

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 4-ВИНИЛПИРИДИНА
В РАМКАХ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

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

**THERMODYNAMICS OF FORMATION OF MODEL FRAGMENTS OF ION-EXCHANGE
MEMBRANES BASED ON A COPOLYMER OF STYRENE SULFONIC ACID
AND 4-VINYLPYRIDINE IN THE FRAMEWORK OF COMPUTER SIMULATION**

Аннотация. В статье представлены термодинамические расчёты модельных реакций получения композитных мембранных материалов на основе сополимера стиролсульфокислоты и 4-винилпиридина в присутствии поливинилового спирта и щавелевой кислоты. Вычисление изменения энергии Гиббса модельных реакций (0 К, 1 атм) 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 4-винилпиридина 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 4-vinylpyridine in the presence of polyvinyl alcohol and oxalic acid. The change in the Gibbs energy of the model reactions (0 K, 1 atm) 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 4-vinylpyridine 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.

Численные методы квантовой механики и молекулярной динамики широко при-

меняются в химической науке, особенно если натуральный эксперимент сложен, дорогостоящ

или по результатам физико-химического анализа не удаётся полностью интерпретировать полученные в нём данные [1]. Исходный, сложного строения или внушительной молекулярной массы, объект заменяют моделью из конечного числа атомов и изучают с помощью численных систем [2].

Проведение компьютерного моделирования твердотельных объектов сложно и трудоёмко. Использование иерархического подхода, когда на нижнем уровне вычисляются параметры и переменные, необходимые для построения моделей верхнего уровня, ведёт к оптимизации компьютерного моделирования [2]. Решение задач физического материаловедения при исследовании кристаллических и жидких металлов, сплавов, аморфных полупроводников, металлических наночастиц, органических полимеров ведут путём моделирования систем, состоящих из нескольких сотен атомов [3, 4].

Основными численными методами для реализации квантово-химического моделирования и расчёта физико-химических процессов и систем с большим числом частиц являются [2]: квантово-теоретические расчёты «из первых принципов» (*ab initio*), молекулярная механика, молекулярная динамика, методы Монте-Карло. Распространёнными методами расчёта «из первых принципов» поверхности потенциальной энергии молекул служит метод Хартри-Фока в приближении линейной комбинации атомных орбиталей, валентных схем, теории функционала плотности [2]. В основе теории функционала плотности лежит система самосогласованных уравнений Кона-Шема, сводящая решение многоэлектронной задачи к одноэлектронной. Для конкретных расчётов используют приближение локальной плотности [3]. Теория функционала плотности – наиболее точный и апробированный подход для решения задач по изучению физико-химического строения и химических связей атомно-молекулярных структур на основе описания их электронно-ядерных систем.

Цель данной работы – расчёт в рамках теории функционала плотности термодинамических потенциалов модельных реакций формирования фрагментов ионообменных мембран на основе сополимера стиролсульфоуксусной кислоты (ССт) и 4-винилпиридина (ВП) при одновременном присутствии в реакционной системе поливинилового спирта

(ПВС) и щавелевой кислоты (ЩК).

Сополимеры ССт–ВП получены в работе [5] способом радикальной сополимеризации натриевой соли ССт с ВП в растворе диметилформамида (ДМФА) в присутствии динитрилазоизомаасляной кислоты (ДАК) при температуре 70 °С в запаянных ампулах в атмосфере аргона в течение 6 часов. Охлажденные ампулы вскрывали, сополимеры осаждали толуолом, очищали двойным пересаживанием, 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 белого или светло-коричневого цвета, хорошо растворимые в воде, ограниченно растворимые в ДМФА. При получении мембран на основе сополимера ССт–ВП навеску сополимера растворяли в заданном объёме 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.

Теоретическое исследование физико-химических свойств атомно-молекулярных структур фрагментов композитных мембранных материалов проведено на основе компьютерного моделирования и квантово-химического расчёта в программном пакете Orca 5.0.3 [6], в рамках теории функционала плотности с использованием нелокального гибридного функционала B3LYP, базисного набора def2-SVP. В программном пакете Avogadro [7] построены модельные молекулы исходных реагентов, фрагменты сополимера ССт–ВП и композитных мембранных материалов. Из результатов квантово-химического расчёта определены геометрические параметры, физико-химические характеристики, значения финальных одноточечных энергий (FSPE) молекул исходных веществ и продуктов реакций, моделирующих процесс получения ионообменных мембран на основе сополимера ССт–ВП 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. В качестве модельно-

го звена сополимера ССт–ВП приняли группировку атомов $C_{15}NSO_3H_{17}$, 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 37 атомов. Модельные молекулы мембранных материалов, представляющие собой сочетания молекулы сополимера и молекулы сши-

того щавелевой кислотой ПВС, содержат от 42 до 64 атомов. На рисунке 1 приведены схемы синтеза структурных «звеньев» мембран, которые могут сформироваться по сульфогруппе сополимера ССт–ВП в процессе сшивки поливинилового спирта молекулами ЩК в присутствии данного сополимера.

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

Название	Брутто-формула	Структурная формула	Количество атомов
Щавелевая кислота	$C_2O_4H_2$	$\begin{array}{c} HO-C-C-OH \\ \quad \\ O \quad O \end{array}$	8
Этанол	C_2OH_6	CH_3-CH_2-OH	9
1,3-Пропандиол	$C_3O_2H_8$	$\begin{array}{c} CH_2-CH_2-CH_2 \\ \quad \quad \\ OH \quad \quad OH \end{array}$	13
1,3,5-Пентантриол	$C_5O_3H_{12}$	$\begin{array}{c} CH_2-CH_2-CH-CH_2-CH_2 \\ \quad \quad \quad \quad \\ OH \quad \quad OH \quad \quad OH \end{array}$	20
«Звено» сополимера стирол-сульфоислоты и 4-винилпиридина (ССт–ВП)	$C_{15}NSO_3H_{17}$	$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2-CH_2 \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C}_4\text{H}_4\text{N} \\ \quad \quad \\ SO_3H \end{array}$	37

Изменение энергии Гиббса реакции ΔG_r (1 атм, 0 К) при взаимодействии «звена» сополимера ССт–ВП по сульфогруппе с молекулами спиртов составляет: -9,8, +13,5, +33,8 кДж, в ряду: этанол, 1,3-пропандиол, 1,3,5-пентантриол (реакции 2, 3, 4 в табл. 2 и на рис. 1 б, в, г). Увеличение молекулярных масс молекул спирта и, как следствие, модельной молекулы продукта на группу SO_3H и группу $C_3O_2H_6$, относительно этанола, ведёт к дестабилизации молекул, моделирующих состав ионообменной мембраны. Изменение энергии Гиббса при взаимодействии «звена» сополимера ССт–ВП по сульфогруппе с молекулой ЩК отрицательно и составляет -32,1 кДж (табл. 2, реакция 1, рис. 1 а).

На рисунке 2 приведены схемы синтеза структурных «звеньев» мембран, которые могут сформироваться по сульфогруппе сополимера ССт–ВП в процессе сшивки ПВС молекулами щавелевой кислоты в присут-

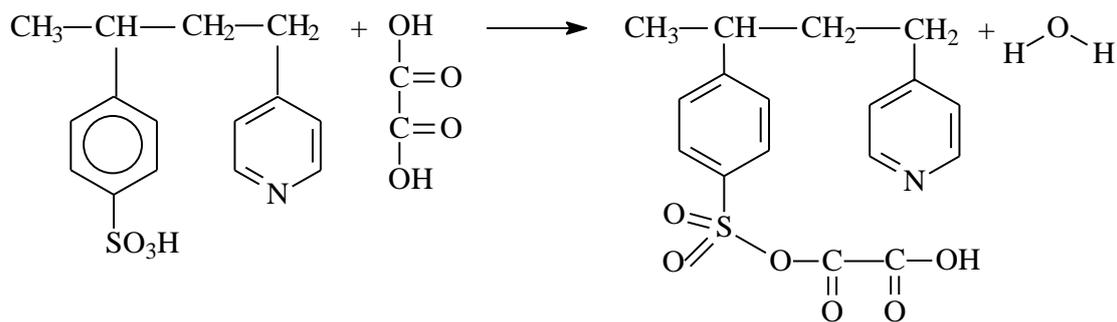
ствии данного сополимера при одновременном участии в реакции одной молекулы ЩК и одного «звена» ПВС. Изменения энергии Гиббса в реакциях молекул ЩК со «звеном» сополимера в присутствии спиртов, когда с сульфогруппой сополимера в первую очередь связывается ЩК (рис. 2 а, б, в), к которой последовательно присоединяется молекула спирта, имеют для выше приведённого ряда спиртов следующие значения: -21,1, +13,0, +11,8 кДж (табл. 3, реакции 1, 2, 3). 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 изменить последовательность сочетания сульфогруппы в модели молекулы продукта с молекулами сшивающего и плёнокообразующего агентов (рис.

2 г, д), а именно: сульфогруппа «звена» сополимера взаимодействует в первую очередь с молекулой спирта, а затем образовавшийся интермедиат связывается с молекулой ЦК,

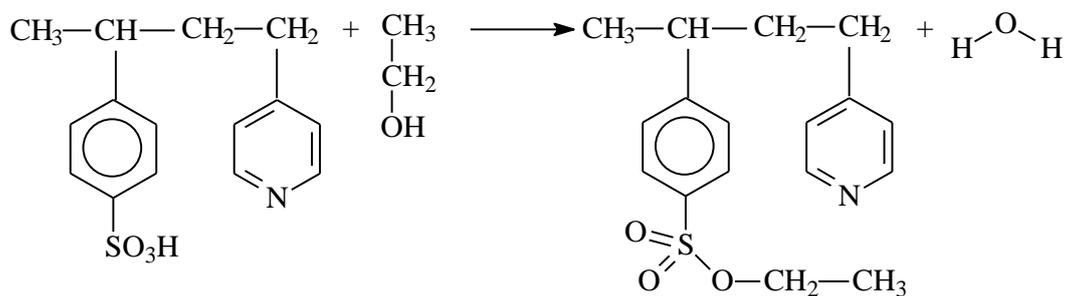
то ΔG_r в этих реакциях составит: -65,1, и -56,2 кДж в случае 1,3-пропандиола, 1,3,5-пентантриола, соответственно (табл. 3, реакции 4, 5).

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

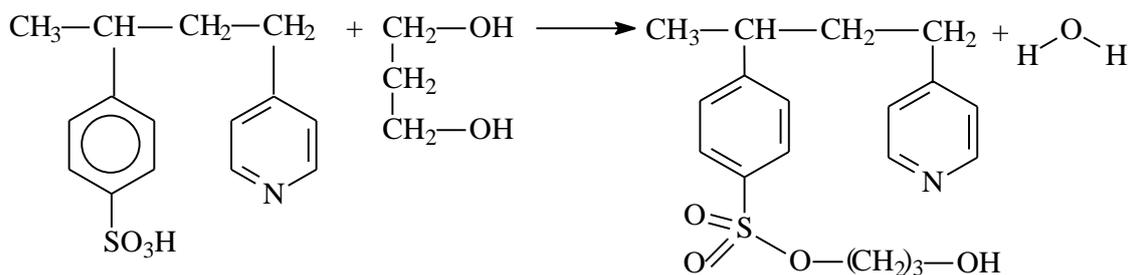
№	Реакция	ΔG_r , кДж/моль
1	$C_{15}NSO_3H_{17} + C_2O_4H_2 = C_{17}NSO_6H_{17} + H_2O$	-32,1
2	$C_{15}NSO_3H_{17} + C_2OH_6 = C_{17}NSO_3H_{21} + H_2O$	-9,8
3	$C_{15}NSO_3H_{17} + C_3O_2H_8 = C_{18}NSO_4H_{23} + H_2O$	13,5
4	$C_{15}NSO_3H_{17} + C_5O_3H_{12} = C_{20}NSO_5H_{27} + H_2O$	33,8



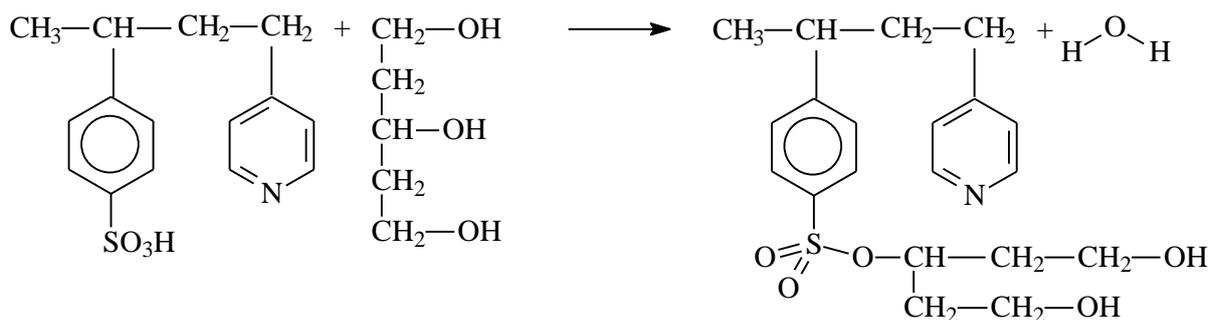
а



б



в

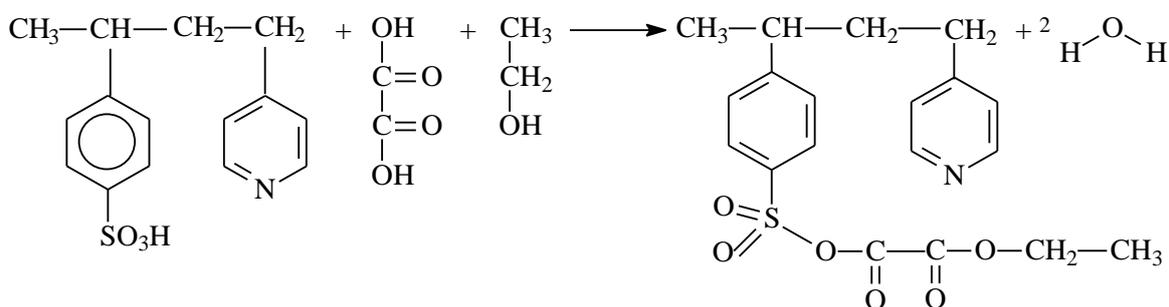


г

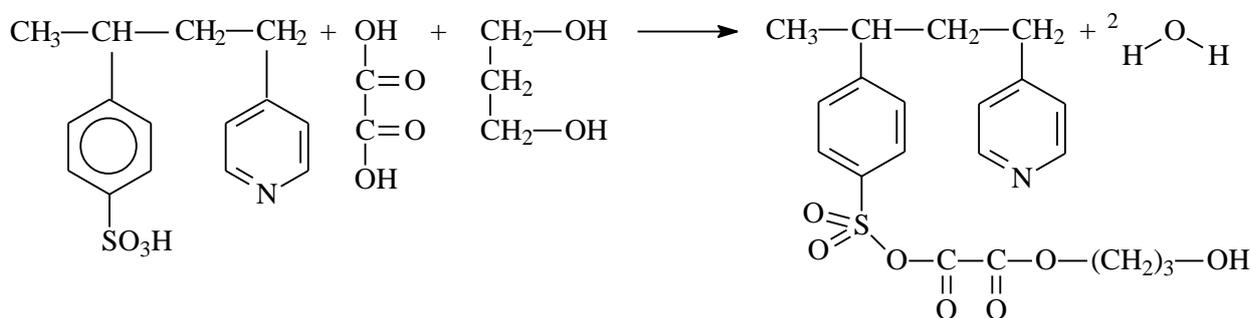
Рисунок 1 – Модельные реакции получения мембранных материалов на основе сополимера ССт–ВП в соответствии с таблицей 2

Таблица 3 – Изменение энергии Гиббса модельных реакций получения мембранных материалов на основе сополимера ССт–ВП, модельных «звеньев» ПВС и молекул ЦК

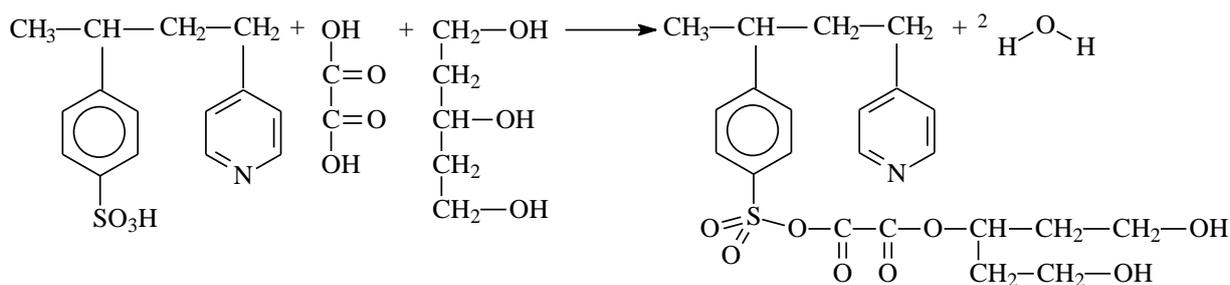
№	Реакция	ΔG_f , кДж/моль
1	$\text{C}_{15}\text{NSO}_3\text{H}_{17} + \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + \text{C}_2\text{OH}_6 = \text{C}_{19}\text{NSO}_6\text{H}_{21} + 2\text{H}_2\text{O}$	-21,1
2	$\text{C}_{15}\text{NSO}_3\text{H}_{17} + \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + \text{C}_3\text{O}_2\text{H}_8 = \text{C}_{20}\text{NSO}_7\text{H}_{23} + 2\text{H}_2\text{O}$	13,0
3	$\text{C}_{15}\text{NSO}_3\text{H}_{17} + \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + \text{C}_5\text{O}_3\text{H}_{12} = \text{C}_{22}\text{NSO}_8\text{H}_{27} + 2\text{H}_2\text{O}$	11,8
4	$\text{C}_{15}\text{NSO}_3\text{H}_{17} + \text{C}_3\text{O}_2\text{H}_8 + \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 = \text{C}_{20}\text{NSO}_7\text{H}_{23} + 2\text{H}_2\text{O}$	-65,1
5	$\text{C}_{15}\text{NSO}_3\text{H}_{17} + \text{C}_5\text{O}_3\text{H}_{12} + \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 = \text{C}_{22}\text{NSO}_8\text{H}_{27} + 2\text{H}_2\text{O}$	-56,2
6	$\text{C}_{15}\text{NSO}_3\text{H}_{17} + 2\text{C}_3\text{O}_2\text{H}_8 + \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 = \text{C}_{23}\text{NSO}_8\text{H}_{29} + 3\text{H}_2\text{O}$	-40,0
7	$\text{C}_{15}\text{NSO}_3\text{H}_{17} + \text{C}_5\text{O}_3\text{H}_{12} + 2\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 = \text{C}_{24}\text{NSO}_{11}\text{H}_{27} + 3\text{H}_2\text{O}$	-135,8



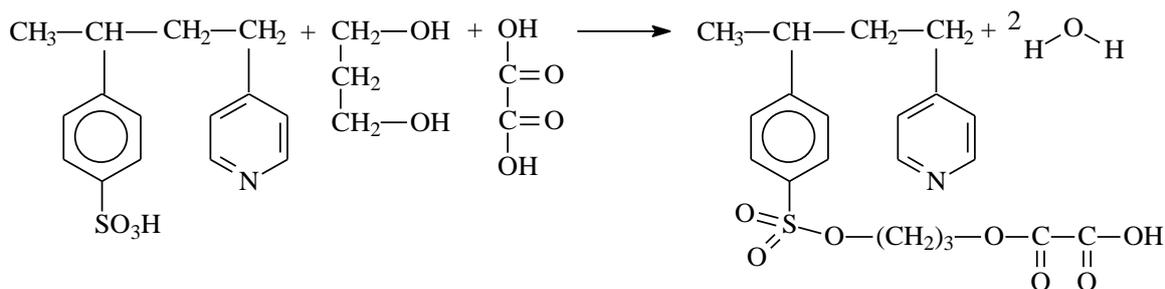
а



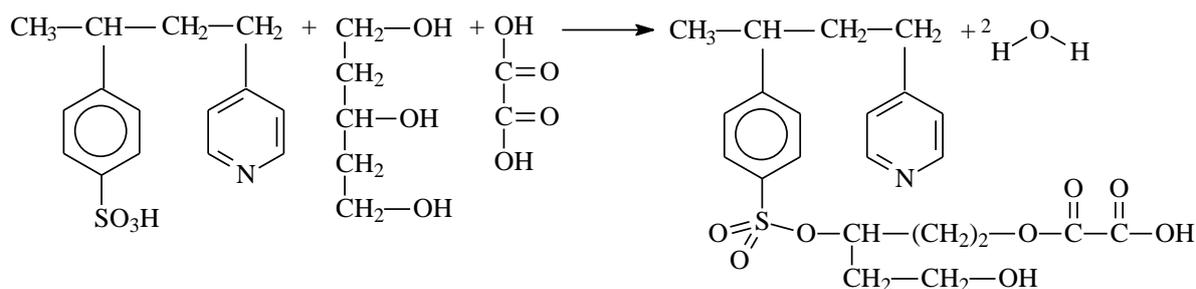
б



в



г



д

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

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 ΔG_r станет положительнее и увеличится от -65,1 кДж до -40,0 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, а именно: центральная гидроксильная группа связывается по сульфогруппе с молекулой сополимера, оставшиеся две гидроксильные группы молекулы спирта взаимодействуют с молекулами ЩК через их гидроксильные группы (табл. 3, реакция 7).

Изменение энергии Гиббса тогда составит -135,8 кДж, что является наиболее отрицательной величиной среди модельных реакций, представленных в таблицах 2, 3. Моделирование «звеньев» поливинилового спирта молекулами 1,3-пропандиола и 1,3,5-пентантриола более представительно в сравнении с молекулой этанола. Молекула этанола имеет одну гидроксильную группу и может связываться со звеном сополимера по сульфогруппе либо самостоятельно, либо через посредство молекулы ЩК. В то время как молекулы 1,3-пропандиола и 1,3,5-пентантриола имеют две и три OH-группы, соответственно, что позволяет двумя способами чередовать в модельной молекуле продукта «звенья» сшивающего и плёнкообразующего агентов.

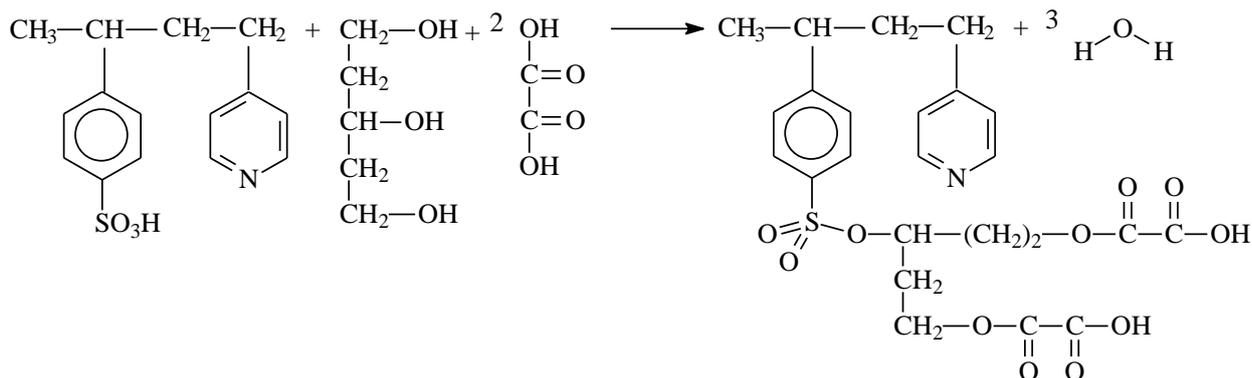
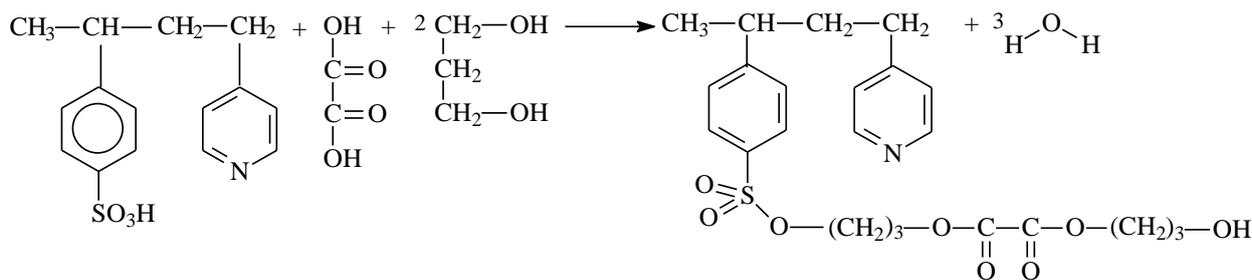


Рисунок 3 – Модельные реакции получения мембранных материалов на основе сополимера ССт–ВП при удвоенном количестве молекул спирта или молекул ЩК

Сравнивая значения изменений энергии Гиббса (табл. 3) модельных реакций 2, 3 с модельными реакциями 4, 5, приходим к выводу, что последовательность связки «звеньев» сульфогруппа ССт–ВП → спирт → щавелевая кислота термодинамически выгоднее, чем связка сульфогруппа ССт–ВП → щавелевая кислота → спирт. Выигрышное сочетание первого варианта подтверждают отрицательные значения изменений энергии Гиббса реакций 6 и 7 (табл. 3), в которых сочетание сульфогруппы сополимера происходит сначала с молекулой спирта, а затем с молекулой ЩК. В реакции 6 задействованы две молекулы 1,3-пропандиола. В реакции 7 две молекулы ЩК взаимодействуют с концевыми гидроксогруппами 1,3,5-пентантриола. Расчёт FSPE продукта, образующегося после

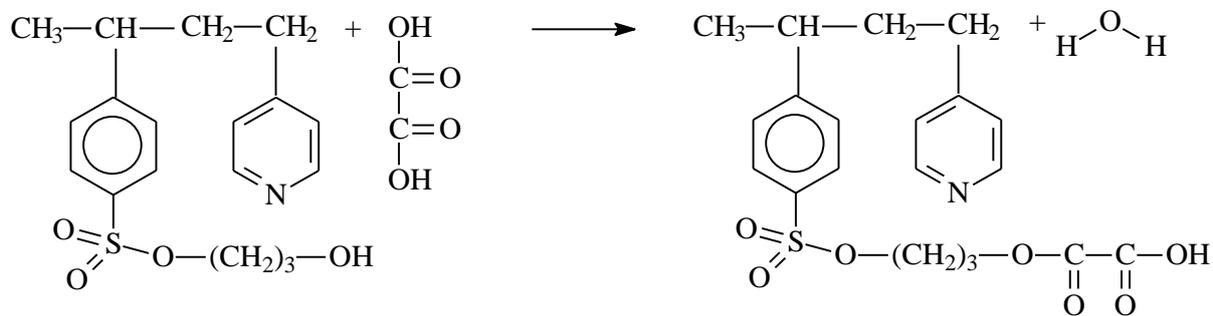
взаимодействия с модельной молекулой ССт–ВП двух молекул 1,3,5-пентантриола через молекулу ЩК, не выполнен из-за увеличения времени машинного счёта.

Реакциями 3 (табл. 2), 1, 2 (табл. 4) проведено моделирование (вариант 1) термодинамики поэтапного присоединения к модельной молекуле ССт–ВП сначала первой молекулы 1,3-пропандиола (рис. 1 в), затем молекулы ЩК и далее второй молекулы 1,3-пропандиола (рис. 4 а, б). Термодинамически определяющей стадией (стадия 2) первого варианта трёхэтапного синтеза модельной молекулы ионообменного материала из четырёх молекул исходных веществ является реакция 1 (табл. 4, рис. 4 а) с изменением энергии Гиббса, равным -78,7 кДж.

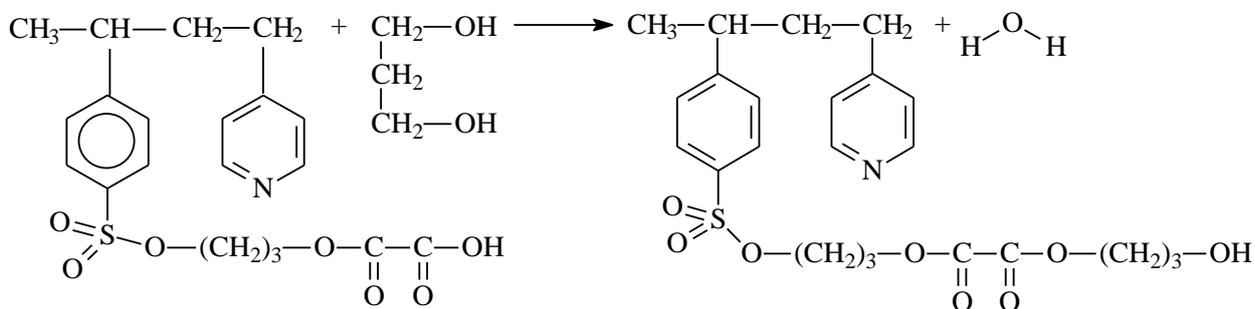
Таблица 4 – Изменение энергии Гиббса модельных реакций получения мембранных материалов на основе ССт–ВП, «звеньев» ПВС и молекулы ЩК при их последовательном взаимодействии

№	Реакция	ΔG_r , кДж/моль
1	$\text{C}_{18}\text{NSO}_4\text{H}_{23} + \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 = \text{C}_{20}\text{NSO}_7\text{H}_{23} + \text{H}_2\text{O}$	-78,7
2	$\text{C}_{20}\text{NSO}_7\text{H}_{23} + \text{C}_3\text{O}_2\text{H}_8 = \text{C}_{23}\text{NSO}_8\text{H}_{29} + \text{H}_2\text{O}$	25,2

3	$C_3O_2H_8 + C_2O_4H_2 = C_5O_5H_8 + H_2O$	-63,5
4	$C_5O_5H_8 + C_3O_2H_8 = C_8O_6H_{14} + H_2O$	35,6
5	$C_{15}NSO_3H_{17} + C_8O_6H_{14} = C_{23}NSO_8H_{29} + H_2O$	-12,0
6	$C_{15}NSO_3H_{17} + C_5O_5H_8 = C_{20}NSO_7H_{23} + H_2O$	-1,6



а



б

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

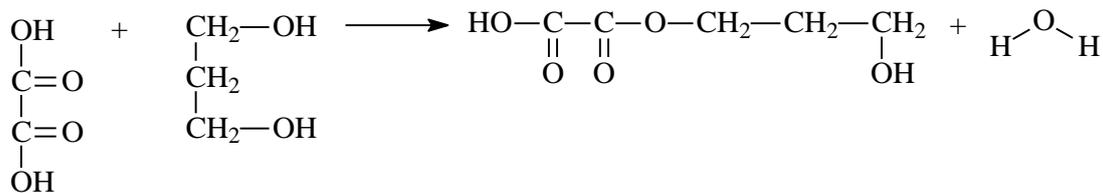
Реакциями 3, 4, 5 (табл. 4, рис. 5) проведено моделирование (вариант 2) термодинамики поэтапного синтеза модельной молекулы ионообменного материала на основе сополимера ССт–ВП, начиная с взаимодействия между молекулами 1,3-пропандиола и ЩК на первой стадии (табл. 4, реакция 3, рис. 5 а). Образовавшийся интермедиат на второй стадии взаимодействует со второй молекулой 1,3-пропандиола (табл. 4, реакция 4, рис. 5 б). Заключительная стадия (табл. 4, реакция 5, рис. 5 в) – взаимодействие сульфогруппы модельной молекулы сополимера с молекулой, моделирующей интермедиат сшивающего и плёнкообразующего агентов, образовавшийся на второй стадии (рис. 5 б). Термодинамически определяющей стадией (стадия 1) второго варианта трёхэтапного синтеза модельной молекулы ионообменного материала из четырёх молекул исходных ве-

ществ является реакция 3 (табл. 4, рис. 5 а).

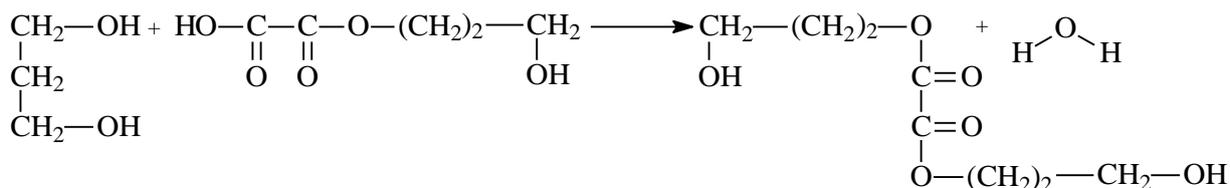
Реакциями 3, 6, 2 (табл. 4, рис. 5 а, рис. 6 а, б) проведено моделирование (вариант 3) термодинамики поэтапного синтеза молекулы ионообменного материала на основе сополимера ССт–ВП, начиная с взаимодействия между молекулами 1,3-пропандиола и ЩК на первой стадии (табл. 4, реакция 3, рис. 5 а). На второй стадии (табл. 4, реакция 6, рис. 6 а) сульфогруппа сополимера взаимодействует со свободной гидроксильной группой от молекулы спирта, сохранившейся в интермедиате первой стадии. На третьей стадии (табл. 4, реакция 2, рис. 6 б) интермедиат второй стадии взаимодействует по гидроксильной группе от молекулы ЩК со второй молекулой 1,3-пропандиола. Термодинамически определяющей стадией (стадия 1) третьего варианта трёхэтапного синтеза мо-

дельной молекулы ионообменного материала на основе ССт-ВП из четырёх молекул ис-

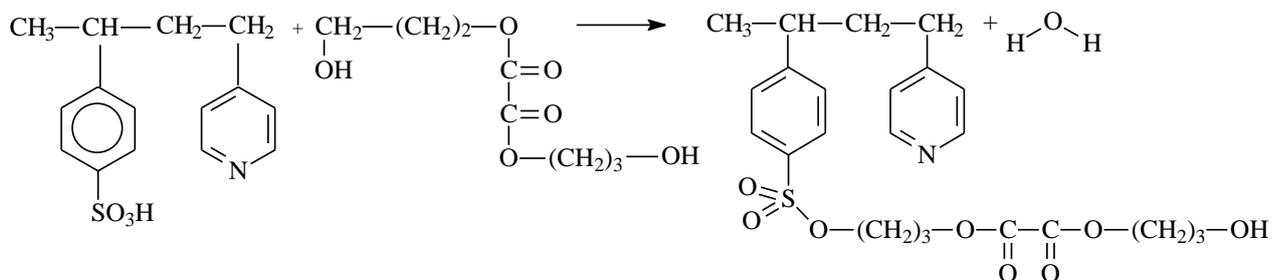
ходных веществ является реакция 3 (табл. 4, рис. 5 а).



а



б



в

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

Принимая во внимание то, что в модельном «звене» сополимера бензольное и пиридиновое кольца отстоят друг от друга через две сигма-связи С-С, вокруг которых возможно вращение, проведён расчёт изменения энергии Гиббса реакции 6 (табл. 3) для конформаций, представленных на рисунке 7. Изменение энергии Гиббса реакции в этом случае (1 атм, 0 К) равно -26,4 кДж, что на 13,6 кДж положительнее значения ΔG_r для конформаций рисунка 3 а.

Моделирование термодинамики реакций синтеза фрагментов ионообменных мембран на основе сополимера ССт-ВП 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 мо-

лекулы ЩК по реакции этерификации. Из двух стадий (1, 2) суммарной термодинамически разрешённой реакции 3 образование первой сложноэфирной связи более выгодно. Из реакций 4-9, моделирующих постадийное взаимодействие по сульфогруппе молекулы ССт-ВП с гидроксильной группой модельной молекулы ПВС (свободной или сшитой щавелевой кислотой), термодинамически возможна только реакция 5.

Термодинамически выгодно образование интермедиата между модельной молекулой сополимера ССт-ВП и молекулой ЩК (реакция 10, табл. 5). Последующее присоединение к этому интермедиату модельной молекулы ПВС термодинамически невыгодно (реакция 11, табл. 5). Присоединение второй молекулы ЩК (реакция 12, табл. 5) по гидроксильной группе ПВС характеризуется

отрицательной величиной ΔG_r° (-58,1 кДж/моль). Взаимодействие исходной модельной молекулы сополимера с интермедиатом из молекулы ШЦК и «звена» ПВС по оставшейся свободной гидроксильной группе ШЦК термодинамически невозможно (реакция 13, табл. 5). Изменение энергии Гиббса суммарной реакции 16 (табл. 5) отрицательно.

Термодинамически определяющей стадией в процессе конденсации молекулы сополимера ССт-ВП по сульфогруппе со «звеном» ПВС в присутствии сшивающего агента (ШЦК) является взаимодействие между карбоксильной группой щавелевой кислоты и гидроксильной группой спирта при любом варианте сочетания стадий.

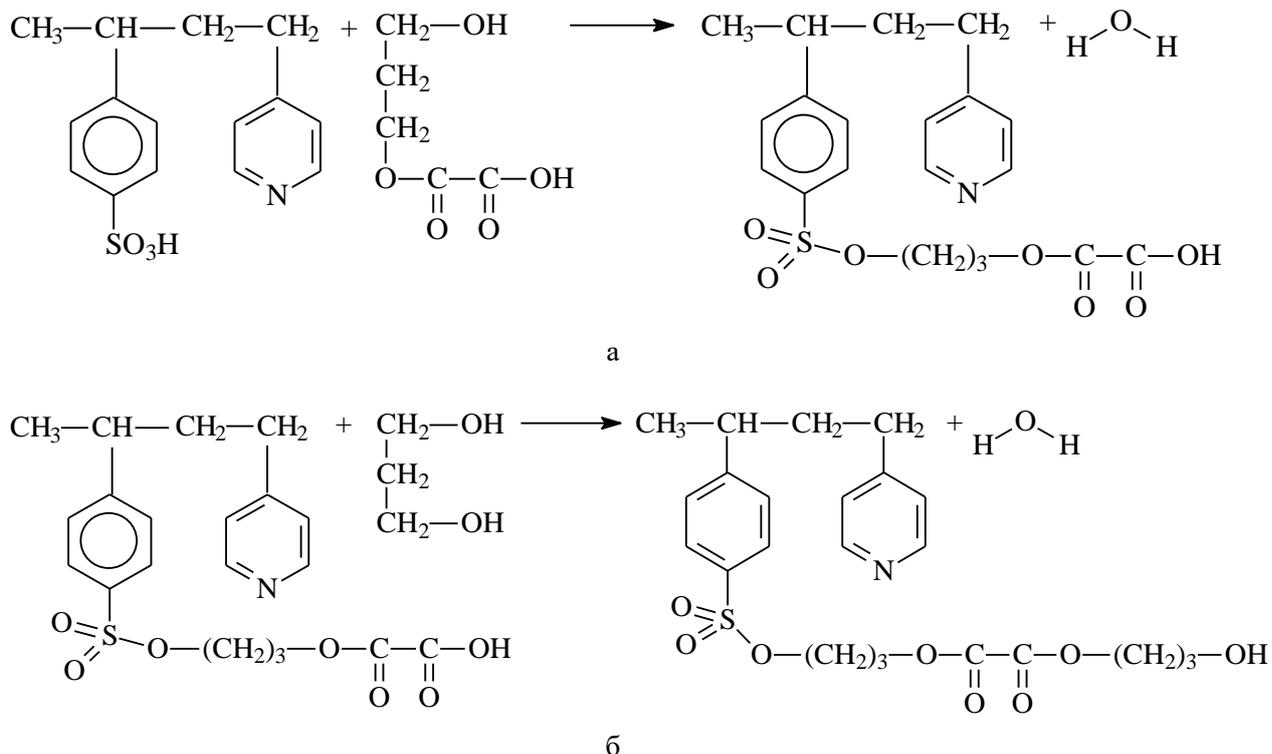


Рисунок 6 – Дополнительные к варианту 3 модельные реакции получения мембранных материалов поэтапным взаимодействием «звена» ССт-ВП с интермедиатом ПВС и ШЦК и со «звеном» ПВС

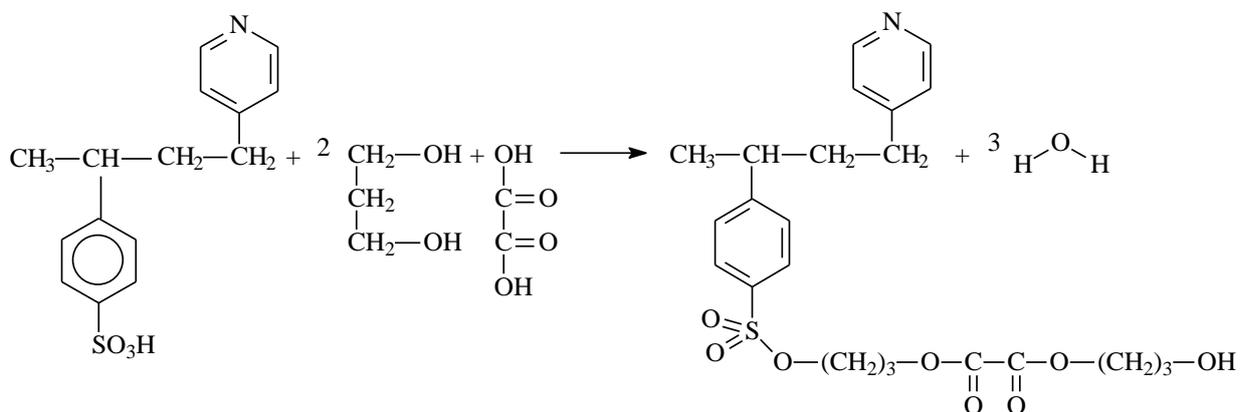


Рисунок 7 – Модельная реакция формирования мембранных материалов на основе сополимера ССт-ВП при расположении заместителей по разные стороны углеводородной цепи сополимера

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 – $C_{23}NSO_8H_{29}$ – на основе ССт–ВП, сшивающего (ЩК) и плёнкообразующего

(ПВС) 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°_T при повышении температуры.

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

№	Реакция	ΔG°_T , 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	$C_{15}NSO_3H_{17} + C_3O_2H_8 = C_{18}NSO_4H_{23} + H_2O$	26,1
5	$C_{18}NSO_4H_{23} + C_2O_4H_2 = C_{20}NSO_7H_{23} + H_2O$ (ск)	-67,2
6	$C_{20}NSO_7H_{23} + C_3O_2H_8 = C_{23}NSO_8H_{29} + H_2O$ (скс)	25,9
7	$C_{18}NSO_4H_{23} + C_5O_5H_8 = C_{23}NSO_8H_{29} + H_2O$ (скс)	14,6
8	$C_{15}NSO_3H_{17} + C_5O_5H_8 = C_{20}NSO_7H_{23} + H_2O$ (ск)	14,8
9	$C_{15}NSO_3H_{17} + C_8O_6H_{14} = C_{23}NSO_8H_{29} + H_2O$ (скс)	4,7
Конденсация по сульфогруппе сополимера, начиная со ЩК		
10	$C_{15}NSO_3H_{17} + C_2O_4H_2 = C_{17}NSO_6H_{17} + H_2O$	-10,8
11	$C_{17}NSO_6H_{17} + C_3O_2H_8 = C_{20}NSO_7H_{23} + H_2O$ (кс)	20,8
12	$C_{20}NSO_7H_{23} + C_2O_4H_2 = C_{22}NSO_{10}H_{23} + H_2O$ (ккс)	-58,1
13	$C_{15}NSO_3H_{17} + C_5O_5H_8 = C_{20}NSO_7H_{23} + H_2O$ (кс)	65,9
Суммарные реакции формирования модельной молекулы мембранного материала		
14	$C_{15}NSO_3H_{17} + C_3O_2H_8 + C_2O_4H_2 = C_{20}NSO_7H_{23} + 2H_2O$ (ск)	-41,1
15	$C_{15}NSO_3H_{17} + C_2O_4H_2 + C_3O_2H_8 = C_{20}NSO_7H_{23} + 2H_2O$ (кс)	10,0
16	$C_{15}NSO_3H_{17} + 2C_3O_2H_8 + C_2O_4H_2 = C_{23}NSO_8H_{29} + 3H_2O$ (скс)	-15,3

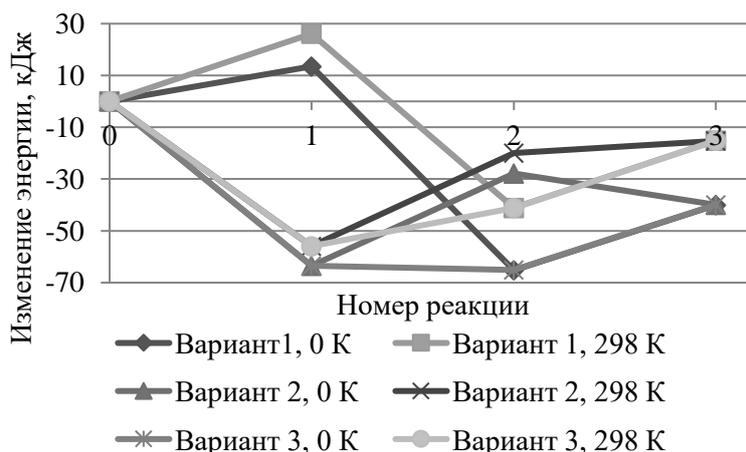


Рисунок 8 – Изменения энергии при стадийном синтезе модельной молекулы ионообменного материала на основе сополимера ССт–ВП (табл. 5) относительно энергии исходных веществ. По оси абсцисс: 0 – исходные реагенты; вариант 1: 1 – реакция 4; 2 – реакция 5; 3 – реакция 6; вариант 2: 1 – реакция 1; 2 – реакция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

Предложенные в данной работе модельные молекулы исходного сополимера ССт–ВП и мембранных материалов на его основе базируются на результатах элементного и спектрального анализов образцов сополимеров и композитных материалов [5]. В ИК спектрах мембранных материалов сохраняются полосы поглощения, характерные для сульфогруппы, для валентных колебаний связей С–Н пиридинового кольца, для валентных колебаний связей С–С и С–N, появляются полосы поглощения в области 1720 см⁻¹, говорящие о наличии в мембранах карбонильной группы, а в области 1150 см⁻¹ – связи С–О–С. Возможность образования сложноэфирной связи между сульфогруппой сополимера и гидроксильной группой ПВС подтверждается поглощением при 1435, 1220 см⁻¹, что можно отнести к ассиметричным и симметричным валентным колебаниям сульфатных групп –S(O₂)O–CH₂– [5].

С помощью пакета программ Orca 5.0.3, методом функционала плотности B3LYP, в базисном наборе def2-SVP в работе 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 стан-

дартных термодинамических условиях. Вычислены изменения энергии Гиббса возможных 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 щавелевой кислоты является реакция между гидроксильной группой молекулы спирта, моделирующей «звено» ПВС и карбоксильной группой щавелевой кислоты. Показано, что при формировании интермедиатов C₂₀NSO₇H₂₃ последовательность связывания по функциональным группам «звеньев» модельных молекул в очерёдности: сульфогруппа ССт–ВП → гидроксогруппа ПВС → карбоксильная группа ЦК термодинамически выгоднее, в сравнении с вариантом: сульфогруппа ССт–ВП → карбоксильная группа ЦК → гидроксогруппа ПВС. Таким образом, взаимосвязь компонентов композита в мембране может осуществляться не только за счет механического зацепления макромолекул ССт–ВП за макромолекулы сополимера ПВС–ЦК, но и за счет химического взаимодействия сульфогрупп молекул сополимера ССт–ВП и гидроксильных групп «звеньев» ПВС, сшитого молекулами ЦК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Тупицына, А.И.** Методы компьютерного моделирования физических процессов и сложных систем. Учебное пособие. СПб: Университет ИТМО, 2014. 48 с.
2. **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.
3. **Мирзоев, А.А.** Атомистическое компьютерное моделирование материалов // Наука ЮУрГУ: материалы 66-й научной конференции. Секция естественных наук. Челябинск: ЮУрГУ, 2012. С. 283-289.
4. **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.

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).