ГРУППА КОНФОРМАЦИОННОГО АНАЛИЗА

И.А.Ронова, Е.А.Соколова

Отчет за 2005-2009 годы

Основные направления работы:

1. Конформационные характеристики и температуры стеклования.

2. Конформационная жесткость и мембранные характеристики.

3. Изменение свободного объема под действием сверхкритического CO_2

В работе использованы литературные данные:

1. **Температуры стеклования**
2. **Температуры начала разложения**
3. **Напряжение разрыва,**
4. **Коэффициенты проницаемости**
5. **Остаточный нормализованный потенциал на поверхности полимерной пленки.**

Проведены расчеты :
конформационных параметров,
свободных, занятых и доступных объемов.
Проведены корреляции между
экспериментальными и расчетными данными.

Конформационные параметры

1.Сегмент Куна

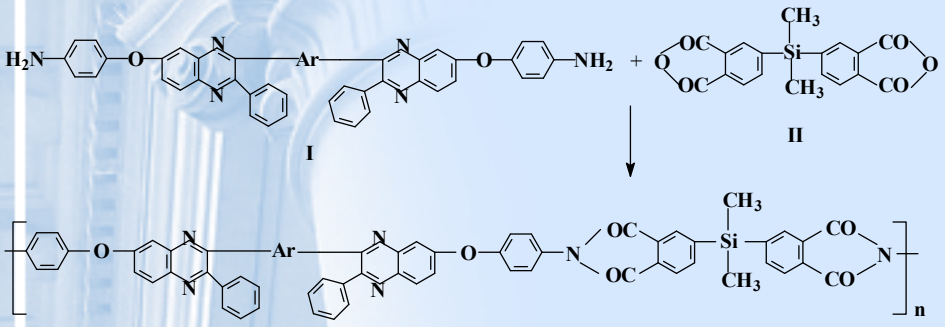
$$A_{fr} = \lim_{n\to\infty}\left(\frac{< R^2 >}{nl_o}\right)$$

где $< R^2 > / nl_o$ **отношение среднеквадратичного расстояния между концами цепи, вычисленное для всех возможных конформаций к ее длине;** $L = nl_o$ **контурная длина цепи, параметр не зависящий от конформации цепи,** l_o **– контурная длина мономерного звена, равная сумме отрезков , соединяющих середины виртуальных связей Все значения сегмента Куна вычисляются методом Монте Карло, геометрия звена уточняется квантово-химическим методом AM1.**

2.Характеристическое отношение $C_\infty = A_{fr}\backslash lo$ **(3), показывающее сколько мономерных звеньев укладывается в сегменте Кун**

3. Параметр $p = (A/l_0)k$**, показывающий, сколько ароматических колец (k) входит в сегмент Куна данного полимера**

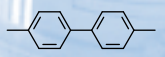
Схема получения полифенилхиноксалинимидов

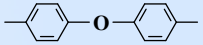


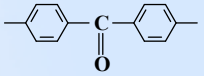
I II

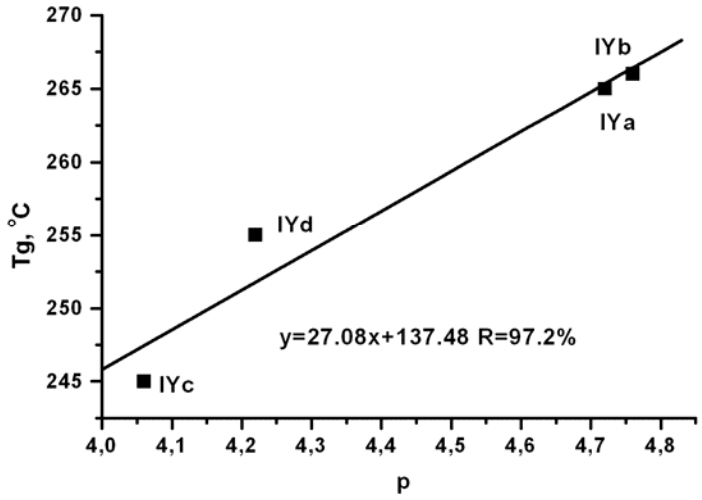
IV

IVa: Ar =

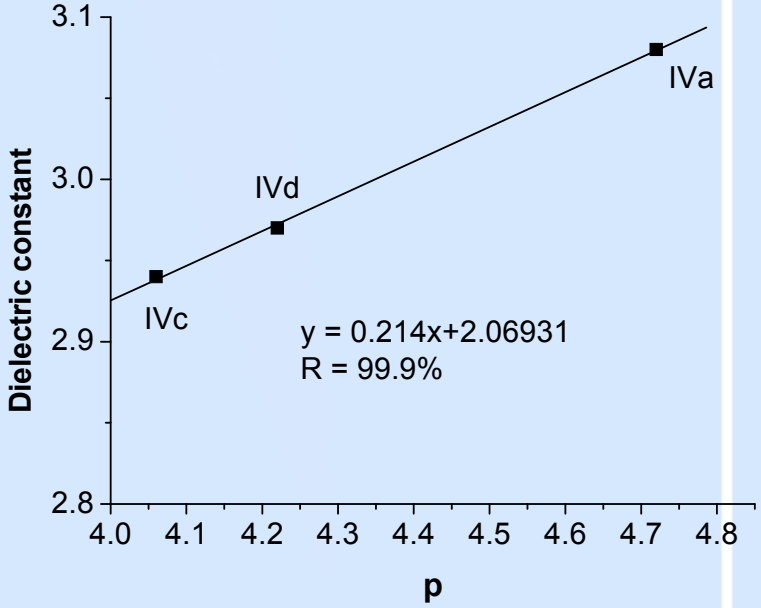
IVb: Ar = 

IVc: Ar = 

IVd: Ar = 

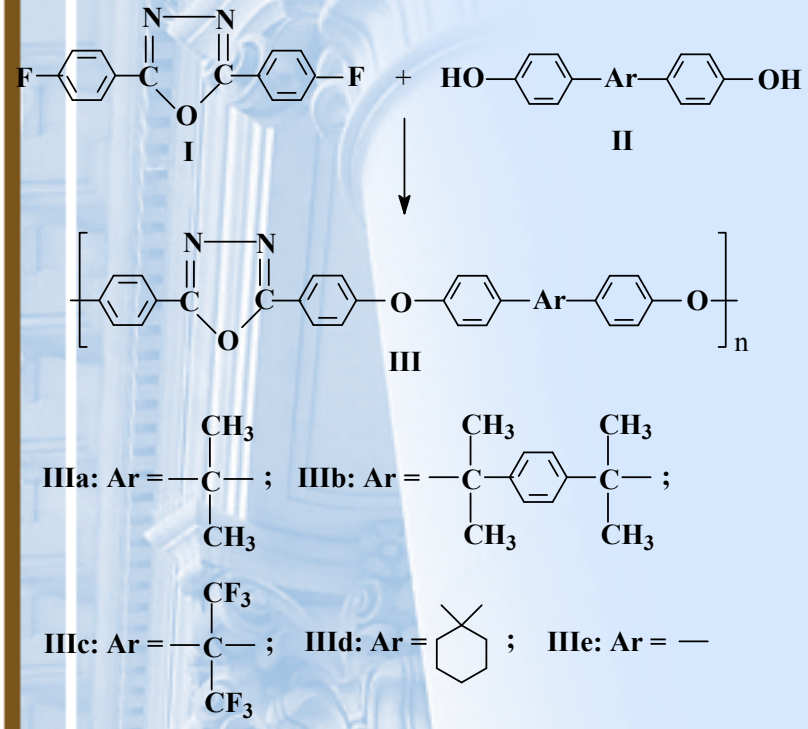


Зависимость температуры стеклования от величины p



Зависимость диэлектрической константы от величины p

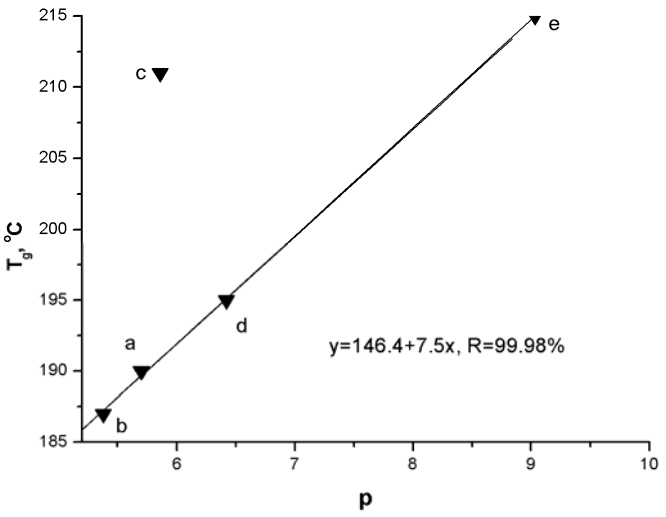
Схема получения полиэфироксадиазолов



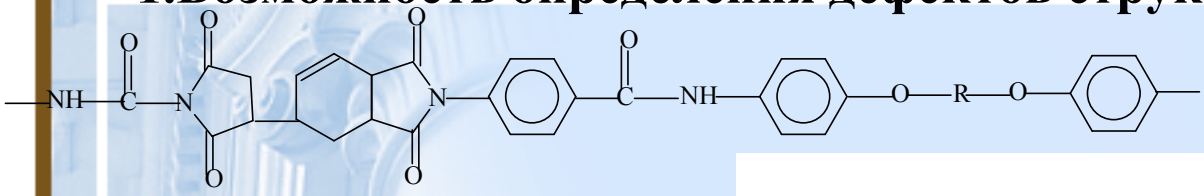
Полимеры, содержащие гексафторизопропилиденовые группировки, обычно образуют свои зависимости, поэтому точка, соответствующая полимеру с выпадает из общей зависимости

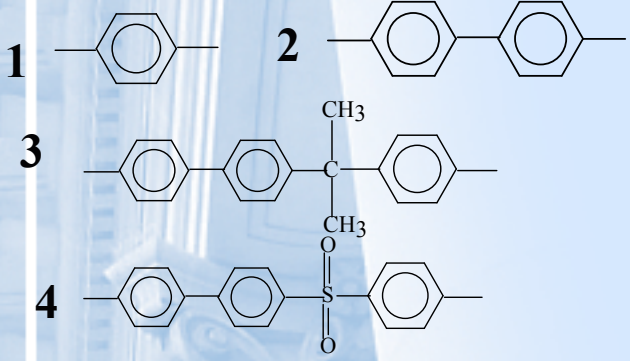
1.Возможность определить неизмеренную Tg.

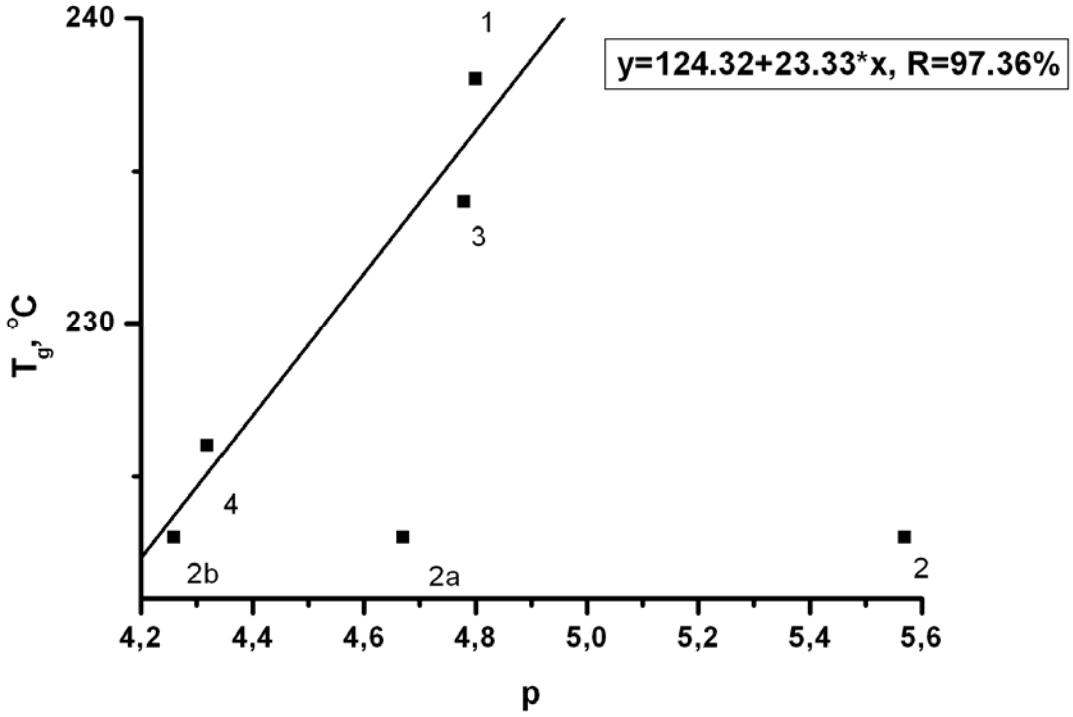
Для полимера е температура стеклования не определена экспериментально.Т.к. точки a, b и d лежат на одной прямой с коэффициентом корреляции 99,98%, то можно вычислить температуру стеклования для полимера е. Она составит 214.2°С.



1.Возможность определения дефектов структуры



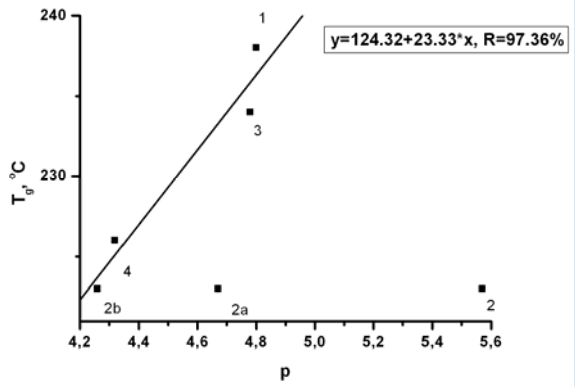


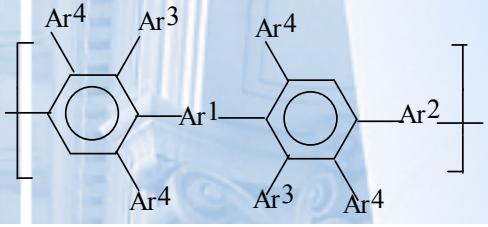


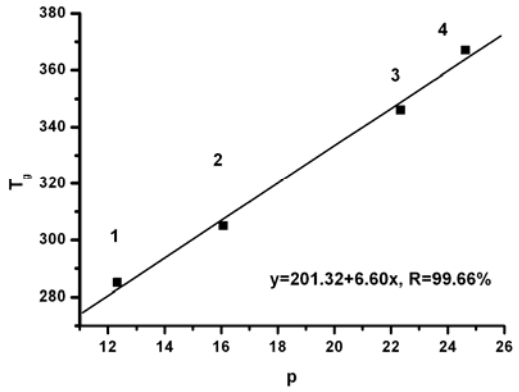
Полимер 2 возможно имеет оба дефекта:
неполную циклизацию имидного цикла (2a);
частично замену фенильных колец в пара-положении на мета положение (2b).

Зависимость температуры стеклования от числа ароматических колец в сегменте Куна

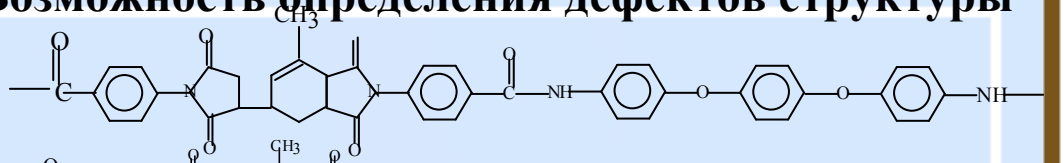
2.Возможность определения дефектов структуры



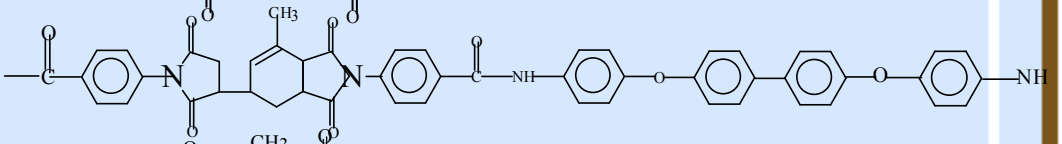




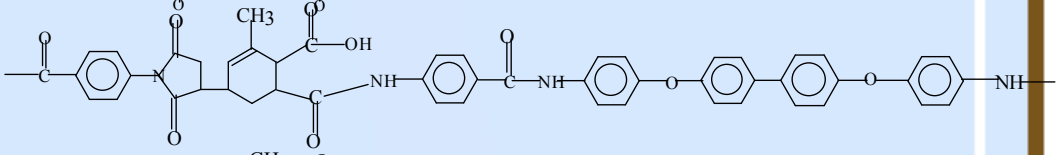
1



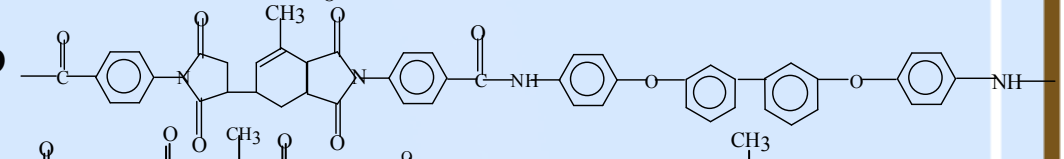
2



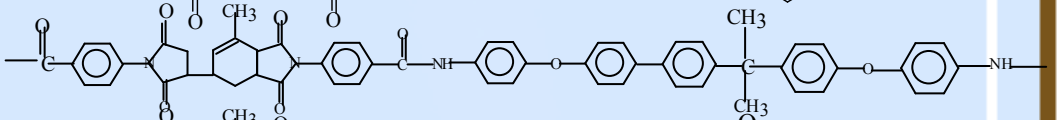
2a



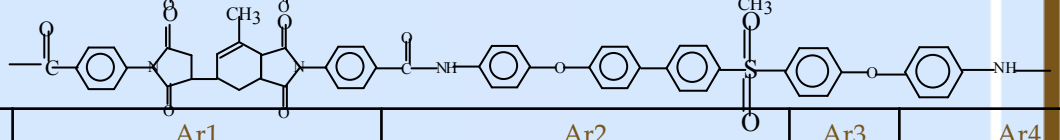
2b

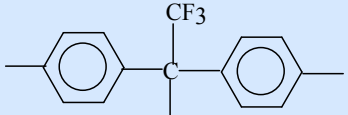
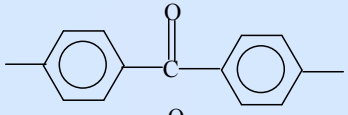
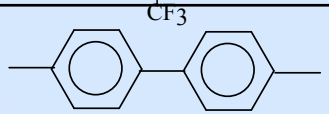
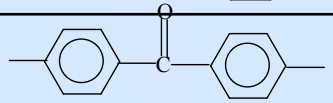
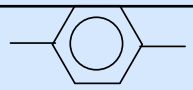
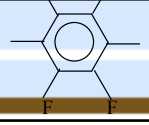


3



4



Полимер	Ar1	Ar2	Ar3	Ar4
P1			Ph	Ph
P2			Ph	Ph
P3			Ph	
P4			Ph	Ph

Статьи

1.C. Hamciuc, E.Hamciuc, M. Bruma, **I. A. Ronova** Effect of conformation rigidity on physical properties of some poly(imide-amide)s containing dimethylsilane units. J Macromol Sci. Part A 42, 61-69 2005

2. I. Blagodatskikh , A. Sakunts , V.Shaposhnikova, S. Salazkin, **I. Ronova**. Macrocyclic oligomers of an aromatic polyetherketone based on bisphenol A and difluorobenzophenone e-Polymers 2005, no. 058. http://www.e-polymers.org

3. C.Hamchiuc, E. Hamchiuc, **I.Ronova** Influence of the conformational parameters on physical properties of some aromatic poly(1,3,4-oxadiasole-ether)s Bulletin of the Polytechnic Institute of Iasi V.51 (1-2) 2006

4.C. Hamciuc, E.Hamciuc, **I. A. Ronova** Influence of the conformational parameters on physical properties of some heterocyclic polymers containing dimethylsilane units. High Perfoprmance Polymers V.18 (1), 45, 2006

5. I. Sava, **I.Ronova**, M. Bruma Synthesis of Poly(1,3,4-oxadiazole-amide-ester)s and Study of the Influence of conformational parameters on their physical properties" Polymer Journal (Japan).V.38(9) P.940-948. 2006

6. Е. А. Соколова, **И. А. Ронова** Зависимость температур стеклования некоторых полигетероариленов от конформационной жесткости цепи. Сб. статей XIY всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» Вып. 1, Яльчик 2007 стр.250-253

7. А.И.Фоменков, И.И.Благодатских, Д.Ю.Разоренов, Г.И.Тимофеева, **И.А.Ронова**, И.И.Пономарев, А.Р.Хохлов Молекулярно-массовые характеристики растворов некоторых кардовых полибензимидозолов ВМС Б, 2008, Т. 50 .№ 12, с.2167-2173

8. E.Hamchiuk, C.Hulubei, M.Bruma, **I.Ronova**, E.Sokolova Influence of conformational parameters on physical properties of some poly(imide-ether-amide)s based on epiclon Revue Roumaine de Chimie, Vol 53, no. 9,page 737-742 (2008)

9.. **И.А. Ронова**,. Процесс стеклования полигетероариленов с точки зрения конформационного анализа « Структура и динамика молекулярных систем» Сборник статей Выпуск XVI Часть 1, стр.40--46

10. **И.А.Ронова** О влиянии топологии алифатических стеклообразных полимеров на некоторые физические свойства. XV Международная научно-техническая конференция «Высокие технологии в промышленности России, Тонкие пленки в электронике» 09-11 сентября 2009, Москва. Материалы конференции стр.345-351.

11.I.Bacosca, M.Bruma, E.Hamciuc, I.A.Ronova Physical properties of aromatic polyimides containing cyano groups and their dependence on conformational rigidity peremeters. High Perform. Polym., in press (sent July 2009; accepted 8 Sept 2009, published on-line: DOI 10.1177/0954008309350784); will be published in 2010.
12. I.A.Ronova Structural aspects in polymers: interconnections between conformational parameters of the polymers with their physical properties. Structural chemistry (2010) 21:541–553
13. Inga A. Ronova • Maria Bruma Influence of chemical structure on glass transition temperature of polyimides Struct Chem (2010) 21:1013–1020

Доклады

1.M.Bruma, E.Hamciuk, I.Sava, R.Lungu, **I.Ronova**, N.Belomoina Synthesis and characterization of heterocyclic polyetherimides. European polymer congress 2005 Moscow, Russia June27-July1, P. 102 2005 Постер

2 M.Bruma, **I.Ronova**, I.Sava Influence of conformational parameters on physical properties of some (poly-1,3,4-oxadiazole-amide-esters) European polymer congress 2005 Moscow, Russia June27-July1, P. 119 2005 Постер

3. **И.А.Ронова**, Е.А.Соколова Зависимость некоторых физических свойств полигетероариленов от конформационной жесткости цепи и свободного объема. . XIX Всероссийский Симпозиум «Современная химическая физика» 22 сент. – 3 октября 2007 Пансионат МГУ «Буревестник», г. Туапсе, Тезисы с. 215 Устный доклад

4. **И.А.Ронова** Факторы, влияющие на процесс стеклования полигетероариленов. XIV Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекулб 15-21 июня 2008 г. Челябинск, Тезисы с.6-5 Устный доклад

5.Е.А.Соколова, **И.А.Ронова** Зависимость температур стеклования полигетероариленов от конформационной жесткости и свободного объема XIV Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул, 15-21 июня 2008 г. Челябинск стр. Б-12 Постер

6. **И.А.Ронова**, А.Ю.Алентьев, М.Н.Видякин, Е.А.Соколова Влияние конформационной жесткости и свободного объема на физические свойства полигетероариленов. XIY Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем» 25июня-3июля 2007г.,Яльчик с.201 Устный доклад

7. I.Bacosca, M.Bruma, E.Hamciuc, I**.A.Ronova** Physical properties of aromatic polyimides containing cyano groups and their dependence on conformational rigidity peremeters. 8th European Technical Symposium on Polyimides &High Performance Functional Polymers. Universite Montpellier, France 9-11 June, 2008, Stepi programme, posters, p. P-35 Постер

8.**И.А.Ронова** Процесс стеклования полигетероариленов с точки зрения конформационного анализа. XVI Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»б Йошкар-Ола 29.06-4.07.09, стр.191 Устный доклад

9. I.Bacosca, E.Hamchiuc, M.A.Bruma, **I.A.Ronova**, L.N.Nikitin Stady of polyimides containing flexible groups. International semiconductor conference. Sinaia Romania 12-14 oct 2009 Постер

II.Конформационная жесткость и мембранные характеристики

Занятый объем V_{occ} = Ван дер Ваальсов объем V_w + мертвый объем V_{dead}

Доступный объем

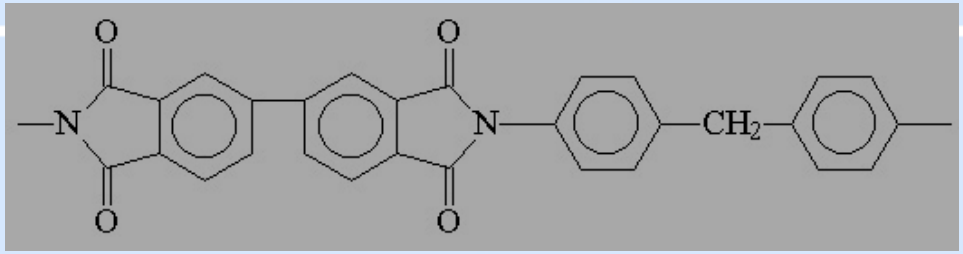
$$V_{acc} = 1/\rho - \frac{N_A V_{occ}}{M_o}$$

где ρ - плотность полимера, V_{occ} – занятый для данного газа объем полимера, M_o - молекулярный вес звена, NA – число Авогадро.

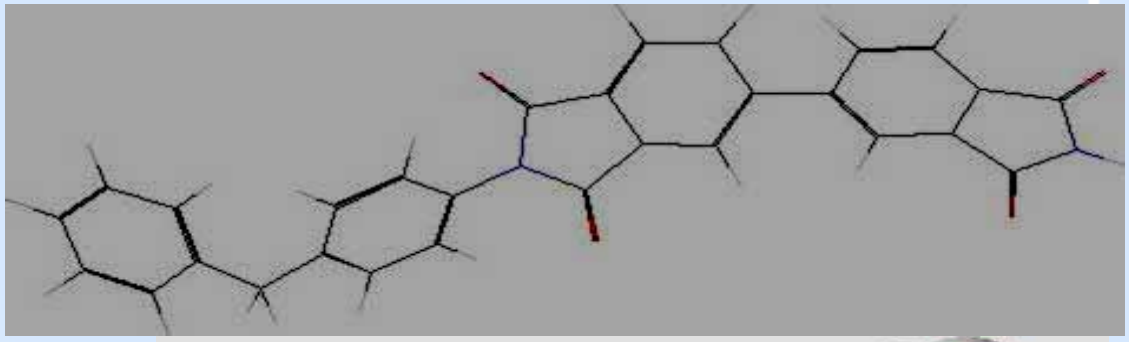
Удельный доступный объем

$$FAV = \rho * V_{acc}$$

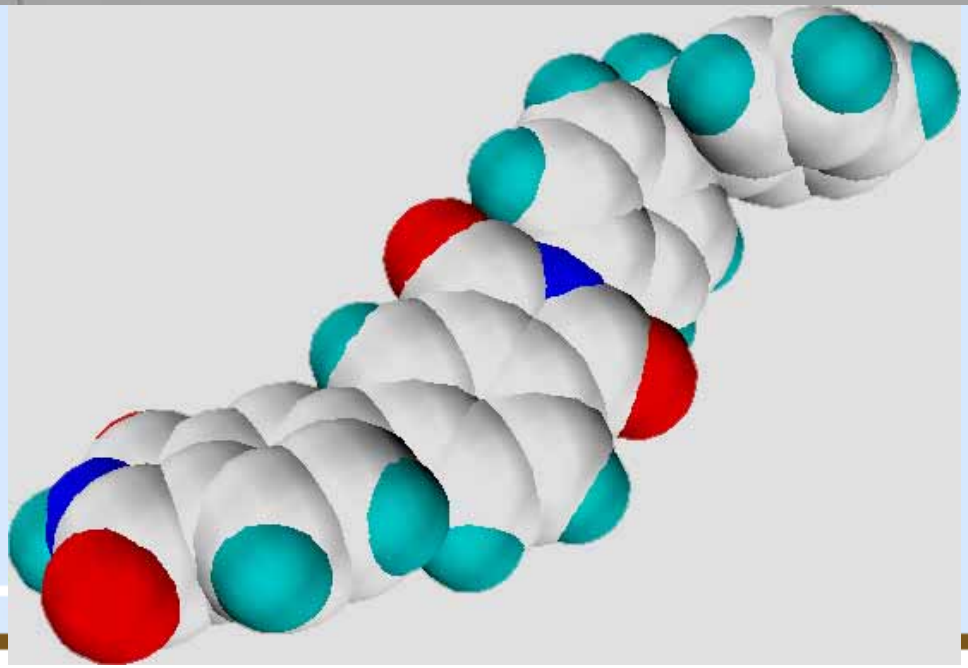
Молекулярное звено



Уточненная структура



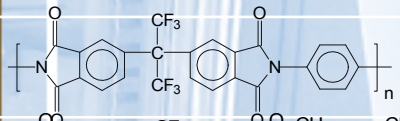
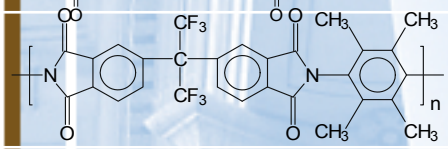
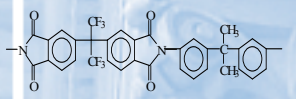
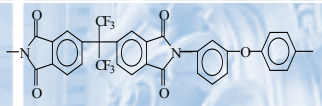
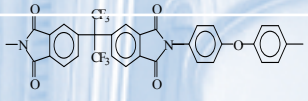
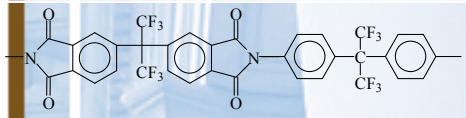
Ван дер Ваальсова поверхность



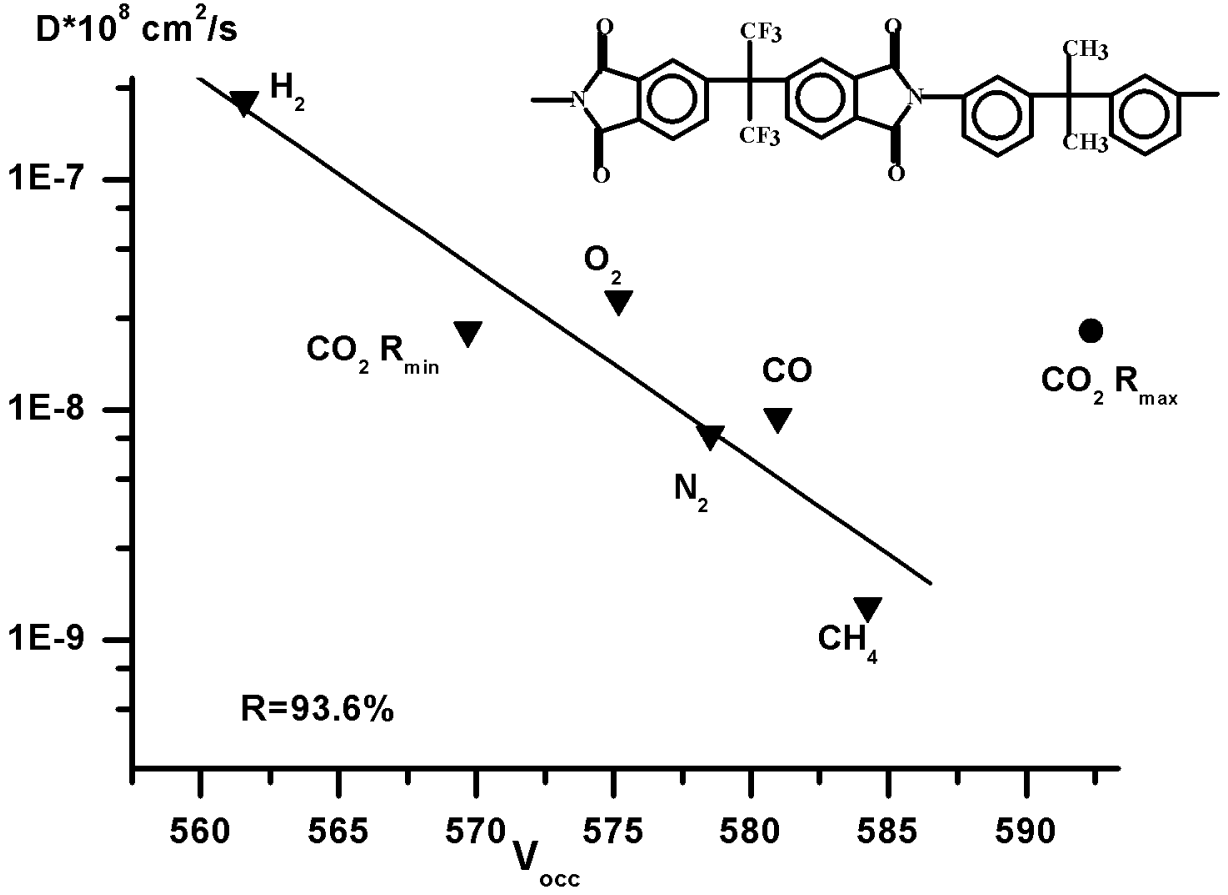
Максимальные и минимальные радиусы сфер и Ван дер Ваальсовы объемы молекул газа

Молекула газа		r_{ij},Å	R_{max}(Å)	R_{min}(Å)	Δ(Dmax – Dmin), Å	V_{wdv} (Å^3)
CO_2		C-O 1.123	2.52	1.80	2.44	30.87
CH_4		C-H 1.08	2.25	-	0	29,64
CO		C-O 1.123	2.14	1.80	0.68	27.94
N_2		N-N 1.1	2.07	1.57	1.00	25.4
O_2		O-O 1.2	1.96	1.36	1.20	17,07
H_2		H-H 0.74	1.54	1.17	0.74	9.77

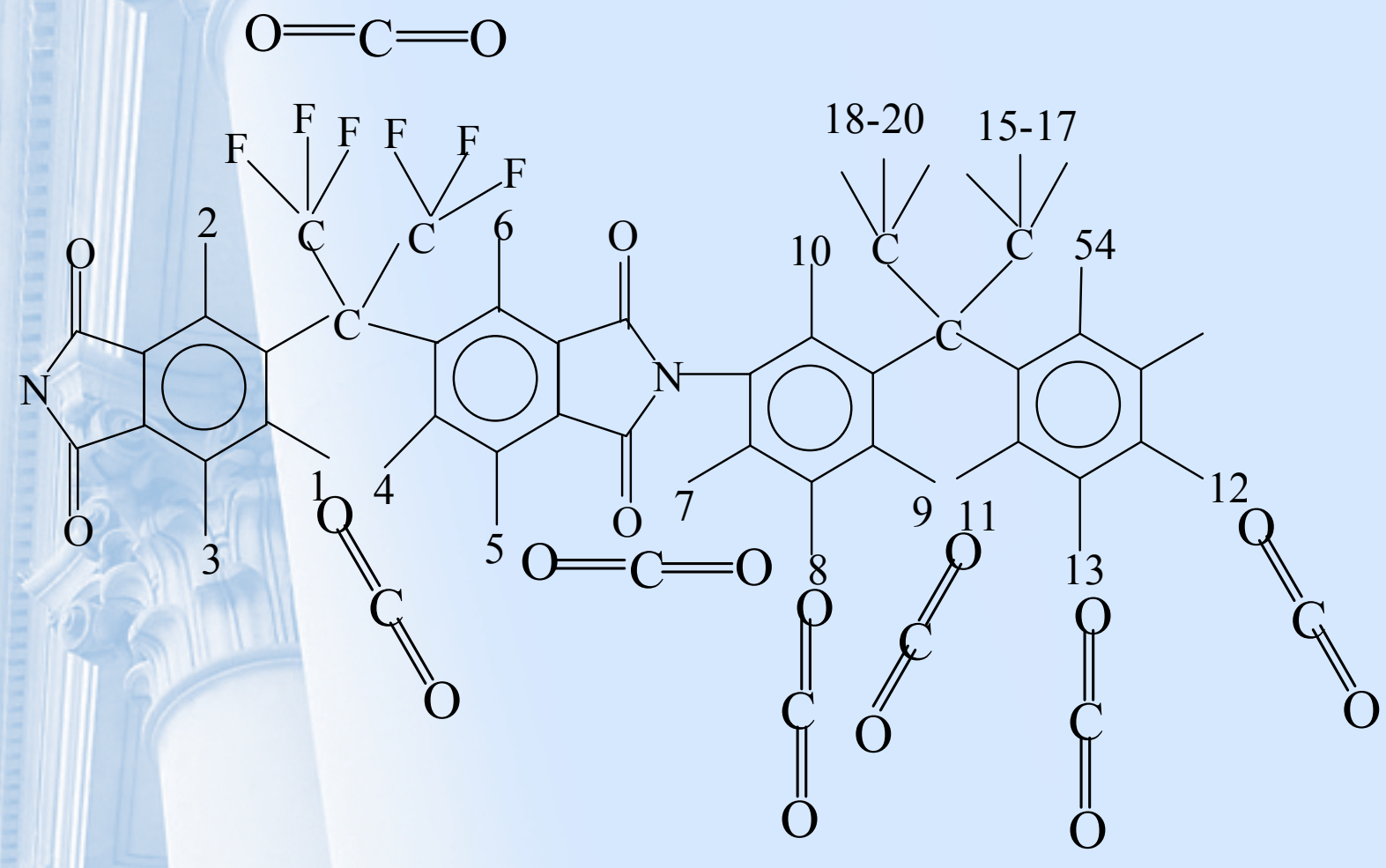
Сравнение средних размеров микрополостей (Mp) в полиимидах, вычисленных методом обкатки (RM) и экспериментально найденных методом аннигиляции позитронов (AP)

Polymer	V_{occ} $см^3/g$	V_{acc} $см^3/g$	N_{Mp} 10^{21} $см^{-3}$	R_{Mp}, Å RM	R_{Mp}, Å AP
	411.369	0.2213	1.3	3.44	3.43
	476.480	0.2691	0.8.5	4.23	4.20
	498.695	0.2204	1.6	3.20	3.19
	499.956	0.2162	1.6	3.18	3.19
	546.010	0.2323	1.6	3.26	3.25
	579.066	0.2247	1.1	3.62	3.62

Зависимость коэффициентов диффузии от занятого объема в системе «один полимер разные газы»



Положение молекулы газа CO_2 вблизи мономерного звена

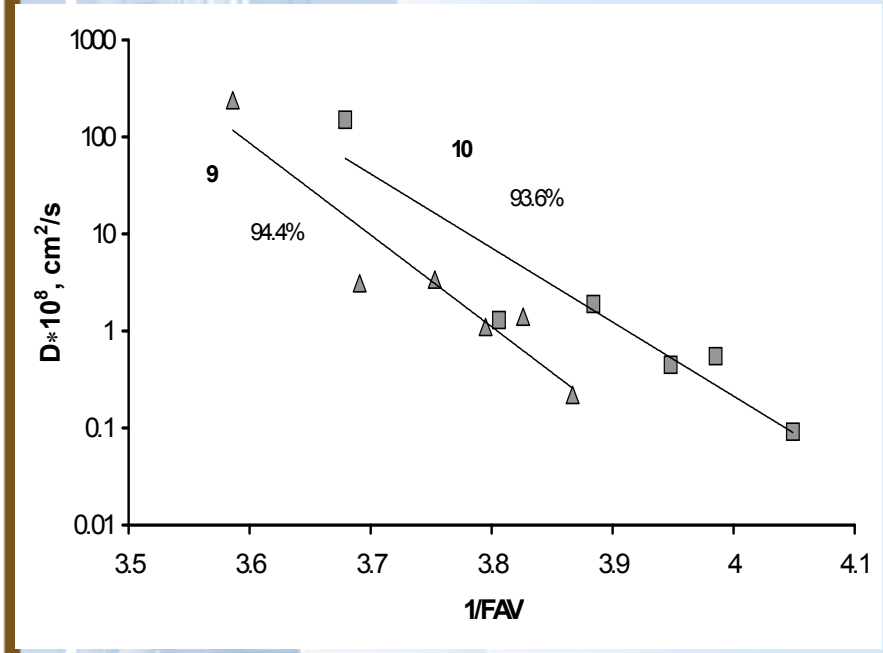


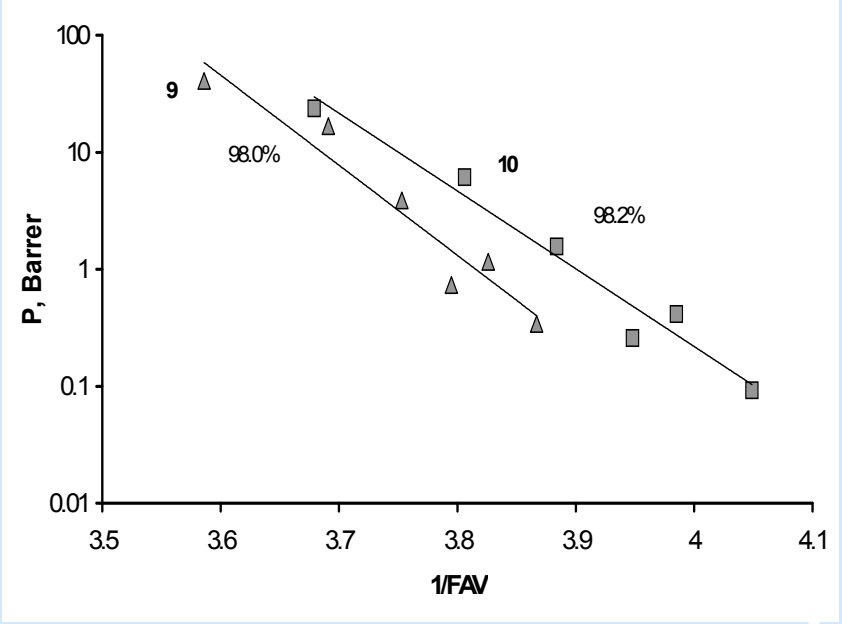
Удельный доступный объем система «один полимер-разные газы»

$$FAV = V_{acc}/V_{sp} = V_{acc}\rho$$

$$D = A_{20}\exp(-B_{20}/FAV) \qquad (1)$$

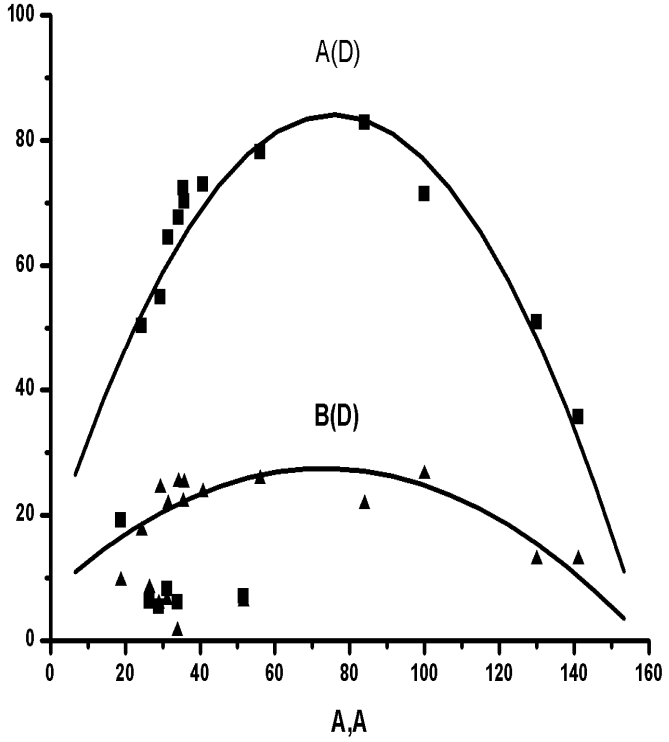
$$P = A_{21}\exp(-B_{21}/FAV) \qquad (2)$$

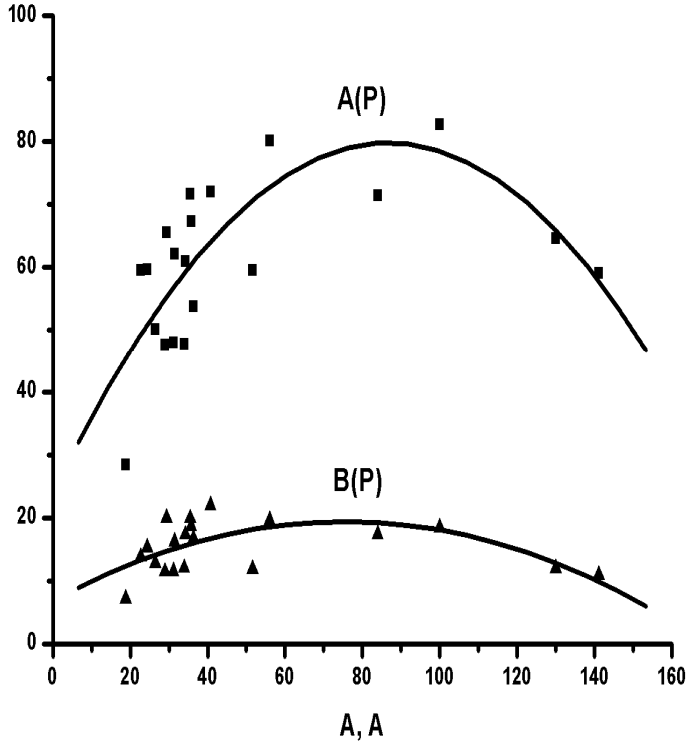




Зависимость параметров A и B в уравнениях

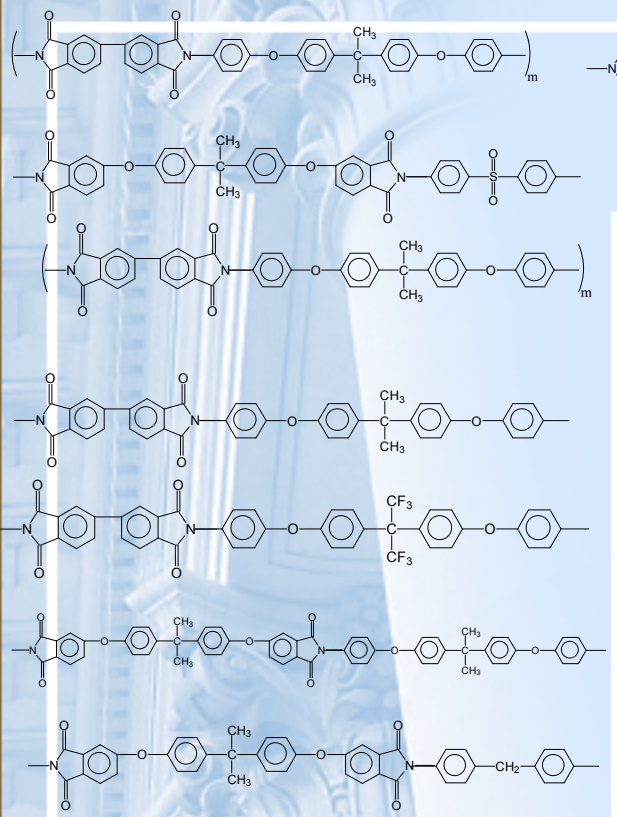
D = Aexp(-B/FAV) P = A*exp(-B/FAV) от сегмента Куна

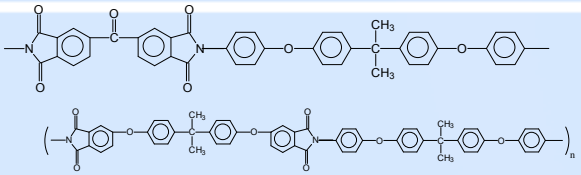


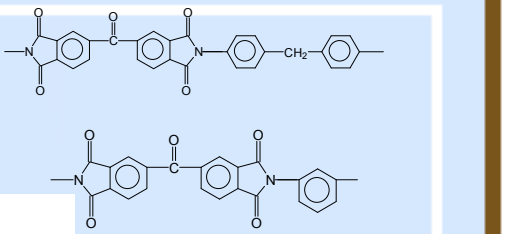


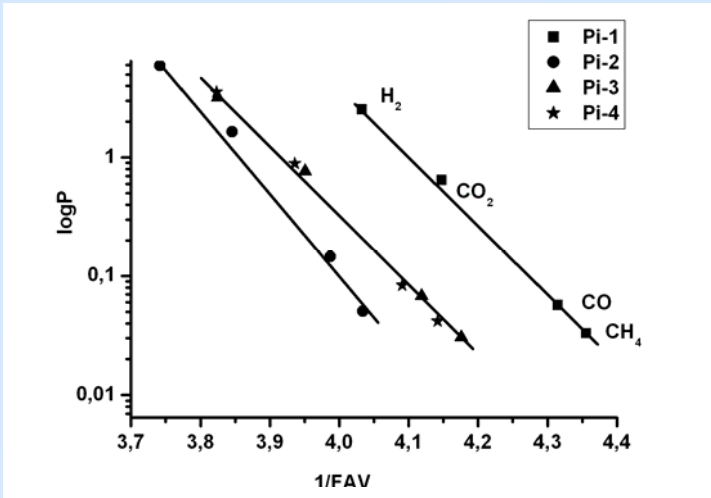
Сегмент Куна

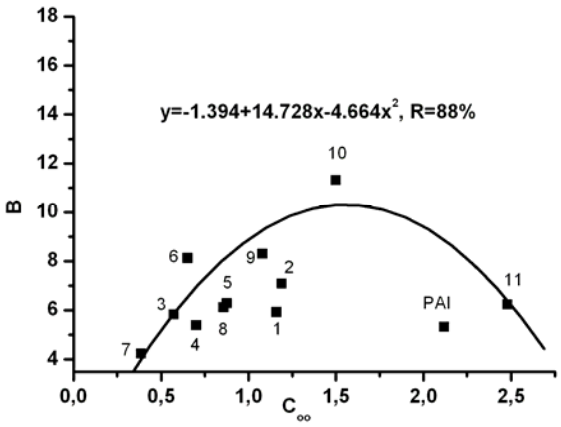
$$A = \lim_{n\to\infty}\left(\frac{< R^2 >}{nl_o}\right)$$



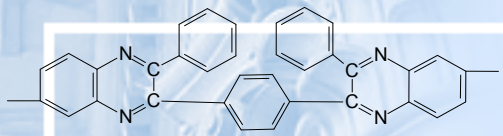




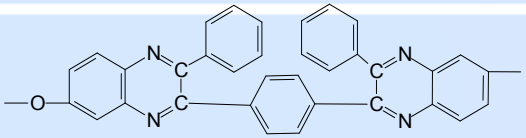




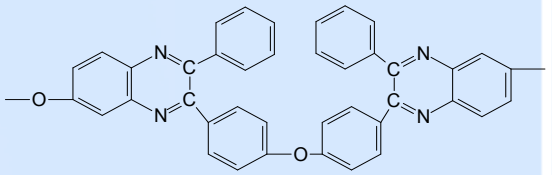
Зависимость от характеристического отношения $C_\infty = A_{fr} \backslash l_o$



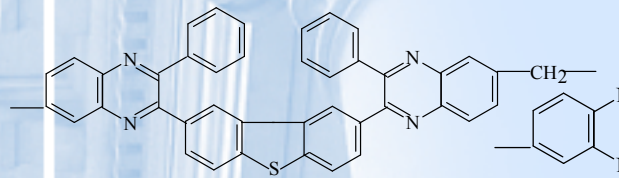
PhQ-1



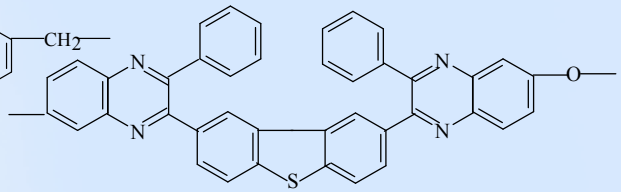
PhQ-2



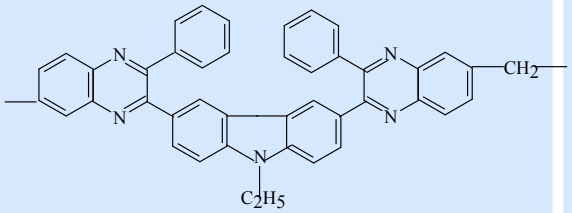
PhQ-3



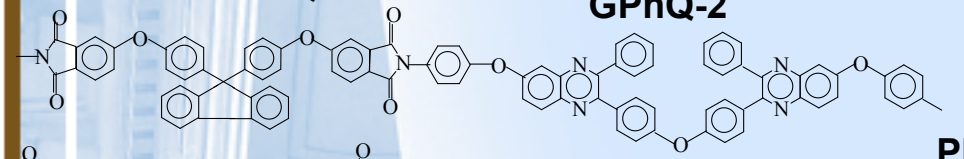
GPhQ-1



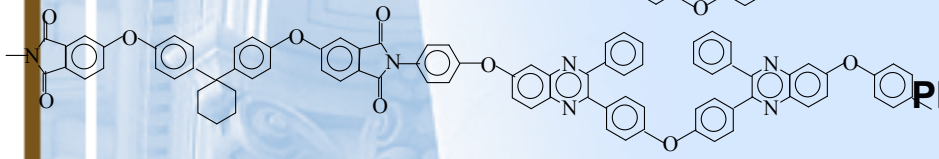
GPhQ-2



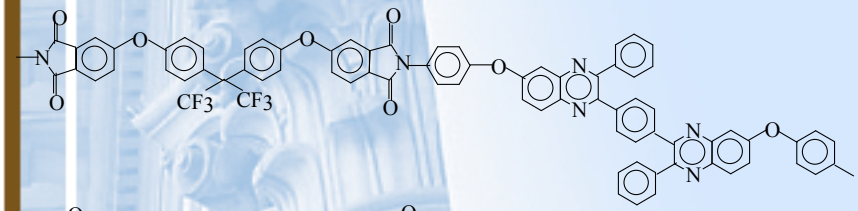
GPhQ-3



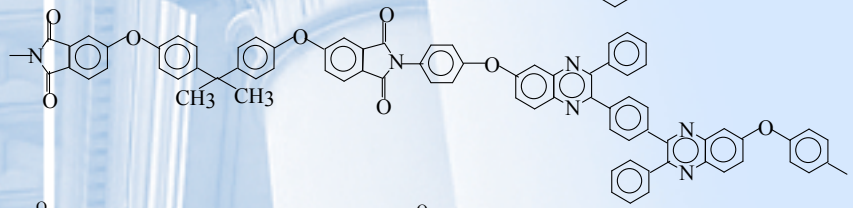
PIPhQ-1



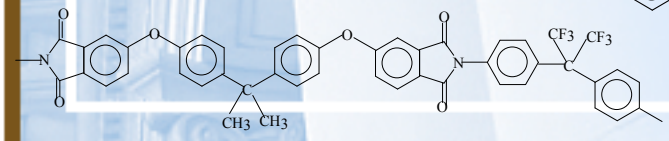
PIPhQ-2



PIPhQ-3

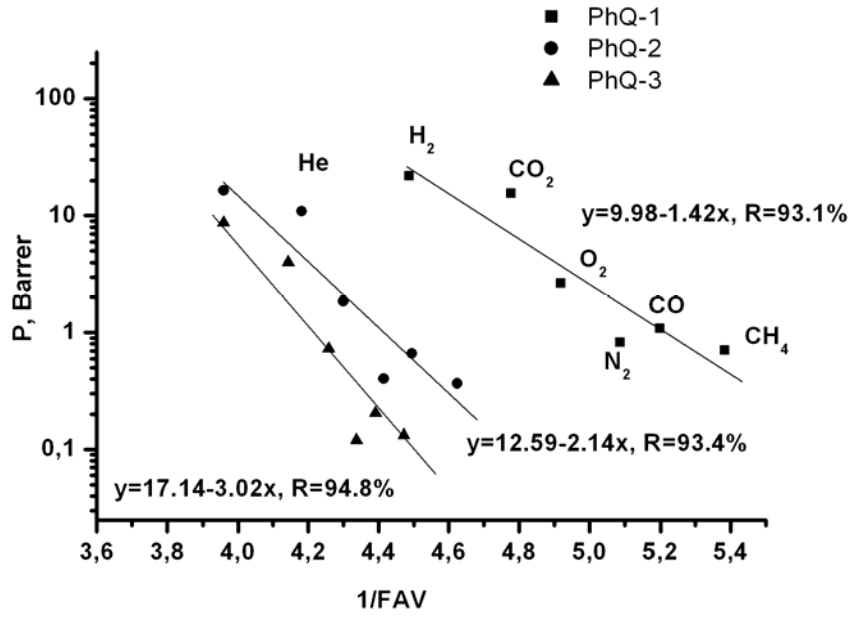


PIPhQ-4



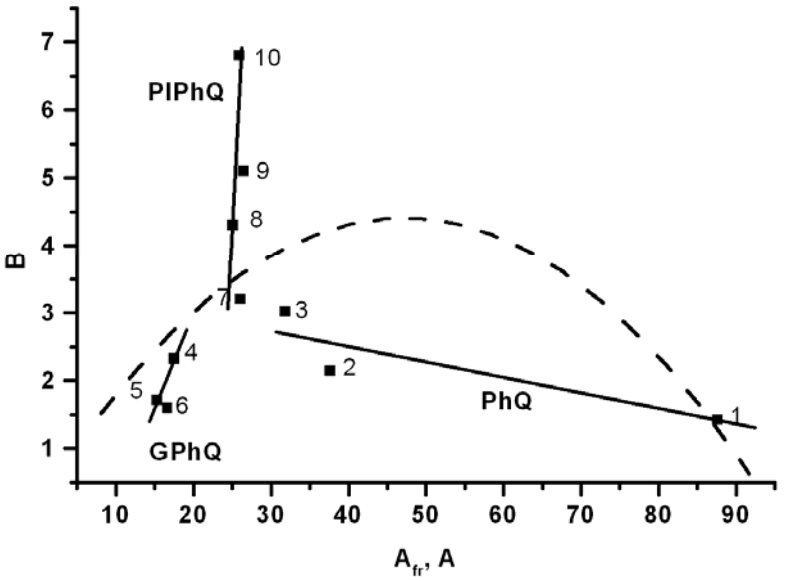
PI

При сравнении поведения полимеров PIPhQ с близким по строению полиимидом следует, что общая селективность по всем рассматриваемым газам с введением в мономерное звено фенилхиноксалинового фрагмента падает при возрастании свободного объема в полимерах.



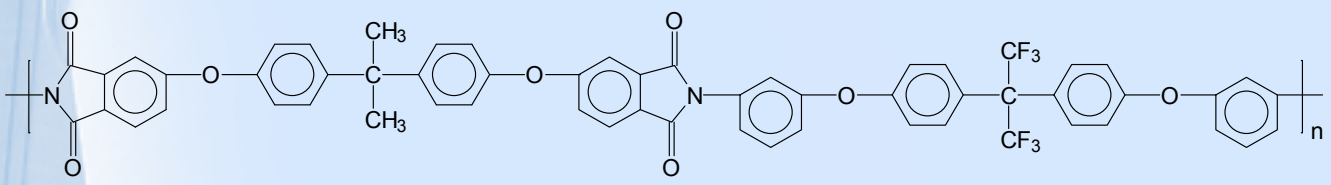
Наклоны (общая селективность по всем газам) B образуют зависимость с максимумом от сегмента Куна

В стеклообразном состоянии число мелких микрополостей возрастает по сравнению с Пи, поэтому возрастает селективность пар газов H2/G

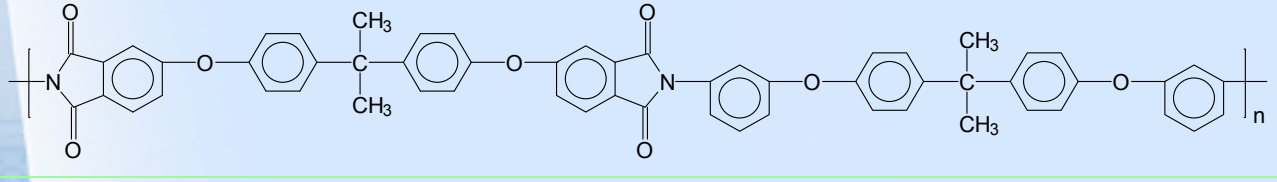


Чтобы выяснить влияние на мембранные свойства полимера процесса приготовления пленки, были отлиты два образца: один стандартным методом, а другой подвергался кондиционированию в течение месяца

ПЭИ-1

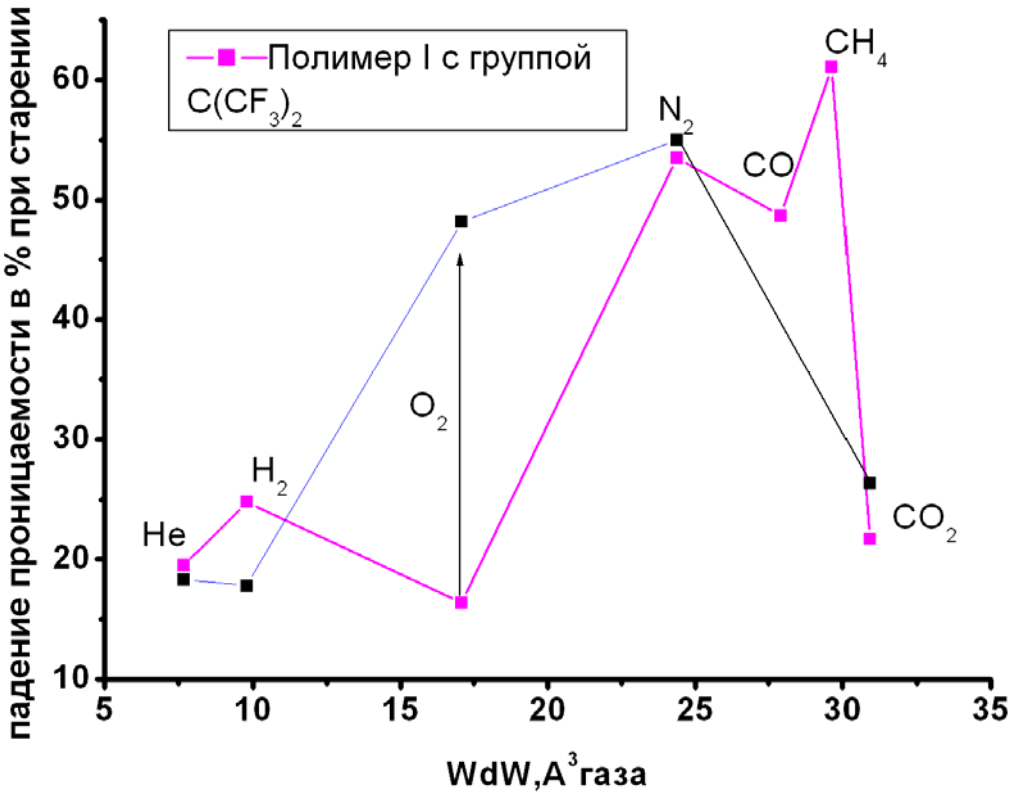


ПЭИ-2



Conformational parameters of polymers

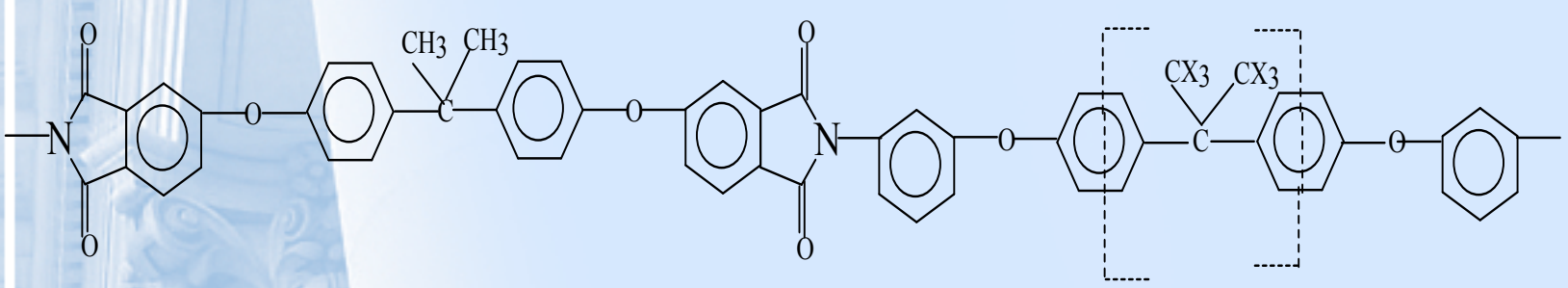
Polymer	l_o	A_{fr}	A_h	C_∞	p
PEI-1	41.85	17.98	24.86	0.594	4.75
PEI-2	41.85	17.98	18.34	0.438	3.51



Зависимость падения коэффициентов проницаемости от Ван дер ваальсовых размеров газа

Изменение свободного объема

	C(CF3)2	C(CH3)2
свежие пленки	0.2207	0.2089
после кондиционирования	0.2154	0.1990
уменьшение свободного объема в%	2.40	4.69

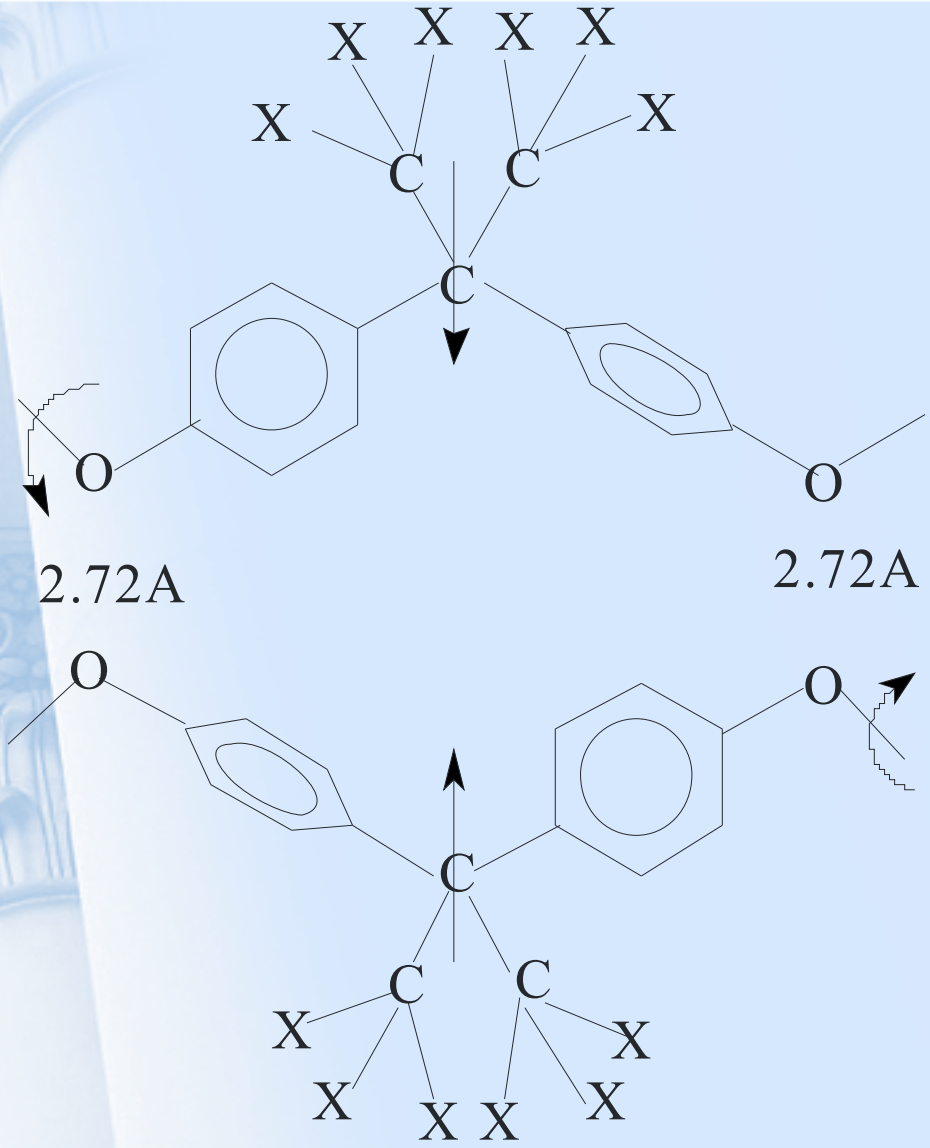


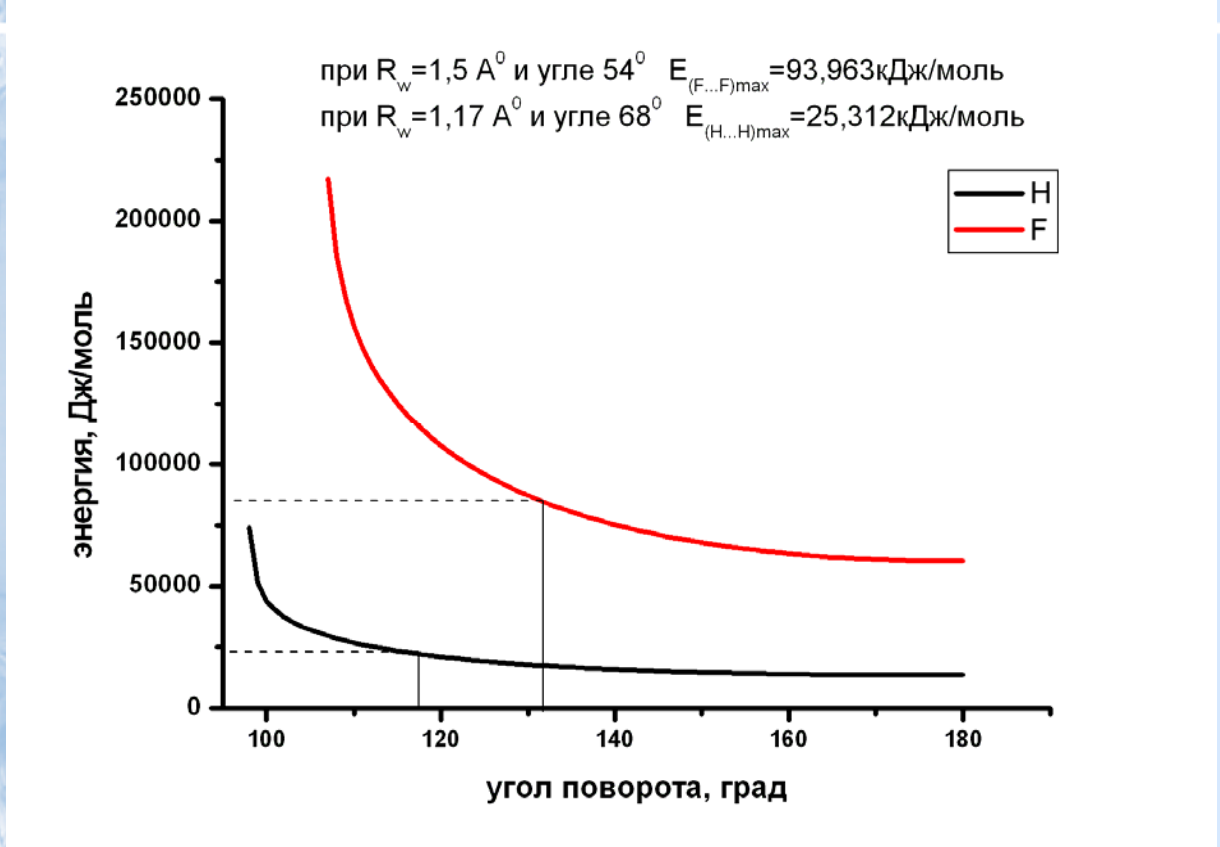
Заряды на атомах F (PEI-1) и атомах H (PEI-2) в группе CX_3
Вычислялись квантово-химисеским методом AM11:

PEI-1 6*(-0.1545)= - 0.927

PEI-2 6*(+0.0788)= +0.473

Кулоновское отталкивание между гексафторизопропилиденовыми группами формирует микрополости, которые не исчезают при кондиционировании


X
X
X
X
X
X
C
C
C
O
O
2.72A
2.72A
O
O
C
C
C
X
X
X
X
X
X



Зависимость энергии отталкивания от угла между гексапропилиденовыми группами для полимеров ПЭИ-1 (красная линия) и полимера ПЭИ-2 (черная линия).
Ван дер вальсов радиус атома фтора 1.5Å, Ван дер Ваальсов радиус атома водорода 1.17 Å

Статьи

1.А.Ю. Алентьев, **И.А. Ронова**, Б.В. Щукин, Ю.П. Ямпольский Связь газопроницаемости стеклообразных аморфных полимеров с конформационной жесткостью цепи ВМС серия А, 2007, том 49, № 2, С. 336–346

2.. **И.А. Ронова**, А.Р.Хохлов, Б.В. Щукин Влияние занятого и доступного объема на транспортные Параметры стеклообразных полимеров., ВМС, серия А, 2007, том 49, №‹ 5, 796–812

3. Д.А.Русов, **И.А.Ронова**, А.Ю.Аленьтьев О транспортных характеристиках фенилированных полифенилено . Сб. статей XIY всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» Вып. 1, Яльчик 2007 стр.241-245

4. **И.А.Ронова**, А.Ю.Алентьев, М.Н.Видякин, Bruma, E.Hamchiuk, R.Lungu Влияние на транспортные свойства включения в полимерные цепи полиимидов фенилхиноксалиновых фрагментов Там же Вып. 1, Яльчик 2007 стр.236-240.

5. М. Н. Видякин, Ю. Н. Лазарева, Ю. П. Ямпольский, А. Ю. Алентьев, **И. А. Ронова**, M. Bruma, E.Hamchiuk, R.Lungu Транспортные свойства полиимидов с фрагментами фенилхиноксалинов ВМС, серия А, 49(9), 1045-1052, 2007

6. М. Н. Видякин, Ю. Н. Лазарева, А. Ю. Алентьев, Д. А. Руссов, Ю. П. Ямпольский, **И. А. Ронова**, М. Л. Кешт Транспортные свойства полифенилхиноксалинов с гетероциклическими фрагментами ВМС, серия А, 49(10) 1878-1884

7. . **I. Ronova**, E.A. Sokolova, M.Bruma Influence of chemical structure of the repeating unit on physical properties o aromatic polymers containing phenylquinoxaline rings J.Polym.Sci.,Part B, Polym.Phys. Vol. 46, 1868–1877 (2008)

8. **И.А. Ронова**, Б.В. Щукин, Е.А. Соколова, Специфические взаимодействич в полимерной матрице полигетероариленов при диффузии газов Техномаш Высокие технологии в промышленности России ОАО ЦНИТИ "Техномаш"; 2008, с277-282

9. **И.А. Ронова**, Е.А. Соколова, А.А.Рey Влияние метода приготовления образца полимера на распределени свободного объема в полимерной матрице полиэфиримидов. Там же 2008, с258-263

10. *A. Alentiev, M.Yablokova, Yu.Lazareva, M.Vidyakin, Yu.Kostina, Yu.Yampolskii, E.Antipov, A.Rusanov,* ***I.Ronov*** *A.Kuznetsov, M.Bruma* Thermostable polymers for membrane gas separation: influence of supramolecular structure on permselectivity 8th International Symposium on Polyimides High Rerformace Polymers-Stepi 8 Montpellier, 9-11 June 2008 p.447-458

11. Ю.Н. Лазарева, М.Н. Видякин, А.Ю. Алентьев, М.Ю. Яблокова, А.А. Кузнецов, **И.А. Ронова**, , Ю.П. Ямпольский Транспортные свойства полиимидов на основе диангидрида бензафенонтетракарбоновой кислоты и различных диаминных фрагментов ВМС, Серия А, 2009, том 51, № 10, с. 1752–1759

Доклады

1.**I.Ronova**, B.Schukin, A.Alentiev, Yu.Yampolskii The influence of chemical structure and topology of monomer unit and gas molecule on the transport properties of glass polymers of different types. European polymer congress 2005 Moscow, Russia June27-July1, P. 203 2005 Постер

2..Видякин М.Н.,Лазарева Ю.Н., Алентьев А.Ю., Ямпольский Ю.П., **Ронова И.А**., Брума М. Транспортные характеристики новых полиимидов с фенилхиноксалиновыми фрагментами. XIII Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем» 25июня-1июля 2006г.,Яльчик с.53. Стенд

3.Б.В.Щукин, **И.А.Ронова**, А.Ю.Алентьев, Е.А.Соколова Влияние специфических взаимодействий в полимерной матрице на процесс диффузии. XIII Всероссийская конференция Там же с.295 Устный доклад

4.Б.В.Щукин, **И.А.Ронова,** Е.А. Соколова Зависимость свободного объема в полимерной стеклообразной пленке при транспорте газов от строения мономерного звена и специфических взаимодействий. XIIIСимпозиум по молекулярному взаимодействию и конформациям молекул 19-23 июня 2006г. г.Санкт-Петербург, с.29, Устный доклад

5.B.V.Schukin, **I.A.Ronova**, A.Yu.Alentiev, E.A.Sokolova Specific Interactions between polymer chain and gas molecules in diffusion processes. International Workshop “Statistical Mechanics of Polymers, New Developments” June 6-11 2006, MSU, Moscow, Russia Стенд

6.М.Н.Видякин, Ю.Н.Лазарева, А.Ю.Алентьев, Ю.П.Ямпольский, М.Ю.Яблокова, **И.А.Ронова**, М.Брума Транспортные характеристики новых полиимдов с фенилхиноксалиновыми фрагментами. Сб. статей XIII всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» Яльчик 2006 стр.181-184 Постер

7. **И.А.Ронова**, А.Ю.Алентьев, М.Н.Видякин, M.Bruma, E.Hamciuc, R.Lungu Влияние на транспортные свойства включения в полимерные цепи полиимидов фенилхиноксалиновых фрагментов IY Всероссийская каргинская конференция «Наука о полимерах 21 веку», Москва, МГУ 29-января-2 февраля 2007г., Тезисы, т.3, с.212, Стенд

8. **И.А.Ронова,** Е.А.Соколова, А.Ю.Алентьев, А.Л.Русанов Влияние фторзамещения и предыстории образца на транспортные характеристики полиэфиримидов. Там же Тезисы, т.3, с.353 Стенд

9. А.Ю. Алентьев, М.Ю. Яблокова, Ю.Н. Лазарева, М.Н. Видякин, Ю.В.Костина, А.Л.Русанов, **И.А. Ронова**,А.А. Кузнецов, Термостойкие поликонденсационные полимеры, как мембранные материалы: влияние надмолекулярной структуры на селективность газоразделения. XY Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем» 30июня-4июля 2008г., Яльчик с.8 Устный доклад

10. н A.Alentiev, M. Yablokova, Yu. Lazareva, M.Vidyakin, Yu.Kostina, Yu.Yampolskii, E.Antipov, A.Rusanov, **I.Ronova,** A.Kuznetsov, M.Bruma. Thermostable polymers for membrane gas separation: the influence of supramolecular structure on permselectivity 8th European Technical Symposium on Polyimides &High Performance Functional Polymers. Universite Montpellier, France 9-11 June, 2008,, Stepi programme, conferences, p. C-45 Устный доклад

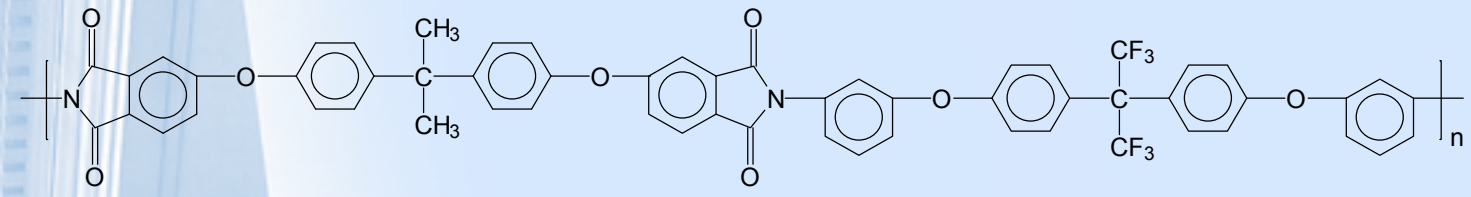
11. Ю.Н. Лазарева, А.Ю. Алентьев, М.Н. Видякин, Ю.П. Ямпольский, **И.А. Ронова**, А.В.Ребров, Е.М.Антипов Влияние надмолекулярной структуры полиимидов на их транспортные свойства. Научная конференция ИНХС РАН, посвященная 75-летию Института,Сборник тезисов, Москва 2009, стр.171. Постер

12.А.Ю.Алентьев, Ю.П.Ямпольский, Е.А.Антипов, Ю.В.Костина, Г.Н.Бондаренко, **И.А.Ронова** Термостойкие полигетероарилены как перспективные мембранные материалы: связь жесткости цепей и упорядоченности их упаковки с селективностью газоразделения. III Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии» 27-30 октября 2009 г. г.Звенигород, Сборник тезисов т.1, стр.72 Постер

13.J. Kostina, G. Bondarenko, A. Alentiev, Yu. Yampolskii, **I. Ronova** Polymer-solvent interaction as a factor influenced on properties and gas separation characteristics of polymer films Euromembrane 2009. The EMS conference. 6-10 September 2009, Montpellier, France, p.43 Устный доклад

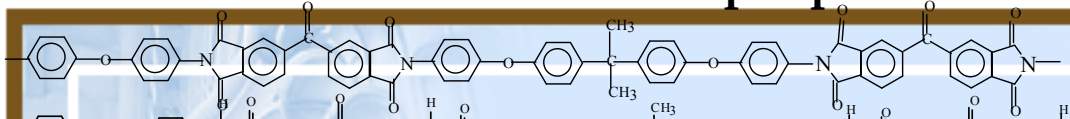
3. Изменение свободного объема под действием сверхкритического CO_2

Набухание полиэфиримида

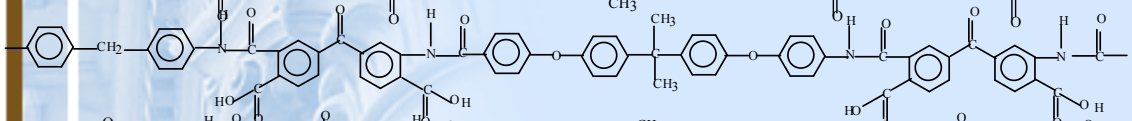


Образец	ρ г/см^3	Падение ρ %	$V_{св}$ см3/г	Увеличение $V_{св}$ %
исходный	1.368		0.2178	
40^{o}C, 120 бар	1.28	-6,43	0.2681	23,1
60^{o}C, 120 бар	1.17	-14,47	0.3415	56,8

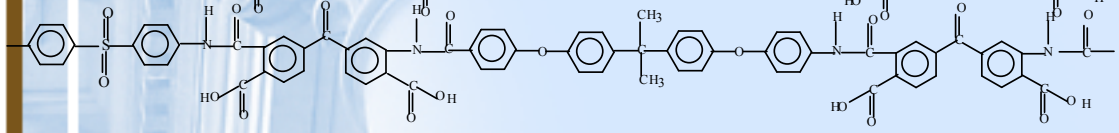
Полигетероарилены



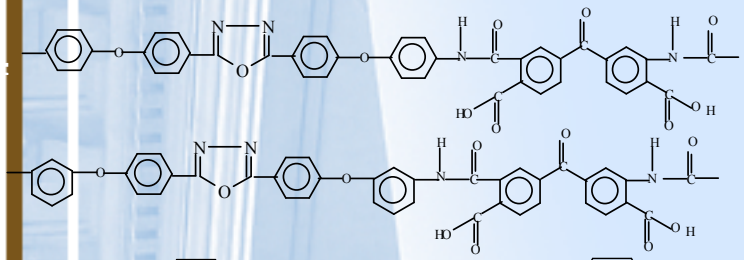
AMIC



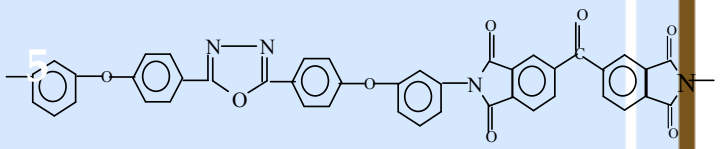
AMIC

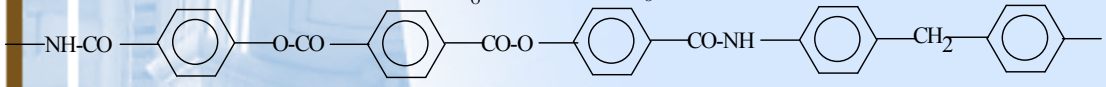


AMIC

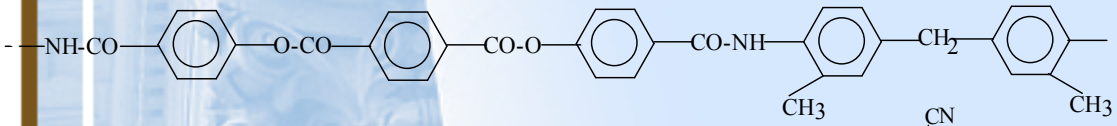


OXAD

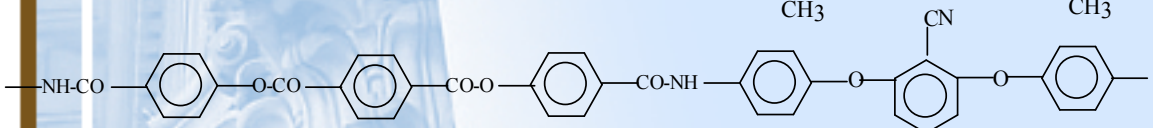




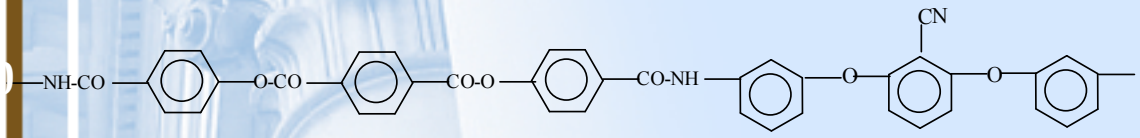
PEAM



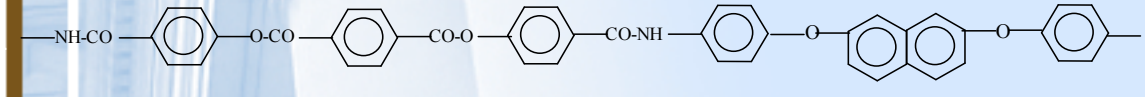
PEAM



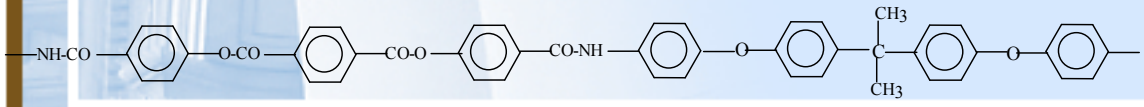
PEAM



PEAM



PEAM



PEAM

Изменение плотности (ρ) и свободного объема (V_f) после набухания в СК CO_2 .

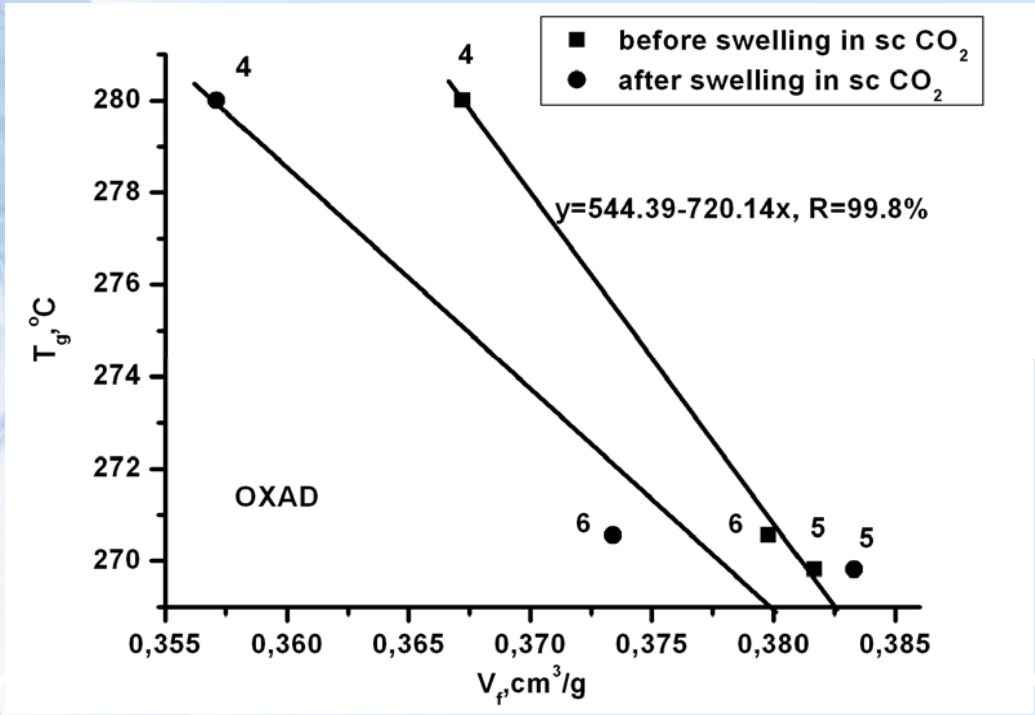
Полимер	ρ_1 , g/cm^3, до набухания в CO_2	V_{f1} , cm^3/g, до набухания в CO_2	ρ_2 , g/cm^3, после набухания в CO_2	V_{f2}, cm^3/g, после набухания в CO_2	$\Delta V = V_{f2} - V_{f1}$, g/cm^3 % отV_{f1}
1	1.317	0.2342	1.319	0.2330	- 0.012
2	1.311	0.2384	1.295	0.2479	0.0095, 3.98%
3	1.329	0.2035	1.322	0.2075	0.0040, 1.96%
4	1.391	0.3672	1.411	0.3570	- 0.0102
5	1.369	0.3817	1.366	0.3833	0.0016, 0.4%
6	1.364	0.3798	1.376	0.3734	-0,0064
7	1.259	0.2416	1.302	0.2154	-0,0262
8	1.256	0.2385	1.246	0.2441	0,0056, 2.35%
9	1.308	0.2358	1.313	0.2328	- 0.003
10	1.296	0.2428	1.315	0.2317	- 0.0111
11	1.299	0.2538	1.344	0.2280	- 0.0258
12	1.233	0.2673	1.259	0.2506	- 0.0113

1.Понижение свободного объема после набухания СК-CO_2 можно объяснить абсорбцией CO_2 полимерной матрицей с образованием диполь-дипольног о взаимодействия между квадруполем CO_2 и водородом амидной группы.

Сумма энергии образования CO_2 и полимера E = E1 + E2 = –181.74 ккал/моль

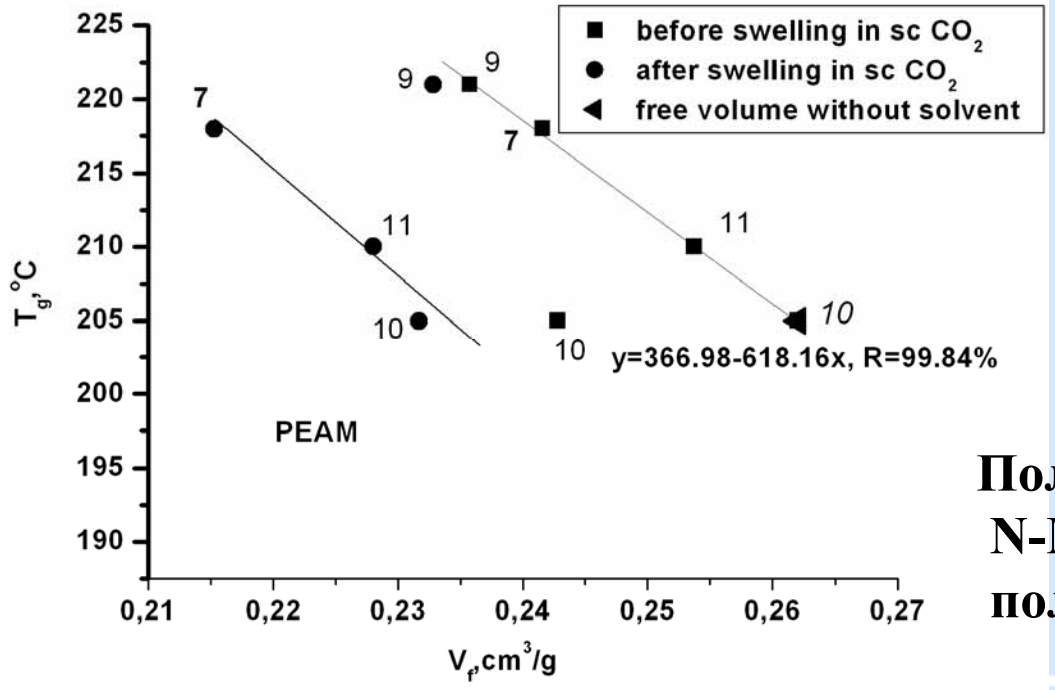
E комплекса= –183.39 ккал/моль

R_wO+R_wH=2.53 Å R комплекс=2.27 Å ΔE=1.65 ккал/моль ΔR=0.26 Å



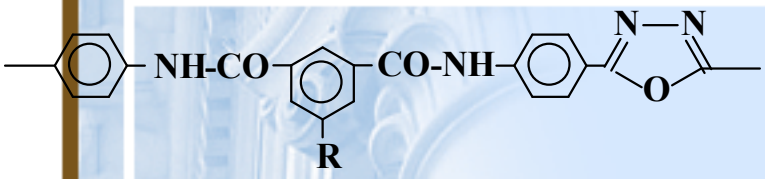
Присутствие в полимерной пленке остаточного растворителя

Экспериментально найденный из плотности свободный объем в полимере 10 - 0.2428 см3/г. Вычисленный, исходя из уравнения y=366.98-616.16Tg - 0.262 см3/г ΔVf=0.0192 см3/г

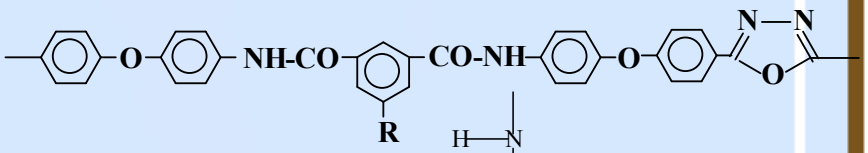


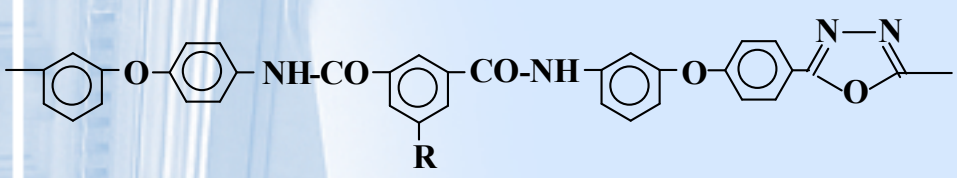
Ван дер Ваальсов объем 1 грамм молекулы N-MP - 0.6157 см3/г

Полимер 10 содержит на~4% N-MP больше, чем остальные полимеры этой группы

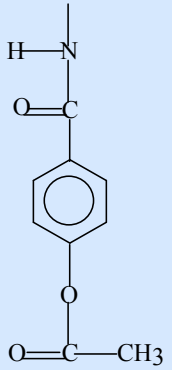


ACET

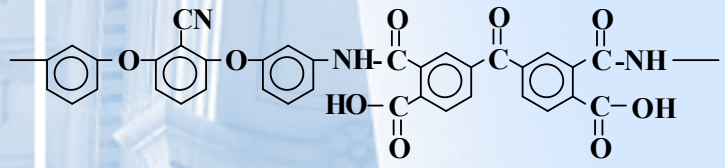


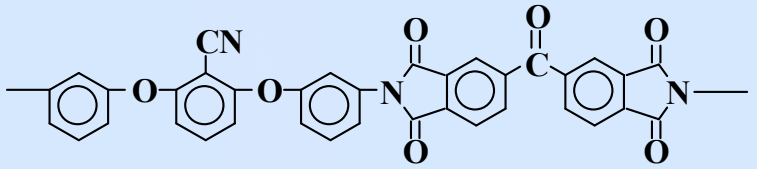


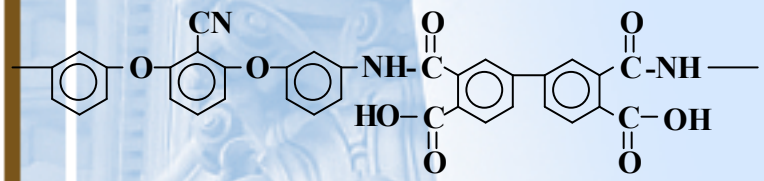
R=

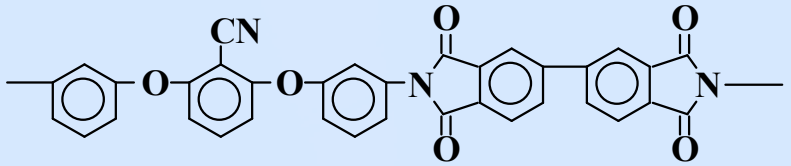


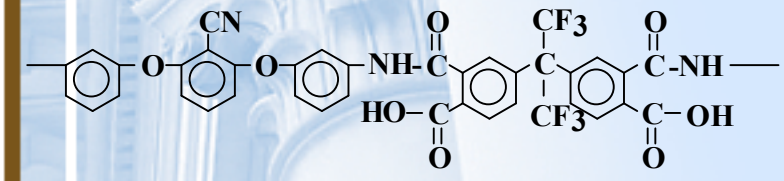
CYAN

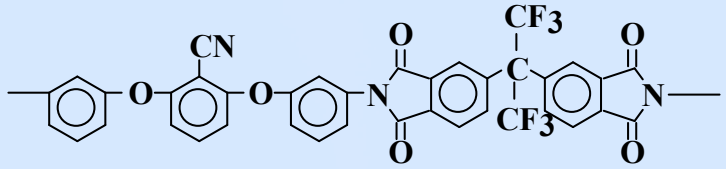


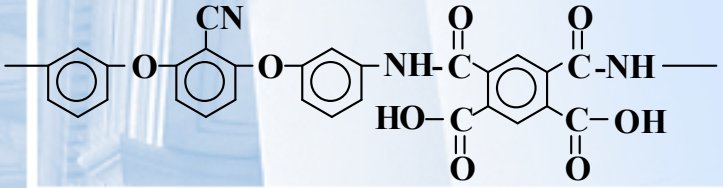


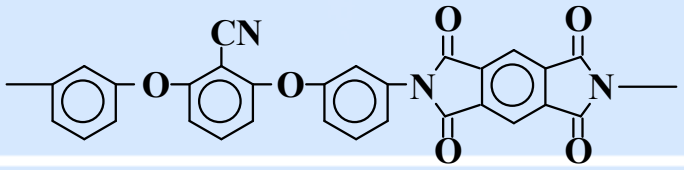








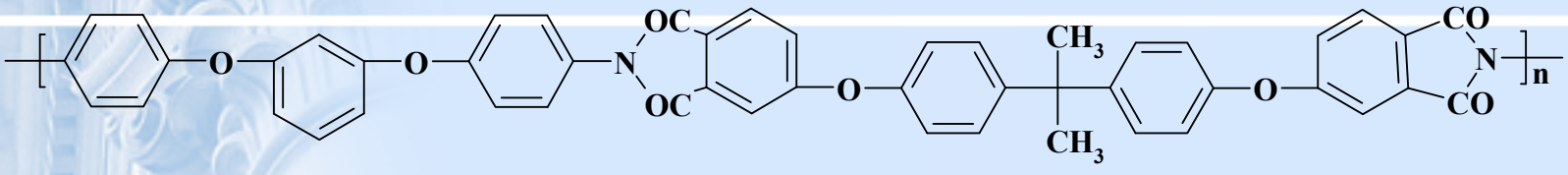




Glass transition temperature, density, conformational parameter A_{fr}, Van der Waals volume, free volume and the changing of the density and free volume after swelling in supercritical C

Polymer	V_w (Å^3)	ρ_1 (g/cm^3)	V_{f0} (cm^3/g)	ρ_2 (g/cm^3)	V_{f1} (cm^3/g)	$\Delta\rho$ (g/cm^3)	ΔV (cm^3/g)
1	495.140	1.383	0.171	1.378	0.174	0.005	0.002
2	663.816	1.360	0.198	1.335	0.212	0.025	0.014 7.07%
3	1096.54	1.336	0.216	0.311	0.230	0.025	0.014 6.47%
4	546.402	1.316	0.246	1.339	0.233	-0.023	-0.013
5	518.139	1.330	0.235	1.309	0.247	0.021	0.012 5.08%
6	527.414	1.325	0.236	1.343	0.226	-0.018	-0.010
7	501.620	1.364	0.208	1.350	0.216	0.014	0.008 3.84%
8	608.868	1.392	0.237	1.411	0.227	-0.019	-0.010
9	582.420	1.407	0.227	1.382	0.240	0.025	0.013 5.42%
10	451.458	1.379	0.222	1.358	0.228	-0.021	-0.008
11	424.690						

V_w = Ван дер Ваальсов объем; ρ_1 = плотность полимера до набухания; ρ_2 = после; V_{f0} = свободный отъем до; V_{f1} = после набухания; $\Delta\rho = \rho_1 - \rho_2$ = изменение плотности; $\Delta V = V_{f1} - V_{f0}$ = изменение свободного объема

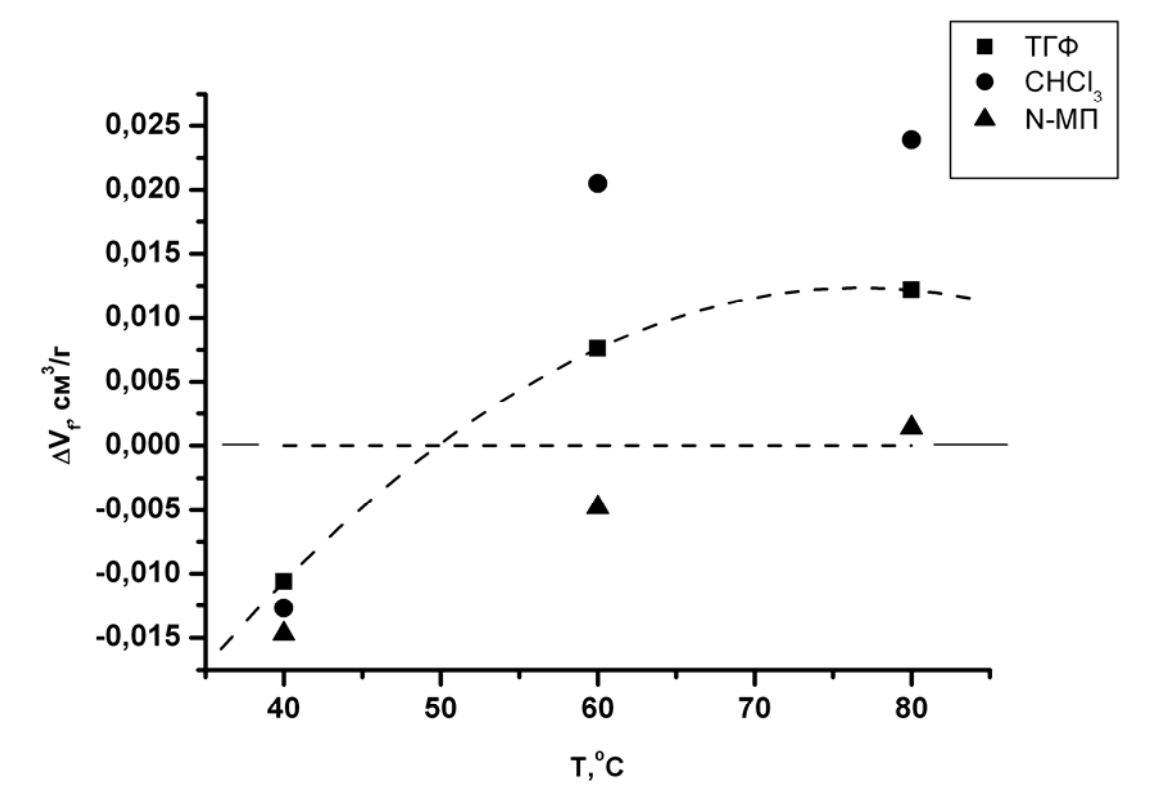


Полиэфиримид, синтезированный в N-MP. Пленки отлиты из трех растворителей: N-метилпирролидон (N-MP), хлороформ (CHCl3) и тетрагидрофуран (THF)

Изменение степени набухания пленок, отлитых из трех растворителей с возрастанием температуры.

растворитель	До набухания		200 bar, 40°C			P=200bar, T=60°C			P=200bar T=80°C		
	ρ_1	V_{f0}, cm^3/g	ρ_2	V_{f1}, cm^3/g	ΔV	ρ_2	V_{f1}, cm^3/g	ΔV	ρ_2	V_{f1}, cm^3/g	ΔV
THF	1.222	0.2875	1.238	0.2769	-0.0106	1.211	0,2951	0.0076 2.6%	1.204	0.2997	0.0122 4.3%
$CHCl_3$	1.246	0.2717	1.266	0.2590	-0.0127	1.215	0.2922	0.0205 7.5%	1.210	0.2956	0.0239 8.8%
N-MP	1.212	0.2942	1.234	0.2795	-0.0147	1.214	0.2929	-0.0048	1.210	0.2956	0.0014 0.48%

ρ_1 – плотность до набухания; ρ_2 – после; V_{f0} – свободный объем до набухания V_{f1} –после. $\Delta V = V_{f1} - V_{f0}$



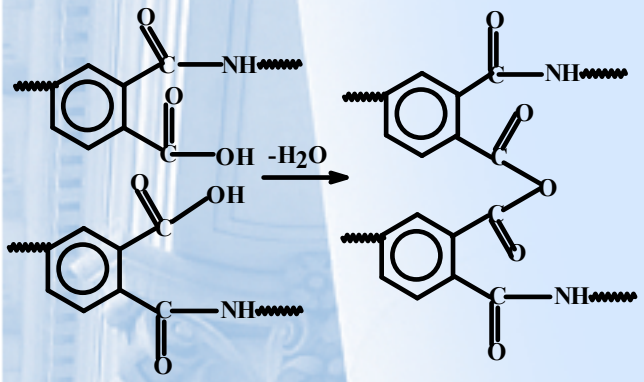
Зависимость степени набухания от температуры.

При 40°С удаляется остаточный растворитель из пленок приготовленных в CHCl3, в THF он остается при 50°С , при 60°С пленка начинает набухать ив N-MP растворитель остается при 60°С, а при 80°С степень набухания пленки Настолько мала, что ей можно пренебречь.

Все полимеры были синтезированы в N-метилпирролидоне

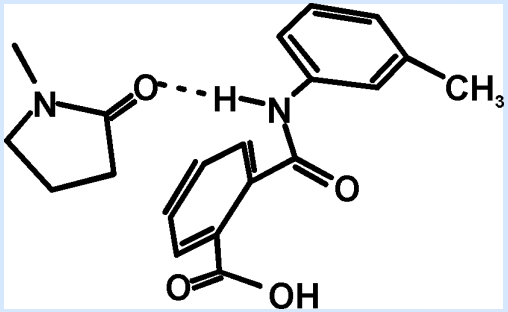
Изучение высокотемпературных ИК спектров полиамидокислот приготовленных в разных растворителях показало, что при синтезе или растворении полимера в N-метилпирролидоне (N-МП) с последующим нагреванием до 200ºС для удаления растворителя могут иметь место два конкурирующих процессае:

1. **Образование сшивок между цепями**

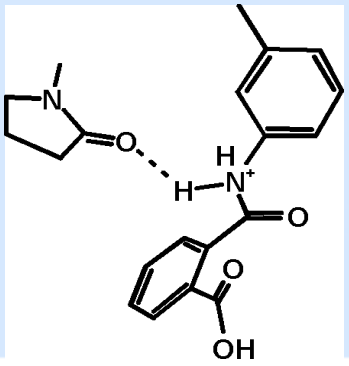


2. **Образование 2 типов комплексов с N-МП**

Энергия образования комплекса

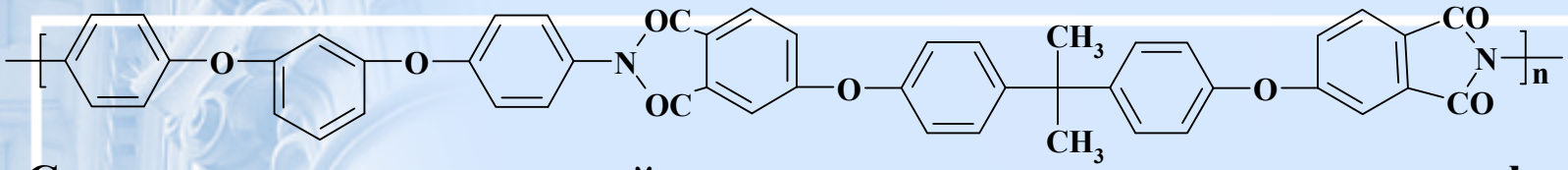


E = –31 кДж/моль



E = –74 кДж/моль

Костина, Ю. В.; Москвичева, М. В.; Бондаренко, Г. Н.; Яблокова, М. Ю; Алентьев, А. Ю.Влияние природы растворителя на реакцию имидизации диангидрида бензафенонтетракарбоновой кислоты и м-фенилендиамина. Сборник статей 15ой Всероссийской крнференции “Структура и динамика молекулярныхсистем” Йошкар-Ола, 2008, том. 1, р.129-134.



Синтезирован в салициловой кислоте, пленки отлиты из тетрагидрофурана

Режим (P бар, T °C)	ρ_1 г/см^3	ρ_2 г/см^3	V_{f1}, см^3/г	V_{f2} см^3/г	ΔV
120 бар, 40 °C	1.199	1.186	0.303256	0.312398	3.0%
120 бар, 60 °C	1.199	1.113	0.303256	0.3677	21.2%
200 бар, 40 °C	1.199	1.156	0.303256	0.33428	10.2%
200 бар, 60 °C	1.199	0.994	0.303256	0.475264	56.7%

Последний эксперимент дает надежду, что изменение внутреннего свободного объема в полимерной матрице полигетероариленов позволит получить материалы с улучшенными мембранными и диэлектрическими свойствами

Статьи

1. **И.А. Ронова**, Л.Н. Никитин, О.В. Синицына Воздействие сверхкритического CO2 на полимеры – Эффективный метод изменения морфологии полимерной матрицы «Структура и динамика молекулярных систем» Сб. статей Выпуск XV Том 1 МОСКВА – ЙОШКАР-ОЛА – УФА – КАЗАНЬ 2008 стр. 88-91
2.. **И,А.Ронова,** М.Брума, I. Sava2, Л.Н.Никитин, Е.А.Соколова Факторы, влияющие на набухание ряда полигетероариленов в сверхкритическом CO2. там же 2008 стр. 92-96
3. **И.А. Ронова**, Л.Н. Никитин, О.В. Синицына, И.В. Яминский Воздействие сверхкритического диоксида углерода на полимеры - эффективный метод увеличения свободного объема *Физика и химия обработки материалов* 2008, №4с.54-59
4.**I.A. Ronova**, L.N. Nikitin, E.A. Sokolova, I. Bacosca, I. Sava and M. Bruma, Swelling of Polyheteroarylenes in Supercritical Carbon Dioxide*Journal of Macromolecular Science* R_, *Part A: Pure and Applied Chemistry* (2009) 46, 929–936
5.**И.А.Ронова**, Л.Н.Никитин, М.Брума, Е.А.Соколова Набухание полигетероариленов в сверхкритическом диоксиде углерода».XV Международная научно-техническая конференция «Высокие технологии в промышленности России, Тонкие пленки в электронике» 09-11 сентября 2009, Москва. Материалы конференции стр.342-344.
6. **I.A. Ronova**, M. Bruma, I. Sava, L. N. Nikitin, E. A. Sokolova Modification of polygeteroarylenes in supercritical carbon dioxid. H.Perfomans Polymer 21 (5), 562-578, 2009
7. Е.А.Соколова, **И.А.Ронова**, М.Брума, Е.Хамчиук О.В.Синицына , А.А.Реу Влияние растворителя на процесс набухания полиимида в сверхкритическом диоксиде углерода «Структура и динамика молекулярных систем» . Сборник статей Выпуск XVI Часть 1, стр.54-57

Доклады

1.И,А.Ронова, М.Брума, I. Sava, Л.Н.Никитин, Е.А.Соколова, О.В.Синицына Набухание ряда полигетероариленов в сверхкритическом CO2 XY Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем» 30июня-4июля 2008г.,Яльчик с.198 Устный доклад

2.Ронова И.А., Соколова Е.А.,Л.Н.Никитин, О.В.Синицына Модификация микроструктуры полиимида при набухании в сверхкритическом CO2. Российский симпозиум по растровой электронной спектроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. 31мая, 3 июня 2009, Черноголовка, стр.202. Стенд

3.Е.А.Соколова, И.А. Ронова, , Л.Н.Никитин, М.Брума*2* Модификация микроструктуры ряда полигетероариленов при набухании в сверхкритическом CO2 XVI Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»б Йошкар-Ола 29.06-4.07.09, стр.213. Стенд

4 *I.A.Ronova.1, E.A.Sokolova1,L.N.Nikitin.1, M.Bruma2*The microstructure modification of polyheteroarilenes in supercritical carbon dioxide.11 Biannual Bayreuth Polymer Symposium. 13-15.09.09, Bayreuth, Germany, Book abstracts P1-30 Стенд

5. E.A.Sokolova 1, I. A. Ronova2, O.V.Sinitsyna2, M.Bruma*3* Influence of temperature and solvent on process of swelling in supercritical carbon dioxide. 11 Biannual Bayreuth Polymer Symposium. 13-15.09.09, Bayreuth , Germany, Book abstracts PII-29 Стенд

6. Ронова И.А.1, Никитин Л.Н.1, Соколова Е.А.1, Брума М.2 Набухание полигетероариленов в сверхкритическом диоксиде углерода»V Международная научно-практическая конференция» Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», Суздаль 15-16 сентября 2009 г. стр.92 Стенд

7. I.A.Ronova Supercrytical carbon dioxid swelling of polyheteroarylenes syntezed in Nmethylpyrrolidone .XXII Symposium “Progress in organic and polymer chemistry” October 8-10, 2009 Iasi, Romania Приглашенный доклад

8.Ронова И.А, Соколова Е.А. Никитин Л.Н, Брума М. Проблемы при модификации микроструктуры полигетероариленов в сверхкритическом углероде. III Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии» 27-30 октября 2009 г. г.Звенигород, Сборник тезисов т.1, стр.218 Стенд

Приняты к печати

И.А.Ронова, Е.А.Соколова, О.В.Синицына, М.Брума, Е.Хамчук Изменение поверхности полимерной пленки под действием СК CO2 *Физика и химия обработки материалов*

I. A. Ronova L. N. Nikitin G.F.Tereschenko, M. Bruma Supercritical Carbon Dioxide Swelling of Polyheteroarylenes synthesized in N-methylpyrrolidone. *глава в книгу*

В работе принимали участие:

Екатерина Соколова

Ион Сава

Мария Брума

Корнелий Хамчук

Лев Никитин

Елена Хамчук

Александр Алентьев

Юлия Костина

Дана Иосип