр. 4* — вспененный и импрегнированный водой (55 % массы полимера); *обр. 5* — импрегнированный ПФТЭА из СК-СО₂ без предварительного создания пористости (4,5 % массы полимера); *обр. 6* — вспененный и импрегнированный ПФТЭА (43% массы полимера); *обр. 7* — вспененный и импрегнированный 25 % раствором Na₂CO₃ в воде (54 % массы полимера)

вспененных образцов. Это связано с тем, что при таком способе импрегнции количество вводимого антипирена может составлять до 60 % массы полимера, что в свою очередь не только препятствует возникновению пламени, но может приводить также к прекращению горения уже загоревшегося образца вследствие быстрого высвобождения большого количества негорючей жидкости. Так, импregnация водой вспененного ПММА в количестве 37 % массы образца увеличивает время до устойчивого горения в три раза (обр. 3), при импрегнции водой в количестве 55 % массы полимера (обр. 4) это время возрастает в пять раз по сравнению с исходным образцом. Аналогичные результаты достигаются при использовании вместо воды ПФТЭА (обр. 6). Наиболее эффективным оказалось использование в качестве антипирена раствора карбоната натрия в воде (обр. 7): его применение позволяет увеличить время до устойчивого горения в девять раз по сравнению с исходным образцом. Вероятно, это связано с тем, что выделяющийся при испарении воды Na_2CO_3 препятствует непосредственному контакту полимера с пламенем горелки. Таким образом, проведенный модельный эксперимент показывает, что предложенные методики создания пористости и импрегнции полимерных материалов позволяют получать полимеры с повышенной устойчивостью к возгоранию.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе авторами предложены методы создания новых материалов на основе полимерных матриц с использованием сверхкритических сред. Придание новых свойств полимерам достигается введением различных веществ в полимерную матрицу. Одностадийный метод импрегнции полимеров веществами, растворимыми в СК- CO_2 , достаточно традиционен, тем не менее, авторами впервые показана возможность импрегнции данным методом полимеров с высокой степенью кристалличности на примере получения окрашенных образцов политетрафторэтилена красителем Судан-2. Однако данный метод существенно ограничен малым количеством веществ, хорошо растворимых в СК- CO_2 . Гораздо более широкие возможности придания новых свойств полимерным материалам открывает разработанный авторами двухстадийный метод импрегнции, позволяющий получать полимеры с высокой степенью заполнения веществами самой различной природы, в том числе и водорастворимыми соединениями. Он заключается в создании пористости в полимерных материалах на первой стадии с последующим заполнением пористого пространства на второй стадии. Процесс заполнения может осуществляться как из сверхкритических сред, так и из растворов (в том числе водных) с помощью инертных газов под давлением. Вода (если это необходимо) может быть полностью удалена из образца путем сушки в термостате в мягких условиях. В качестве примеров в работе приведены процессы импрегнции полимеров растворами сахарозы и карбоната натрия. Полученные в результате двухстадийной импрегнции образцы могут содержать 55 % и более вводимого вещества по отношению к массе полимера, чего не удастся достичь при импрегнции непористого образца непосредственно из сверхкритических растворов.

В работе приведены данные по возможному практическому использованию импрегнированных полимерных материалов. Так, полиметилметакрилат, импрегнированный по двухстадийному методу водой или водным раствором карбоната натрия, обладает гораздо меньшей горючестью, чем исходный полимер (в 3 и 9 раз соответственно).

Следует особо отметить, что возможность заполнения полимеров водорастворимыми веществами открывает широкие возможности применения двухстадийного метода импрегнации для получения новых полимерных материалов медицинского назначения, так как большинство лекарственных препаратов имеют водорастворимую форму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kikic I., Vecchione F.* Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2003. Vol. 7. P. 399.
2. *Berens A.R., Huvard G.S., Korsmeyer R.W., Kunig R.W.* J. Appl. Polym. Sci. 1992. Vol. 46. P. 231.
3. *West B.L., Kazarian S.G., Vincent M.F., Brantley N.H., Eckert C.A.* J. Appl. Polym. Sci. 1998. Vol. 69. P. 911.
4. *Kazarian S.G., Vincent M.F., West B.L., Eckert C.A.* J. Supercrit. Fluids. 1998. Vol. 13. P. 107.
5. *Guney O., Akgerman A.* AIChE J. 2002. Vol. 48. P. 856.
6. *Kazarian S.G., Vincent M.F., Eckert C.A.* Rev. Sci. Instrum. 1996. Vol. 67. P. 1586.
7. *Muth O., Hirth T., Vogel H.J.* Supercrit. Fluids. 2000. Vol. 17. P. 65.
8. US Patent 4,820,752. 1989.
9. *Watkins J.J., McCarthy T.J.* Macromolecules. 1994. Vol. 27. P. 4845.
10. *Howdle S.M., Ramsay J.M., Cooper A.I.* J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1994. Vol. 32. P. 541.
11. *Cooper A.I., Howdle S.M., Hughes C., Jobling M., Kazarian S.G., Poliakov M., Shepherd L.A., Johnston K.P.* Analyst. 1993. Vol. 118. P. 1111.
12. *Watkins J.J., McCarthy T.J.* Macromolecules. 1995. Vol. 28. P. 4067.
13. *Sfiligoj M.S., Zipper P.* Colloid Polym. Sci. 1998. Vol. 276. P. 144.
14. *Von Schnitzler J., Eggers R.J.* Supercrit. Fluids. 1999. Vol. 16. P. 81.
15. *Vincent M.F., Kazarian S.G., West B.L., Berkner J.A., Bright F.V., Liotta C.L., Eckert C.A.* J. Phys. Chem. B. 1998. Vol. 102. P. 2176.
16. *Rosolovsky J., Boggess R.K., Rubira A.F., Taylor L.T., Stoakley D.M., Clair A.K.S.* J. Mater. Res. 1997. Vol. 12. P. 3127.
17. *Boggess R.K., Taylor L.T., Stoakley D.M., Clair A.K.S.* J. Appl. Polym. Sci. 1997. Vol. 64. P. 1309.
18. *Kikic I.* Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids. Atlanta, Georgia, USA. April 8–12, 2000.
19. US Patent 5508060. 1996.
20. *Perman C.A., Choi H.-O., Bartkus J.* Proceedings of the 5th Meeting on Supercritical Fluids. Nice, 1998. P. 379.
21. *Allesi P., Cortesi A., Kikic I., Colombo I.* Proceedings of the 5th Meeting on Supercritical Fluids. Nice, 1998. P. 373.
22. *Bush J.R., Akgerman A., Hall K.R.* J. Supercrit. Fluids. 2007. Vol. 41. No. 32. P. 311.
23. *Allesi P., Cortesi A., Kirchmayr S., Kikic I.* Proceedings of the 5th Conference on Supercritical fluids and their application. Carda, June 1999. P. 433.
24. *Manna L., Bencherio M., Sola D., Ferri A., Ronchetti S., Sicardi S.* J. Supercrit. Fluids. 2007. Vol. 42. No. 3. P. 378.
25. *Gong K., Rehman I.U., Darr J.A.* International J. Pharm. 2007. Vol. 338. No. 1–2. P. 191.
26. *Gong K., Darr J.A., Rehman I.U.* International J. Pharm. 2006. Vol. 315. No. 1–2. P. 93.
27. *Argemi A., Lopez-Periago A., Domingo C., Saurina J.* J. Pharm. Biomed Analysis. 2008. Vol. 46. No. 3. P. 456.
28. *Duarte A.R.C., Costa M.S., Simplicio A.L., Cardoso M.M., Duarte C.M.M.* International J. Pharm. 2006. Vol. 308. No. 1–2. P. 168.
29. *Braga M.E.M., Vaz Pato M.T., Costa Silva H.S.R., Ferreira E.I., Gil M.H., Duarte C.M.M., de Sousa H.C.* J. Supercrit. Fluids. 2008. Vol. 44. No. 2. P. 245.
30. *Natu M.V., Gil M.H., de Sousa H.C.* J. Supercrit. Fluids. 2008 (in press).
31. *Watkins J.J., McCarthy T.J.* Chem. Mater. 1995. Vol. 7. P. 1991.
32. *Sobol' E.N., Bagratashvili V.N., Sobol' A.E., Howdle S.M.* Doklady Phys. Chem. 1997. Vol. 356. P. 777.
33. *Саид-Галиев Э.Е., Горнов Е.А., Винокур Р.А., Никитин Л.Н., Гамзадае А.И., Хохлов А.П.* Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2006. Т. 1. № 2. С. 69.

***Импregnация пористых полимеров в сверхкритических средах
и некоторые направления практического использования полученных композитных материалов***

34. *Banchero M., Ferri A. J. Supercrit. Fluids. 2005. Vol. 35. No. 2. P. 157.*
35. *Shen Z., Huvard G.S., Warriner C.S., McHugh M., Banyasz J.L., Mishra M.K. Polymer. 2008. Vol. 49. No. 6. P. 1579.*
36. *Bach E., Cleve E., Schollmeyer E. Dyeing of Poly(Ethylene Terephthalate) Fibers in Supercritical Carbon Dioxide / By ed. Ph. Rudolf von Rohr, C. Trepp. Elsevier Science B. V. Zurich, 1996. P. 581.*
37. *Bach E., Cleve E., Schollmeyer E. J. Textile Inst. 1998. Vol. 89. P. 647.*
38. US Patent 6,615,620. 2003.
39. US Patent 6,261,326. 2001.
40. *Ayodeji O., Graham E., Kniss D., Lannutti J., Tomasko D. J. Supercrit. Fluids. 2007. Vol. 41. No. 1. P. 173.*
41. *Ricardi S., Manna L., Banchero M. J. Supercrit. Fluids. 2000. Vol. 17. P. 187.*
42. *Cotton N.J., Bartle K.D., Clifford A.A., Dowlé C.J. J. Appl. Polym. Sci. 1993. Vol. 48. P. 1607.*
43. *Dooley K.M., Launey D., Becnel J.M., Caines T.L. Measurement and Modeling of Supercritical Fluid Extraction from Polymeric Matrices / By ed. K.W. Hutchenson, N.R. Foster. ACS Symp. Ser. Washington, DC, 1995. Vol. 608. P. 269.*
44. *Chapman B.R., Gochanour C.R., Paulaitis M.E. Macromolecules. 1996. Vol. 29. P. 5635.*
45. *Alsoy S., Duda J.L. Chem. Eng. Technol. 1999. Vol. 22. P. 971.*
46. *Alsoy S., Duda J.L. AIChE J. 1998. Vol. 44. P. 582.*
47. *Yin C., Li J., Xu Q., Peng Q., Liu Y., Shen X. Carbohydrate Polymers. 2007. Vol. 67. No. 2. P. 147.*
48. *Yin C., Shen X. European Polymer J. 2007. Vol. 43. No. 5. P. 2111.*
49. *Hosi T., Sawaguci T., Matsuno R., Konno T., Takai M., Ishihara K. J. Supercrit. Fluids. 2008. Vol. 44. No. 3. P. 391.*
50. *Bayraktar Z., Kiran E. J. Supercrit. Fluids. 2008. Vol. 44. No. 1. P. 48.*
51. *Sawan S.P., Shieh Y.-T., Su J.-H., Manivannan G. Supercritical Fluid Cleaning. Fundamentals, Technology and Applications / By ed. J. McHardy, S.P. Sawan. Noyes Publications, Westwood, New Jersey, USA, 1998. P. 121.*
52. *Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Королев В.Л., Глухан Е.Н., Мишин В.С. Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2006. Т. 1. № 2. С. 14.*
53. *Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Королев В.Л., Глухан Е.Н., Мишин В.С. Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2006. Т. 1. № 2. С. 27.*
54. Патент РФ № 2266305, 2005.
55. Патент РФ № 2263894, 2005.

**IMPREGNATION OF POROUS POLYMERS IN SUPERCRITICAL MEDIA
AND SOME WAYS OF PRACTICAL UTILIZATION OF OBTAINED
COMPOSITES**

**D. Yu. Zalepugin, N. A. Til'kunova, V. S. Mishin, I. V. Chernyshova,
E. N. Glukhan, V. L. Korolev**

State Research Institute of Organic Chemistry and Technology, Moscow, Russia

This article is the last one in the publications series on the development of new ways to the obtaining of porous polymer materials, their porosity determination and impregnation of these polymers with polar and non-polar substances. The results of model experiments and several examples of practical use of such composite systems are given.

Key words: supercritical fluids, carbon dioxide, porosity, impregnation.
