

УДК 544-18, 544-971

Фомина Лариса Валерьевна,

к.х.н., доцент кафедры химии,

ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,

e-mail: flvbaan@mail.ru

Рябых Андрей Валерьевич,

к.х.н., доцент кафедры физической и неорганической химии,

ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», e-mail: ryabykh@chem.asu.ru

Безносюк Сергей Александрович,

д.ф.-м.н., заведующий кафедрой физической и неорганической химии,

ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», e-mail: bsa1953@mail.ru

**ТЕРМОДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ МОДЕЛЬНЫХ ФРАГМЕНТОВ
ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА
СТИРОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ И N-ВИНИЛИМИДАЗОЛА
В РАМКАХ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Fomina L.V., Ryabykh A.V., Beznoisyuk S.A.

**THERMODYNAMICS OF FORMATION OF MODEL FRAGMENTS OF ION-EXCHANGE
MEMBRANES BASED ON A COPOLYMER OF STYRENE SULFONIC ACID
AND N-VINYLMIDAZOLE IN THE FRAMEWORK OF COMPUTER SIMULATION**

Аннотация. В статье представлены термодинамические расчёты модельных реакций получения композитных мембранных материалов на основе сополимера стиролсульфокислоты и N-винилимидазола в присутствии поливинилового спирта и щавелевой кислоты. Вычисление изменения энергии Гиббса (0 К, 1 атм) модельных реакций выполнено по значениям финальных односточечных энергий молекул исходных веществ и продуктов реакций, полученных из результатов квантово-химического расчёта в программном пакете Orca 5.0.3, в рамках теории функционала плотности с использованием нелокального гибридного функционала B3LYP, базисного набора def2-SVP. Показана термодинамическая возможность протекания суммарной модельной реакции конденсации молекулы сополимера стиролсульфокислоты и N-винилимидазола по сульфогруппе с поливиниловым спиртом в присутствии щавелевой кислоты как сшивающего агента. Термодинамически определяющей стадией в сложном процессе является взаимодействие между карбоксильной группой щавелевой кислоты и гидроксильной группой спирта.

Ключевые слова: композитные мембранные материалы, сополимеры, стиролсульфокислота азотсодержащие гетероциклические соединения, квантово-химическое моделирование, теория функционала плотности, изменение энергии Гиббса реакции.

Abstract. The article presents thermodynamic calculations of model reactions for obtaining composite membrane materials based on a copolymer of styrene sulfonic acid and N-vinylmidazole in the presence of polyvinyl alcohol and oxalic acid. The change in the Gibbs energy (0 K, 1 atm) of the model reactions was calculated using the final single-point energies of the molecules of the starting materials and reaction products obtained from the results of quantum-chemical calculations in the Orca 5.0.3 software package within the framework of the density functional theory using the nonlocal hybrid functional B3LYP, the def2-SVP basis set. The thermodynamic possibility of the overall model reaction of condensation of a styrene sulfonic acid and N-vinylmidazole copolymer molecule at the sulfogroup with polyvinyl alcohol in the presence of oxalic acid as a crosslinking agent is shown. The thermodynamically determining step in the complex process is the interaction between the carboxyl group of oxalic acid and the hydroxyl group of the alcohol.

Keywords: composite membrane materials, copolymers, styrene sulfonic acid, nitrogen-containing heterocyclic compounds, quantum chemical modeling, density functional theory, change in the Gibbs energy of reaction.

В современной науке широко применяется математическое моделирование, в кото-

ром исходный объект заменяют математической моделью и изучают её с помощью вы-

числительных систем. Работа с моделью дает возможность быстро, без существенных материальных затрат исследовать свойства объекта, его поведение в любых ситуациях, опираясь на вычислительные инструменты информатики. Стремление к численным экспериментам проявляется в тех областях знания, где прямой (физический, материальный) эксперимент, позволяющий собрать полную и объективную информацию об исследуемых системах и физико-химических процессах, затруднен или невозможен [1, 2].

Развитие нанотехнологий вносит новый импульс в различные области материаловедения: микро- и оптоэлектронику, энергетику, катализ, химию полимеров, экологию, строительство, конструкционные материалы. Для исследования физико-химических свойств твердотельных материалов применяют как теоретические, так и экспериментальные методы. Применение методов моделирования свойств нанообъектов позволяет существенно сократить временные, финансовые и трудозатраты [1, 3]. Это справедливо и для исследования свойств твердотельных полимерных электролитов для топливных элементов, так как состав высокомолекулярных материалов мембран для их создания варьируется исследователями очень широко, и выполнить натурный эксперимент по изучению всего комплекса свойств – сложная задача.

Большая часть физики конденсированного состояния, химии и биологии может быть выведена из уравнений квантовой механики для системы электронов и ионов [4]. Методы, единственной требуемой информацией для которых является задание типов атомов, входящих в состав рассматриваемого вещества, называют *ab initio* (первопринципными) методами (квантово-теоретическими), к наиболее распространенным из которых относят модели самосогласованного поля (метод Хартри-Фока), линейной комбинации атомных и молекулярных орбиталей, валентных схем, теории функционала плотности, поверхности потенциальной энергии [1, 4]. Квантово-теоретический подход состоит в нахождении обоснованных приближений и возможностей разделения переменных, позволяющих упростить схему вычислений без привлечения экспериментальных данных. Используя возможность упрощения задачи, можно проводить расчеты полной энергии системы с достаточной точностью и эффек-

тивностью, если свести многочастичную задачу о поведении плотного электронного газа в решетке к задаче о движении одного электрона в эффективном поле ионов, которое выбирают так, чтобы максимально учесть эффекты взаимодействия электронов между собой [4]. Сложные обменные и корреляционные явления могут быть достаточно точно описаны путем добавления локального обменно-корреляционного потенциала к потенциалу Хартри. Получаемая при этом система самосогласованных уравнений Кона-Шэма, сводящая многоэлектронную задачу к одночастичной, получила название теории функционала плотности. Для конкретных расчетов крупных молекулярных систем пользуются приближением локальной плотности [4]. Активное развитие квантово-химических методов моделирования и топологического анализа электронной плотности способствует глубокому пониманию природы объекта и предмета исследования.

Цель работы – расчет в рамках теории функционала плотности термодинамических потенциалов модельных реакций формирования фрагментов ионообменных мембран на основе сополимера стиролсульфокислоты (ССт) с N-винилимидазолом (ВИМ) при одновременном присутствии в реакционной системе молекул поливинилового спирта (ПВС) и щавелевой кислоты (ЩК).

Сополимеры ССт–ВИМ получены в работе [5] способом радикальной сополимеризации натриевой соли ССт с ВИМ в растворе диметилформамида (ДМФА) в присутствии динитрилазоизомаляной кислоты при температуре 70 °С в запаянных ампулах в атмосфере аргона в течение 6 часов. Охлажденные ампулы вскрывали, сополимеры осаждали ацетоном или изопропиловым спиртом, очищали двойным переосаждением, высушивали в вакуумном шкафу при 50 °С. Для перевода сульфогруппы из Na- в H-форму раствор сополимера в воде пропускали через катионит КУ-2, затем упаривали. После высушивания получали порошкообразные вещества кремового цвета, растворимые в воде, в ДМФА. При получении мембран на основе сополимера ССт–ВИМ навеску сополимера растворяли в заданном объеме ДМФА, добавляли рассчитанные навески ПВС и ЩК. Раствор выдерживали при постоянном перемешивании и температуре 50 °С в течение часа. Гомогенизированную

смесь тонким слоем наносили на лавсановую поверхность, сушили сначала на воздухе 12 часов, затем в сушильном шкафу в течение 30 мин при 80 °С.

С помощью компьютерного моделирования и квантово-химического расчета в программном пакете Orca 5.0.3 [6], в рамках теории функционала плотности с использованием нелокального гибридного функционала B3LYP, базисного набора def2-SVP выполнено теоретическое исследование физико-химических свойств атомно-молекулярных структур фрагментов композитных мембранных материалов. Модельные молекулы исходных реагентов, фрагменты сополимера ССт–ВИМ и композитных мембранных материалов построены в программном пакете Avogadro [7]. Из результатов квантово-химического расчета определены геометрические параметры, физико-химические характеристики, значения финальных одноточечных энергий (FSPE) молекул исходных веществ и продуктов реакций, моделирующих процесс получения ионообменных мем-

бран на основе сополимера ССт–ВИМ при одновременно протекающем процессе сшивки молекул ПВС молекулами ЩК. По результатам расчёта FSPE (1 атм, 0 К) модельных молекул вычислены изменения энергий Гиббса реакций с их участием. Модельным «звеном» сополимера ССт–ВИМ принята группировка атомов $C_{13}N_2SO_3H_{16}$, для «звена» ПВС исследованы три группировки атомов: C_2OH_6 , $C_3O_2H_8$, $C_5O_3H_{12}$. Брутто-формула щавелевой кислоты $C_2O_4H_2$ (табл. 1). Модельная молекула сополимера состоит из 35 атомов. Модельные молекулы мембранных материалов, представляющие собой сочетание молекулы сополимера и молекулы сшитого щавелевой кислотой ПВС, содержат от 40 до 62 атомов. На рисунке 1 приведены схемы синтеза структурных «звеньев» мембран, которые могут сформироваться по сульфогруппе сополимера ССт–ВИМ в процессе сшивки поливинилового спирта молекулами ЩК в присутствии данного сополимера. Изменения энергий Гиббса для этих реакций приведены в таблице 2.

Таблица 1 – Формулы молекул исходных веществ, принятые в квантово-химическом моделировании строения мембран на основе сополимера ССт–ВИМ, молекулы ПВС и ЩК

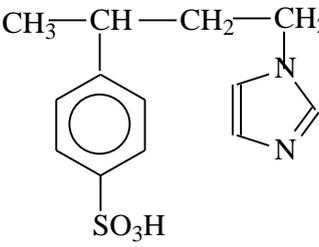
Название	Брутто-формула	Структурная формула	Количество атомов
Щавелевая кислота	$C_2O_4H_2$	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	8
Этанол	C_2OH_6	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	9
1,3-Пропандиол	$C_3O_2H_8$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{OH} \end{array}$	13
1,3,5-Пентантриол	$C_5O_3H_{12}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{OH} \quad \quad \text{OH} \end{array}$	20
«Звено» сополимера стирол-сульфо кислоты и N-винилимидазола (ССт–ВИМ)	$C_{13}N_2SO_3H_{16}$		35

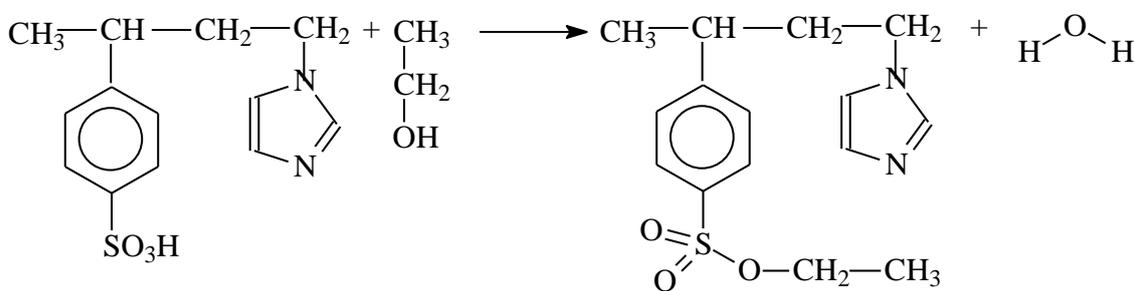
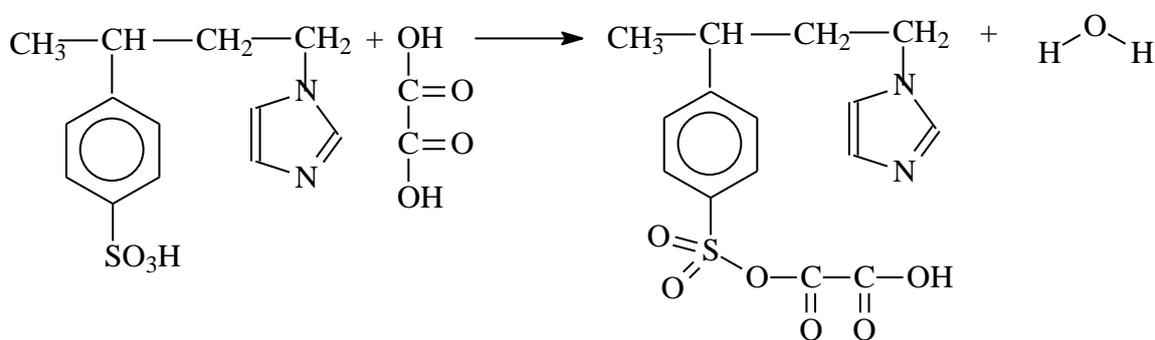
Таблица 2 – Изменение энергии Гиббса модельных реакций получения мембранных материалов на основе сополимера ССт–ВИМ, модельных «звеньев» ПВС или молекулы ЩК

№	Реакция	ΔG_r , кДж/моль
1	$C_{13}N_2SO_3H_{16} + C_2O_4H_2 = C_{15}N_2SO_6H_{16} + H_2O$	-20,0
2	$C_{13}N_2SO_3H_{16} + C_2OH_6 = C_{15}N_2SO_3H_{20} + H_2O$	-8,0
3	$C_{13}N_2SO_3H_{16} + C_3O_2H_8 = C_{16}N_2SO_4H_{22} + H_2O$	15,8
4	$C_{13}N_2SO_3H_{16} + C_5O_3H_{12} = C_{18}N_2SO_5H_{26} + H_2O$	-25,1

Изменение энергии Гиббса (ΔG_r) при взаимодействии «звена» сополимера ССт–ВИМ с молекулами спиртов равно (табл. 2, реакции 2, 3, 4): -8,0, +15,8, -25,1 кДж в ряду: этанол, 1,3-пропандиол, 1,3,5-пентантриол. Замена молекулы этанола молекулой 1,3-пропандиола ведёт к дестабилизации молекул, моделирующих состав ионообменной мембраны. Аналогичная замена на молекулу 1,3,5-пентантриола увеличивает термодинамическую стабильность модельных молекул продуктов реакции. Изменение энергии Гиббса при взаимодействии «звена» сополимера ССт–ВИМ с молекулой ЩК отрицательно и составляет -20,0 кДж (табл. 2, реакция 1).

На рисунке 2 а, б, в приведены схемы

синтеза структурных «звеньев» мембран, которые могут сформироваться по сульфогруппе сополимера ССт–ВИМ в процессе шивки ПВС молекулами щавелевой кислоты в присутствии данного сополимера при одновременном участии в реакции одной молекулы ЩК и одного «звена» ПВС. Изменения энергии Гиббса в реакциях молекул спиртов со «звеном» сополимера в присутствии щавелевой кислоты, когда с сульфогруппой сополимера в первую очередь связывается молекула ЩК, к которой последовательно по второй гидроксильной группе присоединяется молекула спирта, имеют для указанного ряда спиртов следующие значения: -19,2, +4,4, +10,4 кДж (табл. 3, реакции 1, 2, 3).



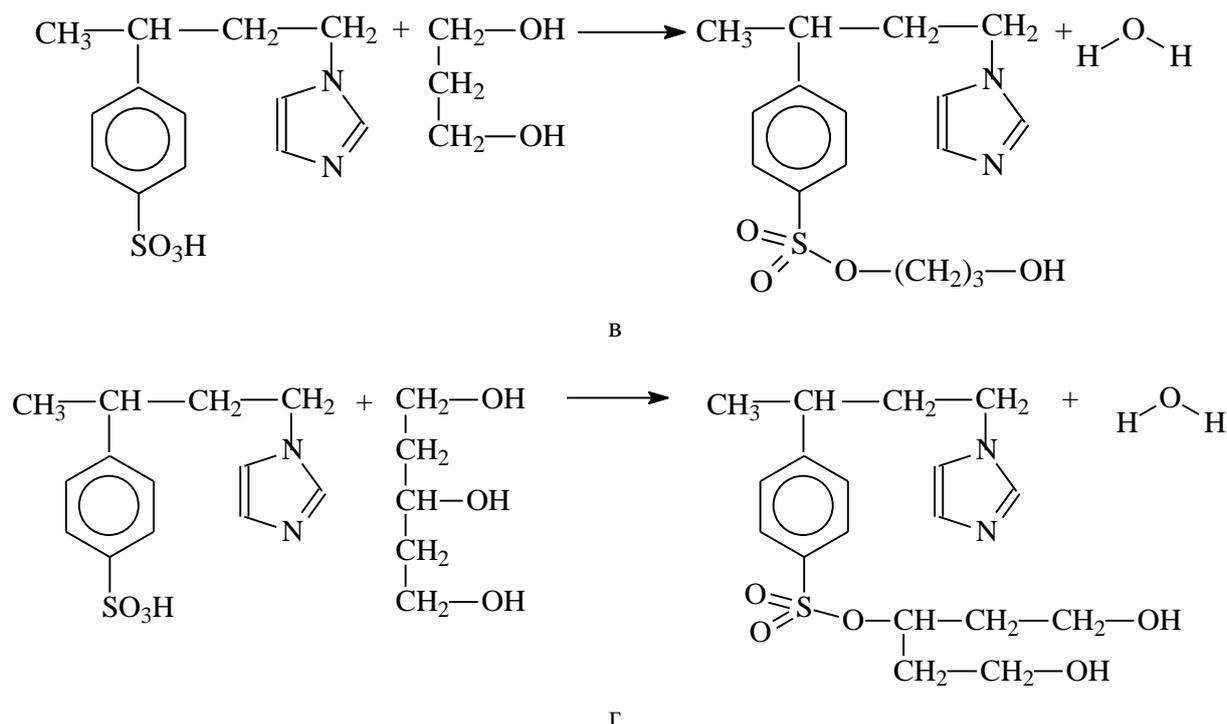


Рисунок 1 – Модельные реакции получения мембранных материалов на основе сополимера ССт–ВИМ в соответствии с таблицей 2

Получается, что процесс сшивки и плёнокообразования из самопроизвольного в случае взаимодействия «звена» сополимера с молекулой щавелевой кислоты и молекулой этанола переходит в вынужденный в случае замены этанола на молекулы 1,3-пропандиола, 1,3,5-пентантриола. Если последовательность сочетания сульфогруппы в модели молекулы продукта с молекулами сшивающего и плёнокообразующего агентов

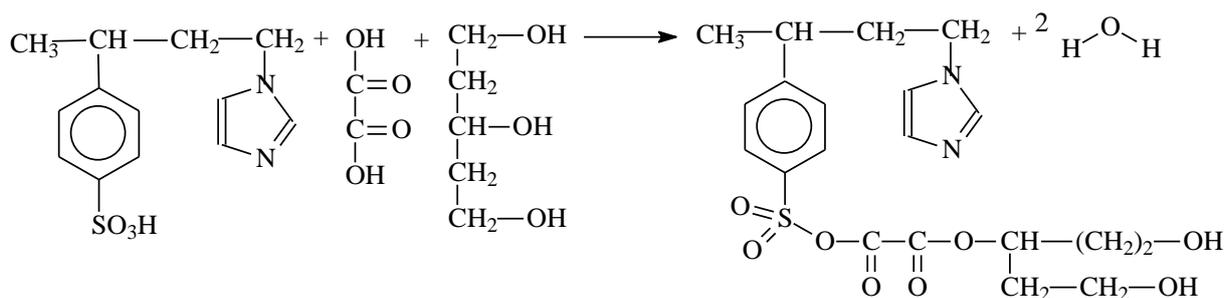
иная (рис. 2, в, г), а именно: сульфогруппа «звена» сополимера взаимодействует в первую очередь с молекулой спирта, а затем образовавшийся интермедиат связывается с молекулой ЩК, то ΔG_r в этих реакциях составит: -57,2 кДж и -64,8 кДж в случае 1,3-пропандиола, 1,3,5-пентантриола, соответственно (табл. 3, реакции 4, 5). В обоих случаях реакции термодинамически разрешены.

Таблица 3 – Изменение энергии Гиббса модельных реакций получения мембранных материалов на основе сополимера ССт–ВИМ, модельных «звеньев» ПВС и молекулы ЩК

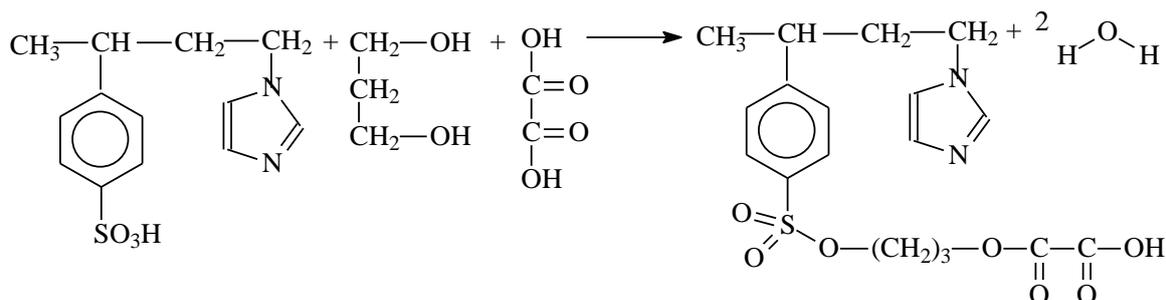
№	Реакция	ΔG_r , кДж/моль
1	$C_{13}N_2SO_3H_{16} + C_2O_4H_2 + C_2OH_6 = C_{17}N_2SO_6H_{20} + 2H_2O$	-19,2
2	$C_{13}N_2SO_3H_{16} + C_2O_4H_2 + C_3O_2H_8 = C_{18}N_2SO_7H_{22} + 2H_2O$	4,4
3	$C_{13}N_2SO_3H_{16} + C_2O_4H_2 + C_5O_3H_{12} = C_{20}N_2SO_8H_{26} + 2H_2O$	10,4
4	$C_{13}N_2SO_3H_{16} + C_3O_2H_8 + C_2O_4H_2 = C_{18}N_2SO_7H_{22} + 2H_2O$	-57,2
5	$C_{13}N_2SO_3H_{16} + C_5O_3H_{12} + C_2O_4H_2 = C_{20}N_2SO_8H_{26} + 2H_2O$	-64,8
6	$C_{13}N_2SO_3H_{16} + 2C_3O_2H_8 + C_2O_4H_2 = C_{21}N_2SO_8H_{28} + 3H_2O$	-35,5
7	$C_{13}N_2SO_3H_{16} + C_5O_3H_{12} + 2C_2O_4H_2 = C_{22}N_2SO_{11}H_{26} + 3H_2O$	-133,2

Если к исходным веществам реакции 4 (табл. 3) добавить ещё одну молекулу 1,3-пропандиола (рис. 3 а), то возможно взаимодействие по двум карбоксильным группам ЩК и гидроксогруппам разных молекул спирта. При этом изменение ΔG_r увеличива-

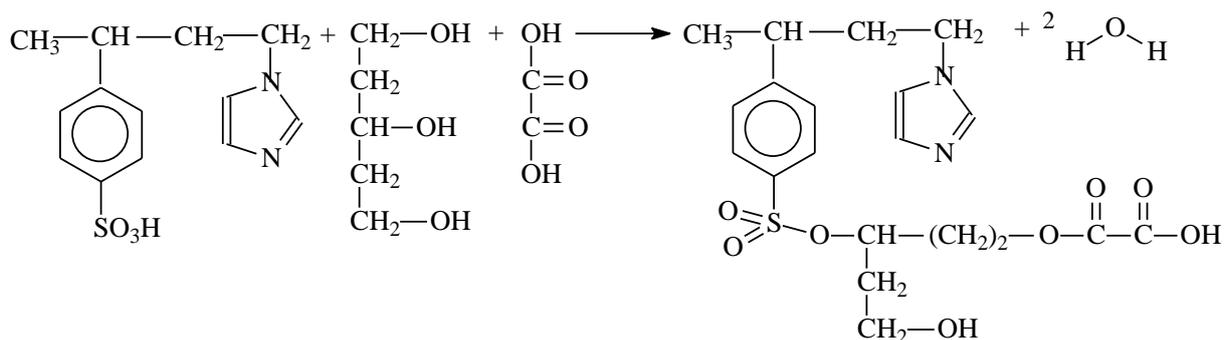
ется с -57,2 кДж до -35,5 кДж (табл. 3, реакция 6). Если в реакцию синтеза при участии 1,3,5-пентантриола включить вместо одной молекулы щавелевой кислоты две (рис. 3 б), то возможно взаимодействие по трём гидроксогруппам молекулы 1,3,5-пентантриола:



в



г



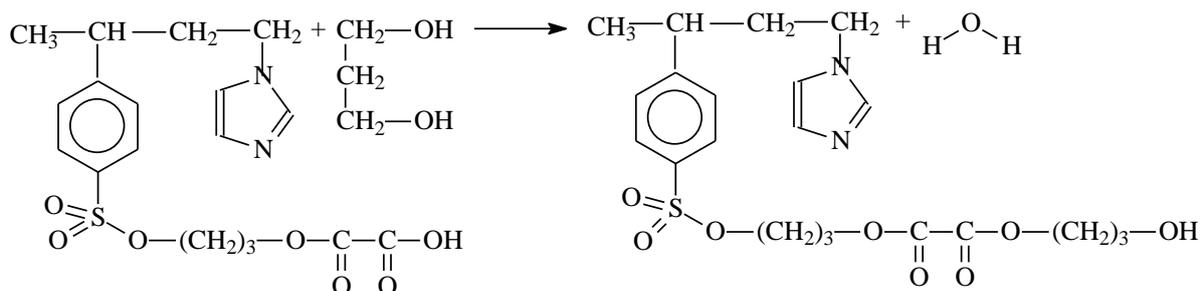
д

Рисунок 2 – Модельные реакции получения мембранных материалов на основе сополимера ССт–ВИМ в соответствии с таблицей 3

Реакции 3, 6, 2 (табл. 4) моделируют (вариант 3) термодинамику поэтапного синтеза (рис. 5 а, рис. 6 а, б) модельной молекулы ионообменного материала на основе сополимера ССт–ВИМ, начиная с взаимодействия между молекулами 1,3-пропандиола и ЩК на первой стадии (табл. 4, реакция 3, рис. 5 а). На второй стадии (табл. 4, реакция 6, рис. 6 а) сульфогруппа сополимера взаимодействует со свободной ОН-группой от молекулы спирта, сохранившейся в интермедиате первой стадии. На третьей стадии (табл. 4, реакция 2, рис. 6 б) интермедиат второй стадии взаимодействует по ОН-группе от молекулы ЩК со второй молекулой 1,3-пропандиола. Термодинамически

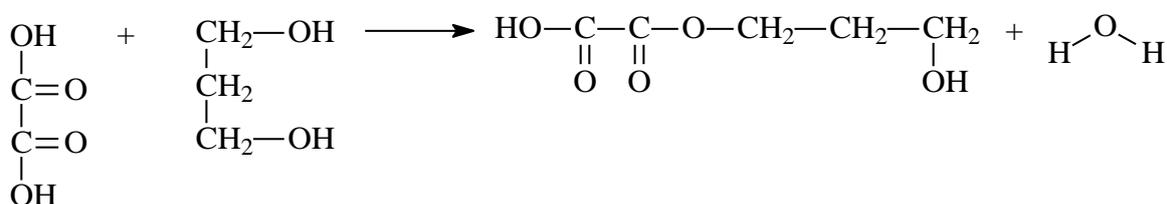
определяющей стадией (стадия 1) трёхэтапного синтеза модельной молекулы ионообменного материала из четырёх молекул исходных реагентов является реакция 3 (табл. 4, рис. 5 а).

Принимая во внимание близость расположения в «звене» сополимера ССт–ВИМ бензольного и имидазольного колец, разделённых двумя сигма-связями С–С, и возможность вращения вокруг них, проведён расчёт ΔG_r реакции 6 (табл. 3) для конформаций, представленных на рисунке 7. Изменение энергии Гиббса реакции в этом случае (1 атм, 0 К) составляет -29,4 кДж, что на 6,1 кДж положительнее значения изменения энергии Гиббса для конформаций на рисунке 3 а. Бо-

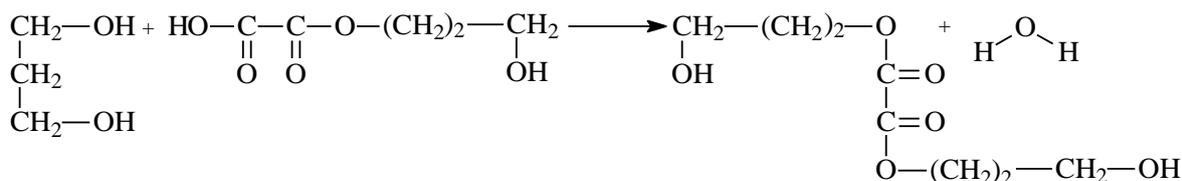


б

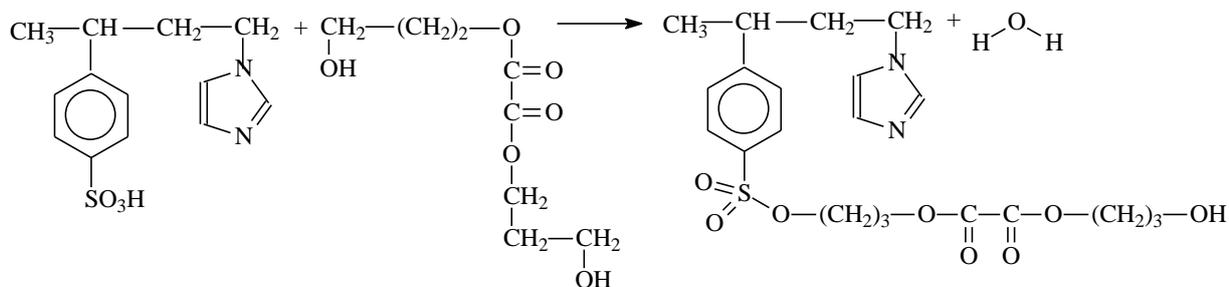
Рисунок 4 – Дополнительные к варианту 1 модельные реакции получения мембранных материалов при поэтапном взаимодействии «звена» интермедиата ССт–ВИМ и ПВС со ЩК и «звенном» ПВС



а



б



в

Рисунок 5 – Модельные реакции (вариант 2) получения мембранных материалов при поэтапном взаимодействии интермедиата ПВС и ЩК со «звенном» сополимера ССт–ВИМ

Моделирование термодинамики реакций синтеза фрагментов ионообменных мембран на основе сополимера ССт–ВИМ выполнено и для стандартной температуры (298 К) при давлении 1 атм (табл. 5) по значениям энергий Гиббса молекул исходных веществ и продуктов реакций. Уравнения реакций 1, 2, 3 моделируют сшивку «звеньев» ПВС и молекулы ЩК по реакции этерификации. Из

двух стадий (1, 2) суммарной термодинамически разрешённой реакции 3 образование первой сложноэфирной связи более выгодно. Из реакций 4-13 (табл. 5), моделирующих поэтапное взаимодействие сульфогруппы молекулы сополимера ССт–ВИМ с ОН-группой модельной молекулы ПВС (свободной или сшитой щавелевой кислотой) или с ОН-группой молекулы щавелевой кислоты

(сво-бодной или этерифицированной), термодинамически возможны реакции 5, 10, 12. Взаимодействие сульфогруппы модельной молекулы ССт-ВИМ по ОН-группе интермедиата ПВС, сшитого из двух молекул 1,3-пропандиола щавелевой кислотой, характеризуется изменением энергии Гиббса -3,1 кДж/моль (реакция 9, табл. 5). Изменение энергии Гиббса суммарной реакции 16 отри-

цательно. Термодинамически определяющей стадией многостадийного процесса конденсации молекулы сополимера ССт-ВИМ по сульфогруппе с плёнкообразующим агентом (ПВС) в присутствии сшивающего агента (ЩК) является взаимодействие между карбоксильной группой (-COOH) щавелевой кислоты и гидроксильной группой (-OH) «звена» ПВС.

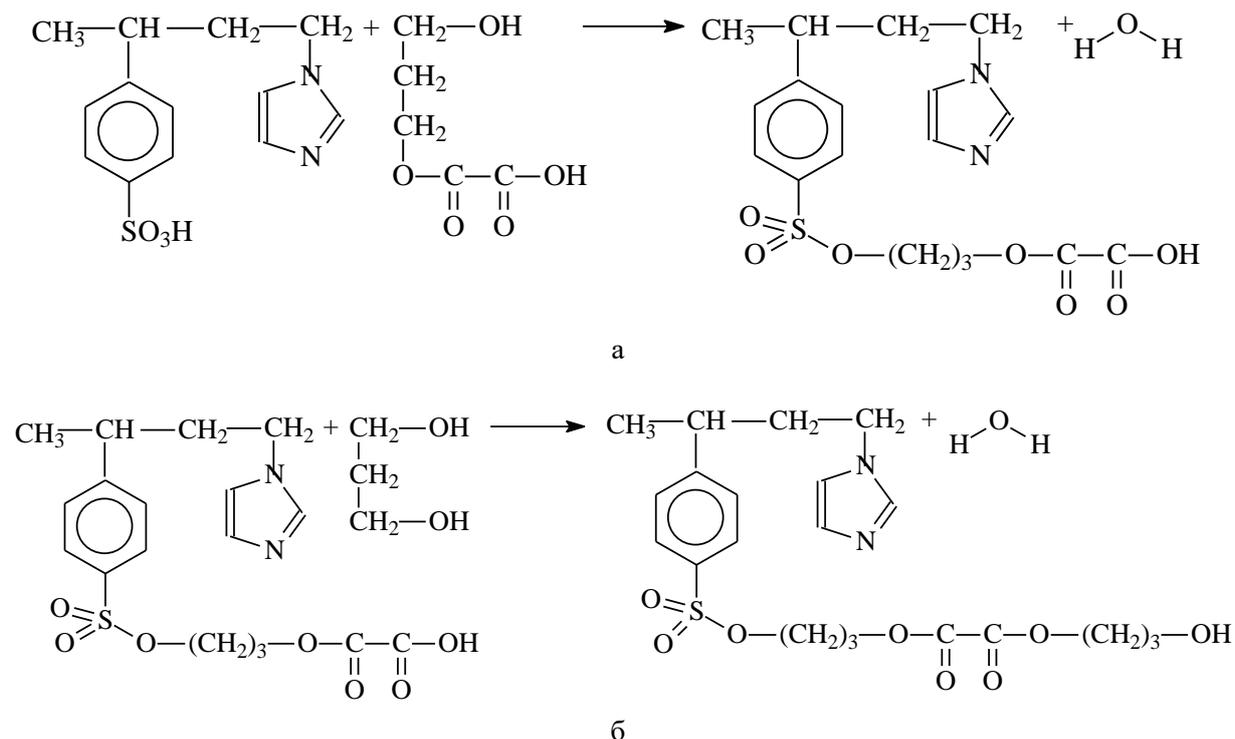


Рисунок 6 – Дополнительные к варианту 3 модельные реакции получения мембранных материалов поэтапным взаимодействием «звена» ССт-ВИМ с интермедиатом ПВС и ЩК и со «звеном» ПВС

На рисунке 8 визуализировано поэтапное изменение энергии в системе из четырёх молекул реагентов (реакция 16, табл. 5 и реакция 6, табл. 3) при различной последовательности их взаимодействия, приводящего к модельной молекуле мембранного материала – $C_{21}N_2SO_8H_{28}$ – на основе ССт-ВИМ, сшивающего и плёнкообразующего агентов в соответствии с законом Гесса. Изменения энергии Гиббса модельных реакций при 298 К менее отрицательны в сравнении с аналогичными реакциями при 0 К, что связано со вкладом энтропийной составляющей в ΔG_r° при повышении температуры.

Предложенные в данной работе модельные молекулы исходного сополимера ССт-ВИМ и мембранных материалов на его

основе базируются на результатах элементного и спектрального анализов образцов сополимеров и мембранных материалов [5]. В ИК спектрах композитных материалов сохраняются полосы поглощения, характерные для сульфогруппы в бензольном кольце, отвечающие колебаниям $C=N$ в имидазольном цикле, появляются полосы поглощения в области 1720 см^{-1} , характерные карбонильным группам, а в области 1148 см^{-1} , отвечающие связям $C-O-C$. Возможность образования сложноэфирной связи между сульфогруппой сополимера и гидроксильной группой ПВС подтверждается поглощением при $1435, 1220\text{ см}^{-1}$, что можно отнести к асимметричным и симметричным валентным колебаниям сульфатных групп $-S(O_2)O-CH_2-$ [5].

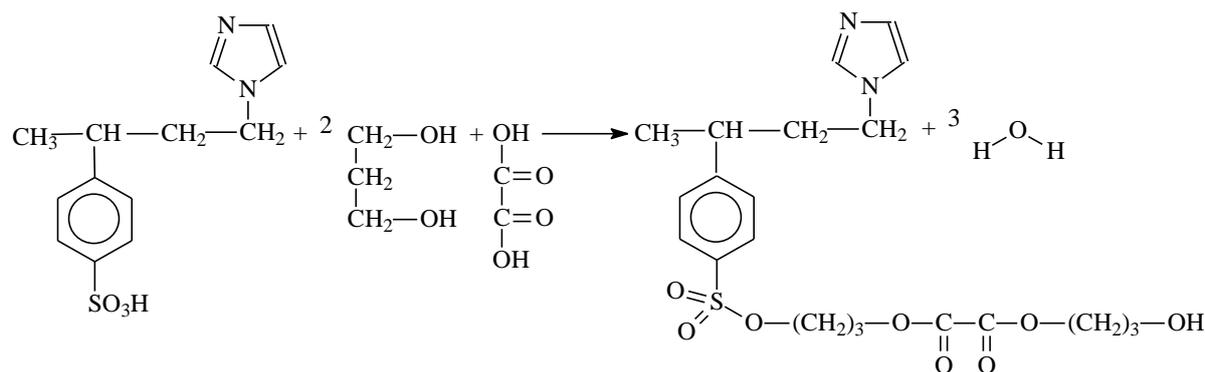


Рисунок 7 – Модельная реакция формирования мембранных материалов на основе сополимера ССт–ВИМ при расположении заместителей по разные стороны углеводородной цепи сополимера

Таблица 5 – Изменение энергии Гиббса модельных реакций получения мембранных материалов на основе сополимера ССт–ВИМ со сшивающим и плёнкообразующим агентами при стандартных условиях (последовательность молекул в продукте: с – спирт; к – кислота)

№	Реакция	ΔG°_r , кДж/моль
Сшивка поливинилового спирта молекулами щавелевой кислоты		
1	$C_3O_2H_8 + C_2O_4H_2 = C_5O_5H_8 + H_2O$	-55,9
2	$C_5O_5H_8 + C_3O_2H_8 = C_8O_6H_{14} + H_2O$	35,9
3	$2C_3O_2H_8 + C_2O_4H_2 = C_8O_6H_{14} + 2H_2O$	-20,0
Конденсация по сульфогруппе сополимера, начиная с ПВС		
4	$C_{13}N_2SO_3H_{16} + C_3O_2H_8 = C_{16}N_2SO_4H_{22} + H_2O$	11,4
5	$C_{16}N_2SO_4H_{22} + C_2O_4H_2 = C_{18}N_2SO_7H_{22} + H_2O$ (ск)	-48,1
6	$C_{18}N_2SO_7H_{22} + C_3O_2H_8 = C_{21}N_2SO_8H_{28} + H_2O$ (скс)	13,7
7	$C_{16}N_2SO_4H_{22} + C_5O_5H_8 = C_{21}N_2SO_8H_{28} + H_2O$ (скс)	21,5
8	$C_{13}N_2SO_3H_{16} + C_5O_5H_8 = C_{18}N_2SO_7H_{22} + H_2O$ (ск)	19,2
9	$C_{13}N_2SO_3H_{16} + C_8O_6H_{14} = C_{21}N_2SO_8H_{28} + H_2O$ (скс)	-3,1
Конденсация по сульфогруппе сополимера, начиная со ЩК		
10	$C_{13}N_2SO_3H_{16} + C_2O_4H_2 = C_{15}N_2SO_6H_{16} + H_2O$	-22,1
11	$C_{15}N_2SO_6H_{16} + C_3O_2H_8 = C_{18}N_2SO_7H_{22} + H_2O$ (кс)	24,1
12	$C_{18}N_2SO_7H_{22} + C_2O_4H_2 = C_{20}N_2SO_{10}H_{22} + H_2O$ (ккс)	-50,1
13	$C_{13}N_2SO_3H_{16} + C_5O_5H_8 = C_{18}N_2SO_7H_{22} + H_2O$ (кс)	58,1
Суммарные реакции формирования модельной молекулы мембранного материала		
14	$C_{13}N_2SO_3H_{16} + C_3O_2H_8 + C_2O_4H_2 = C_{18}N_2SO_7H_{22} + 2H_2O$ (ск)	-36,7
15	$C_{13}N_2SO_3H_{16} + C_2O_4H_2 + C_3O_2H_8 = C_{18}N_2SO_7H_{22} + 2H_2O$ (кс)	2,2
16	$C_{13}N_2SO_3H_{16} + 2C_3O_2H_8 + C_2O_4H_2 = C_{21}N_2SO_8H_{28} + 3H_2O$ (скс)	-23,1

С помощью пакета программ Orca 5.0.3, методом функционала плотности B3LYP, в базисном наборе def2-SVP проведён квантово-химический расчёт оптимизированных в графической программе Avogadro локальных структур модельных молекул исходных, промежуточных веществ и конечных продуктов. Рассчитаны внутренняя энергия, энтальпия и энергия Гиббса выбранных модельных фрагментов при стандартных термодинамических условиях. Вычислены изменения энергии Гиббса возмож-

ных химических реакций между функциональными группами реагентов по типу реакций конденсации при формировании мембранного материала. Найдено, что термодинамически определяющей стадией суммарной реакции взаимодействия одной модельной молекулы сополимера ССт–ВП, двух молекул 1,3-пропандиола, одной молекулы ЩК является реакция между гидроксильной группой молекулы спирта, моделирующей «звено» ПВС и карбоксильной группой щавелевой кислоты. Показано, что при форми-

ровании интермедиатов $C_{18}N_2SO_7H_{22}$ последовательность связывания по функциональным группам «звеньев» модельных молекул в очередности: сульфогруппа ССт–ВИМ → гидроксиогруппа ПВС → карбоксильная группа ЩК термодинамически выгоднее, в сравнении с очередностью: сульфогруппа ССт–ВИМ → карбоксильная группа ЩК →

гидроксиогруппа ПВС. Таким образом, взаимосвязь компонентов композита в мембране может осуществляться как за счет механического зацепления макромолекул ССт–ВИМ за макромолекулы сополимера ПВС–ЩК, так и за счет химического взаимодействия сульфогрупп молекул сополимера ССт–ВИМ и гидроксильных групп «звеньев» ПВС.

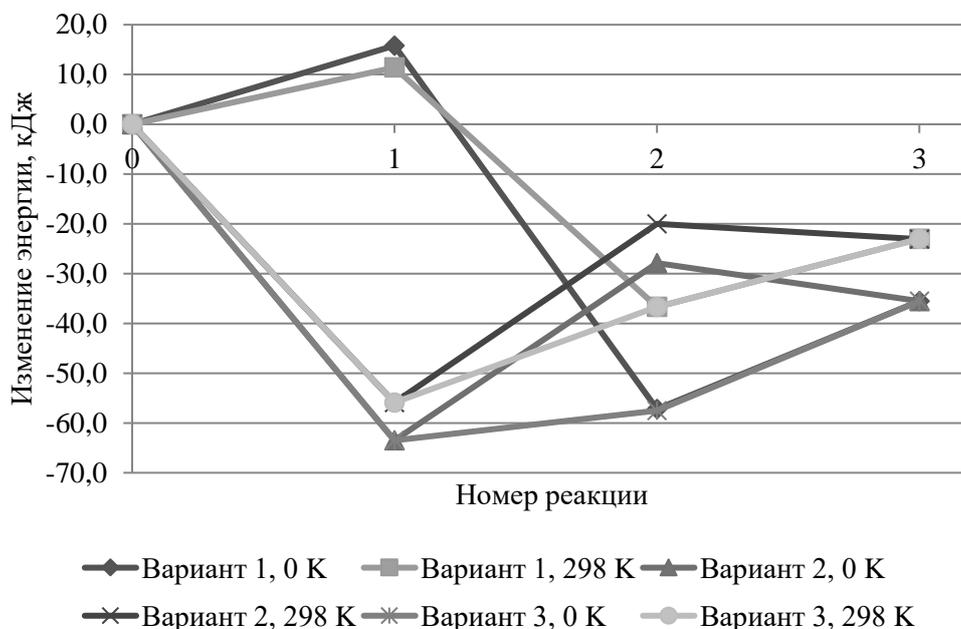


Рисунок 8 – Изменения энергии при стадийном синтезе модельной молекулы ионообменного материала на основе сополимера ССт–ВИМ (табл. 5) относительно энергии исходных веществ. По оси абсцисс: 0 – исходные реагенты; вариант 1: 1 – реакция 4; 2 – реакция 5; 3 – реакция 6; вариант 2: 1 – реакция 1; 2 – реакция 2; 3 – реакция 9; вариант 3: 1 – реакция 1; 2 – реакция 8; 3 – реакция 6

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Звонарев, С.В., Кортов, В.С., Штанг, Т.В. Моделирование структуры и свойств наносистем. Учебно-методическое пособие. Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2014. 120 с.
2. Тупицына, А.И. Методы компьютерного моделирования физических процессов и сложных систем. Учебное пособие. СПб: Университет ИТМО, 2014. 48 с.
3. Комаров, П.В., Гусева, Д.В., Рудяк, В.Ю., Халатур, П.Г. и др. Разработка программного пакета multicompr для многоуровневого предсказательного моделирования нанокompозитов с полимерной матрицей // Семинар НОЦ "Суперкомпьютерные технологии в науке, образовании и промышленности". 21 апреля 2020 г. М.: МГУ, 2020. 53 с.
4. Мирзоев, А.А. Атомистическое компьютерное моделирование материалов // Наука ЮУрГУ: материалы 66-й научной конференции. Секция естественных наук. Челябинск: ЮУрГУ, 2012. С. 283-289.
5. Малахова, Е.А. Синтез и свойства протонпроводящих композиционных мембран на основе сополимеров сульфостирола, азотсодержащих гетероциклических мономеров и аллильных соединений: дис. ... канд. хим. наук / Малахова Екатерина Александровна; Ангарский государственный технический университет. Ангарск, 2022. 113 с.
6. ORCA. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.kofo.mpg.de/en/research/services/orca> (дата обращения: 03.02.2023).
7. Avogadro. [Электронный ресурс]. URL: <http://avogadro.cc> (дата обращения: 03.02.2023).