

Таблица 2 – Рассчитанные энергии димеров красителя К1

Энергия, ККаль/моль	Конформация 1	Конформация 2	Конформация 3
	54,22	68,17	64,02

Как видно из таблицы, наименьшей энергией обладает комплекс 1 с расположением молекул красителя в одной плоскости (плоский димер). Вероятность существования димеров типа «елочка» (конформация 3) также высока – энергия данного молекулярного комплекса имеет второе по величине значение.

Сопоставляя данные расчета с экспериментом можно сказать, что при небольшой концентрации красителя образование димеров неэффективно и спектр поглощения мономеров доминирует. При увеличении концентрации красителя в пленке растет число димеров. Это приводит к появлению симметричных полос справа и слева от мономерной полосы в спектре возбуждения флуоресценции. Спектральные изменения полос флуоресценции подтверждают эти выводы. При возбуждении в средней полосе поглощения излучают преимущественно мономерные центры свечения. Красно-сдвинутые спектры флуоресценции можно получить при возбуждении в коротковолновом и длинноволновом крыле спектра поглощения. Для красителя в полимерной матрице образование димеров происходит менее эффективно из-за того, что нуклеофильной сольватации катионов красителя и полярными группами ПВС.

Таким образом, сопоставление спектральных характеристик димеров красителя К1, полученных экспериментально и в результате квантово-химических расчетов в приближении ММ2, дает возможность прогнозировать возможное строение димеров красителя.

#### Литература:

- 1 Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. – Киев: Наукова думка, 1994. – С. 233.
- 2 Avakyan V.G., Shapiro B.I., Alifimov M.V. Dimers, tetramers, and octamers of mono- and trimethylene thiocarbocyanine dyes. Structure, formation energy, and absorption band shifts // *Dyes and Pigments*. – 2014. – V. 109. – P. 21-33
- 3 Kunzler J., Samha L., Zhang R., Samha H. Investigation of the Effect of Concentration on Molecular Aggregation of Cyanine Dyes in Aqueous Solution // *American journal of undergraduate research*. – 2011. – V. 9, No. 4. – P. 1-4.
- 4 Южаков В.И. Ассоциация молекул красителей и ее спектроскопическое проявление // *Успехи химии* - 1979. - Т. 48, № 11. - С. 2007-2033.

**Төлөнді Ж.А.**, академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, химия факультеті, МНХ-12 тобының магистранты;

**Қырғызалина Г.А.**, академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, химия факультеті, ХТОВ-41 тобының студенті

(Ғылыми жетекші – х.ғ.д., профессор **Буркеев М.Ж.**)

### ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬМАЛЕИНАТТЫҢ АКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫМЕН СОПОЛИМЕРЛЕРІНІҢ ТЕРМИЯЛЫҚ ДЕСТРУКЦИЯСЫН ЗЕРТТЕУ

Қазіргі таңда қанықпаған полиэфирлі шайырлар негізінде жаңа материалдарды алу мен өндіруге деген ғылымның қызығушылығы күн санап артып келеді.

Қанықпаған полиэфирлі шайырлардың ерекшелігі олардың мономерлер ерітіндісінде асқынотық инициаторын қосқанда бөлме температурасында, сонымен қатар, одан төмен температурада да қатқылдануы болып табылады. Әрі, реакция соңында ешқандай атмосфераға зиянды асқын өнімдер бөлінбейді.

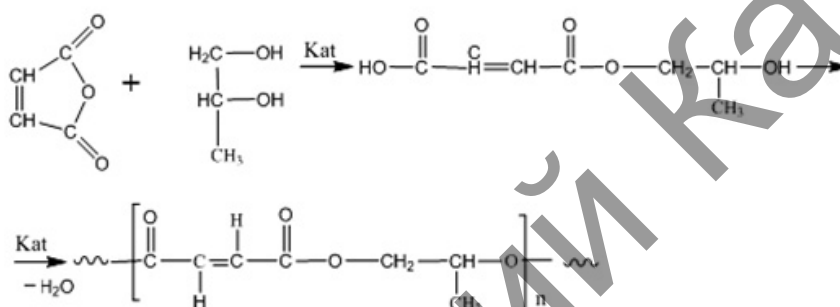
Алғаш полиэфирді шарап қышқылын глицеринмен әрекеттестіре отырып, 1847 жылы Берцелиус алған. Содан бері осы салада көптеген жұмыстар жүргізілуде, және қанықпаған полиэфирлі шайырлардың винилді мономерлермен әрекеттесуін «сополимерлену реакциясы» деп атауды Бениг ұсынған [1].

Әдеби шолу мәліметтерінен белгілі болғандай, сомономер ретінде стирол, винилацетат пен метилметакрилат қолданылған, уақыт өте келе олардың қатарына аллил эфирлері, винилформиат және т.б. қосылды [2-4].

Бұдан бұрын біздің ғалымдар алғаш рет полиэтилен-(полипропилен)гликольмалеинаттардың акрил қышқылымен радикалды сополимерлену реакциясын зерттеп, су сіңіргіш қасиеттері жоғары сополимерлерді алды [5]. Өнімнің өзіне көп мөлшерде су абсорбциялау қасиеті оның практикада тиімді қолданысын арттырады. Алынған сополимерлер ауыл шаруашылығында өсімдіктерді суару жиілігі мен шығынын азайтып, суды үнемдеуге мүмкіндік береді. Сондай-ақ, бойындағы пайдалы компоненттерді топырақ құнарлығын арттыруға жұмсап, шамамен тек 7-8 жылдан соң ғана зиянсыз жолмен ыдырап кетеді.

Осы тиімді, әрі қолжетімді сополимерлерді өнеркәсіптік деңгейде өндіру үшін оның термиялық тұрақтылығын алдын ала анықтап алу маңызды. Сондықтан, берілген жұмыста синтезделген полипропиленгликольмалеинаттың (п-ПГМ) акрил қышқылымен (АҚ) сополимерлерінің инертті ортада және ауа қатысында термиялық деструкциясы термогравиметриялық талдау әдістерімен зерттелген. Сонымен қатар, қажетті кинетикалық сипаттамалары есептеліп шығарылды.

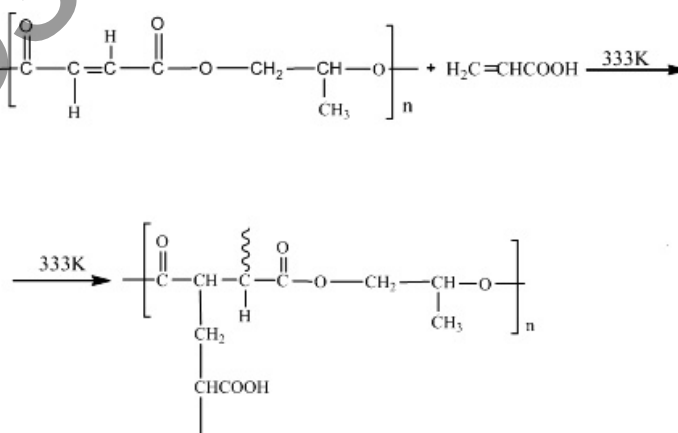
Полипропиленгликольмалеинат малеин ангидридi мен пропиленгликольдің поликонденсация реакциясы (1-сурет) арқылы стандартты әдістеме негізінде алынды [6].



Сурет 1. Полипропиленгликольмалеинатты алу сызбасы

Полипропиленгликольмалеинат молекуласының құрамы қанықпаған қос байланыстары бар малеинат топтарынан тұратыны анық көрініп тұр. Бұл шайырды кеңістіктік-тігілген сополимерлер алуға қолдануға мүмкіндік береді.

Полипропиленгликольмалеинаттың (п-ПГМ) акрил қышқылымен (АҚ) сополимерлері радикалды сополимеризация арқылы диоксан ерітіндісінде (масса бойынша 1:1 қатынасы) және бастапқы әр түрлі мольдік қатынастарды таңдай отырып, 333 К температурада синтезделіп алынды (2-сурет). Инициаторы – бензоил асқыноттығы.



Сурет 2. п-ПГМ-тың АҚ-мен сополимерлерін алу сызбасы

Алынған сополимерлер сары түсті, ал кейбір тұстары түссіз.

Сополимерлер құрамы Agilent 180 газды хроматографынды және потенциометрия [7] әдісімен анықталды (1-кесте).

Гидрогельдердің біркелкі ісіну дәрежесін ( $\alpha$ ) анықтау қалыпты жағдайда гравиметриялық әдісті қолдана отырып, тепе-теңдік сақталғанша 2-3 тәулік бойы жүргізілді.

Сополимерлердің қанықпағандық дәрежесі бромид-броматты әдісімен алынды [8].

Кесте 1 - п-ПГМ:АҚ диоксан ерітіндісінде сополимерлерінің құрамы мен қасиеттері (T=333 K)

Бастапқы қоспа құрамы, мол. %		Сополимер құрамы, мол. %		Шығым, %	$\alpha$ , %	Малеинатты топтардың мөлшері, %
M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	m <sub>1</sub>	m <sub>2</sub>			
10,1	89,9	9,1	90,9	49,4	623,3	67,9
25,4	74,6	23,5	76,5	46,8	578,9	70,9
47,5	52,5	45,6	54,4	41,2	424,3	72,3
76,3	23,7	73,8	26,2	37,5	304,5	74,1
90,4	9,6	87,0	13,0	34,7	246,3	75,2

Кесте мәліметтерінен бастапқы қоспада акрил қышқылы мөлшерінің азаюы алынған сополимерлердің ісіну дәрежесінің ( $\alpha$ ) де төмендеуіне әкелетінін көруге болады. Ал сополимерлер құрамындағы малеинатты топтардың мөлшері керісінше біртіндеп артады. Қанықпағандық дәрежесінің артуы көлденең тармақталудың азаюы мен қанықпаған полиэфирлі шайырдың мөлшерінің артуымен түсіндіріледі.

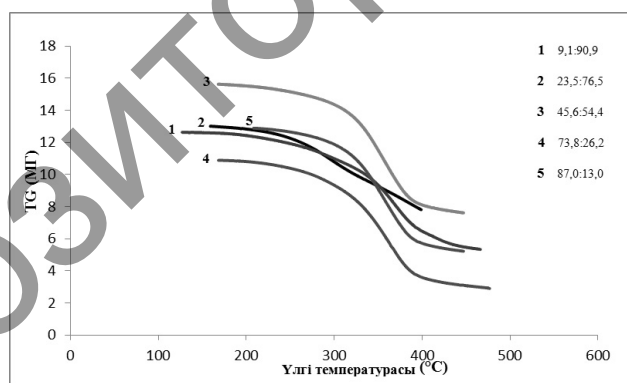
Осыған байланысты, синтезделген сополимерлердің энергетикалық және термодинамикалық сипаттамаларын салыстырмалы түрде бағалау қызығушылығы пайда болды.

п-ПГМ-тың АҚ-мен термиялық деструкциясын өткізу үшін «Labsys Evolution» фирмасының дифференциалды сканирлейтін калориметрі (DTA/DSC) қолданылды. Үлгілердің термиялық тұрақтылығы 30-500°C температура аралығында, азот және ауа ортасында, 10°C /мин қыздыру жылдамдығында зерттелді.

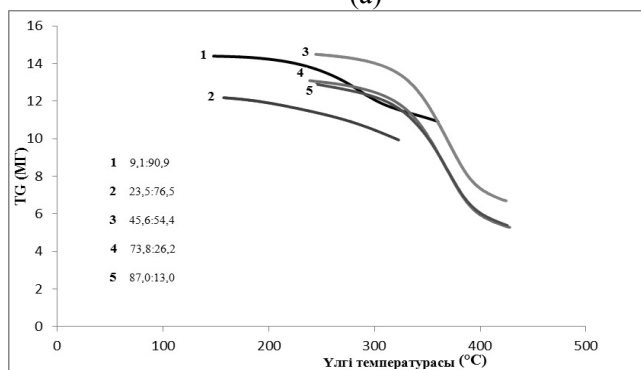
Бұл қондырғы бір уақытта ТГ және ДТА қисықтарын тіркеуге қабілетті.

3 (а, б) суретте сополимерлердің ауа және инертті газ ортасындағы термограммалары салыстырмалы түрде көрсетілген.

ДТА қисықтары келесі 4 (а, б) суретте бейнеленген.

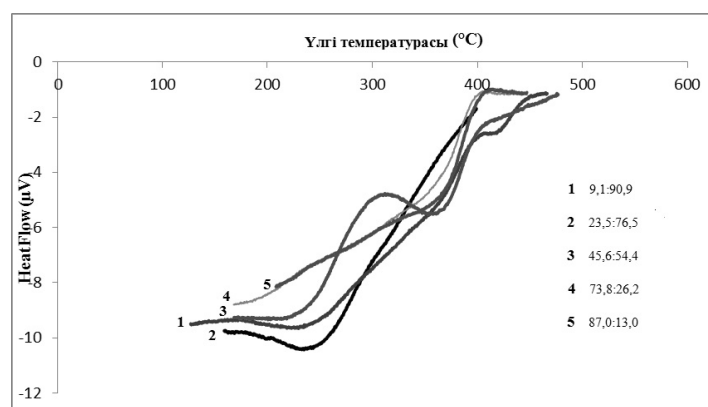


(a)

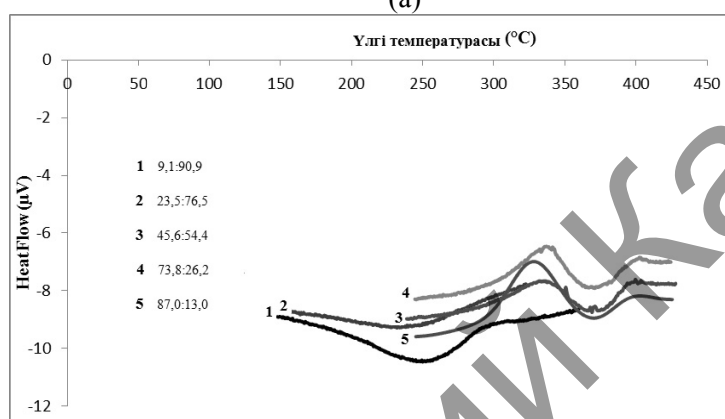


(b)

Сурет 3. Сополимерлердің ТГ қисықтарын салыстыру: а – ауа қатысында, б – азот ортасында



(a)

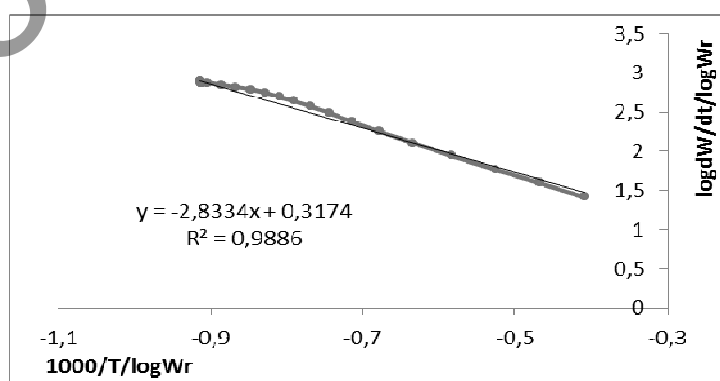


(b)

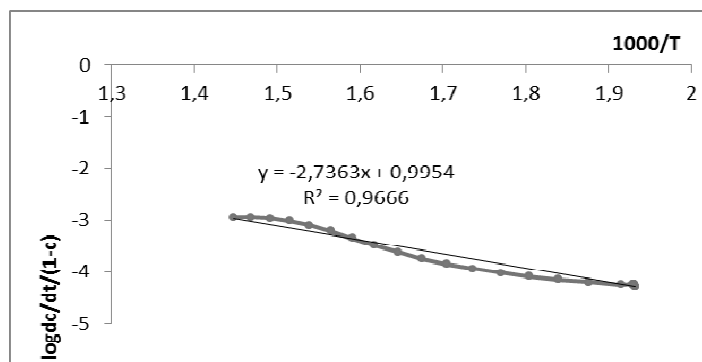
Сурет 4. Сополимерлердің ДТА қисықтарын салыстыру:  
а – ауа қатысында, b – азот ортасында

3 және 4-суреттерден мынадай тұжырымдар жасауға болады: сополимерлер құрамында п-ПГМ шайырының мөлшері артқан сайын, термиялық ыдыраудың басталу температурасы арта береді; Сополимерлердің қатыстық термиялық тұрақтылығын анықтау мақсатында термодеструкциялық зерттеуден алынған мәліметтер Фримен-Кэррол [9], Шарп-Уэнтворт [10] және Ахар [11] сипаттаған әдістер көмегімен өңделді.

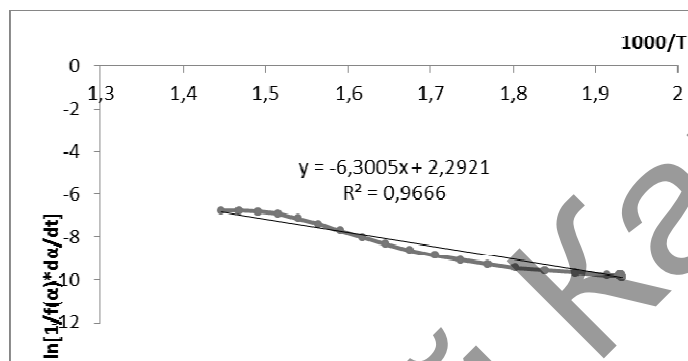
Активация энергиясы мен реакция реті графикалық жолмен анықталып (5-сурет, а, b, c), 3-кестеге енгізілді.



(a)



(b)



(c)

Сурет 5. п-ПГМ:АҚ=87,0:13,0 (азот ортасында) сополимерінің динамикалық термогравиметрия мәліметтерін әр түрлі әдістер көмегімен сызықтандыру: а – Фримен-Кэрролл; б– Шарп-Уэнтворт; с – Ахар

Активация энергиясы мен реакция реті мәндерінен энтропия өзгерісі ( $\Delta S$ ) мен Гиббс энергиясы ( $\Delta G$ ) сияқты термодинамикалық параметрлер есептелінді (2-кесте) [12].

Кесте 2 - п-ПГМ:АҚ сополимерлерінің термиялық деструкциясының термоаналитикалық мәліметтері (қыздыру жылдамдығы  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ )

п-ПГМ:АҚ қатынасы	Ахар		Фримен-Кэрролл		$\Delta S$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G$ , кДж/моль
	Е, кДж/моль	Шарп-Уэнтворт Е, кДж/моль	Е, кДж/моль	n		
азот атмосферасында						
9,1:90,9	17,5367	17,5407	31,8264	0,8513	-173,1454	51,6292
23,5:76,5	34,8515	34,8574	43,6861	0,5443	-174,6690	52,1056
45,6:54,4	38,0867	38,3134	46,3303	0,5401	-175,9011	52,4649
73,8:26,2	45,0669	45,0743	49,7156	0,4522	-176,4702	52,6318
87,0:13,0	52,3824	52,3923	54,2515	0,3174	-177,0781	52,8190
ауа атмосферасында						
9,1:90,9	24,6859	24,6902	35,4950	0,8812	-171,6657	51,1919
23,5:76,5	32,3847	32,3912	43,2017	0,7880	-172,2002	51,3569
45,6:54,4	33,3799	33,3869	41,2525	0,6706	-174,0642	51,9143
73,8:26,2	47,7124	47,7204	50,2383	0,447	-177,0907	52,8233
87,0:13,0	48,0017	48,00954	51,6954	0,3795	-178,1454	53,1390

Кестеден әр түрлі әдістермен алынған кинетикалық параметрлер мәндері жақсы сәйкестік беретінін көруге болады. Сондай-ақ, сополимер құрамында п-ПГМ мөлшері көбейген сайын, активация энергиясы да артады. Бұл сополимердегі акрил қышқылының дәрежесі мен тігілу ұзындығының қысқаруынан болуы керек. Энтропия өзгерісінің азаюы жүйедегі ретсіздікке негізделген еркіндік дәрежесінің төмендеуін көрсетеді. Ал Гиббс энергиясының артуы процесстің

өздегінен жүрмейтінің дәлелдейді. Кестеде келтірілген барлық термодинамикалық сипаттамалардан құрамында полипропиленгликольмалеинат үлесі аздау сополимер термиялық ыдырауға азотта да, ауа ортасында да жеңіл түсетіні туралы тұжырым жасалады.

Осылайша, термоаналитикалық мәліметтер бойынша сополимердің жалпы құрамын болжауға болады. Бұл өнеркәсіптік мақсатта өнімдер өндіруде өте маңызды.

Қолданылған әдебиеттер:

1. Бениг Г.В. Ненасыщенные полиэфирсы: строение и свойства, перевод с англ. [под ред. канд. хим. наук Л.Н. Седова]. М.: Химия, 1968. – 253 с.
2. Анисимов Ю.Н., Вонсович Н.А., Грехова О.Б. Привитая сополимеризация винилацетата с ненасыщенной олигоэфирной смолой и характеристики отвержденных композиций // Ж. прик. химии. – 1996. – Т. 69, № 2. – С. 312–316.
3. Седов Л.Н., Авдеева Г.М., Зильберман Е.Г., Пугачевская Н.Ф., Савичева О.И. Модифицирование химической структуры полималеинатов и полифумаратов для регулирования свойств сополимеров на их основе // Вестник техн. и экономич. информ. – 1970. – №2. – С. 16.
4. Студенцов В.Н., Черемухина И.В., Левкин А.Н. Композиционный материал на основе ненасыщенной полиэфирной смолы. Информационный листок, Саратов, ЦНТИ, 2003. – №5.
5. Буркеев М.Ж., Магзумова А.К., Тажбаев Е.М. и др. // ЖПХ. 2013. Т. 86. С. 68–73.
6. Торопцева А.В., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1972. – С. 231–233.
7. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. Физико-химические методы анализа. [Под ред. Ю.А. Золотова]. – М.: Высш. шк., 2000. – 356 с.
8. Практикум по высокомолекулярным соединениям. Под ред. В.А. Кабанова. М.: Химия, 1985. – 224 с.
9. Freeman E.S., Carroll B. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. P. 394.
10. Sharp J.H., Wentworth S.A. // Anal. Chem. 1969. V. 41. № 14. P. 2060.
11. Achar, B.N., Brindley G.W., Sharp J.H. // Proc. Int. Clay. Conf. 1966. P. 67–73.
12. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. М.: Экзамен, 2006. 287–292 с.

**Карим С.Ж.**, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова, магистрант гр. МХО-22;

**Байкенов М.И.**, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова, д.х.н., профессор;

**Дюсеменов А.М.**, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова, магистрант гр. МНХ-12

(Научный руководитель – д.х.н., профессор **Байкенов М.И.**)

## КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ УГЛЯ

Объединение кинетического и равновесного подходов к изучению сложных систем, в частности, химических, составляет предмет изучения отдельной дисциплины - термодинамики неравновесных процессов [1]. В настоящее время в связи с развитием компьютерной техники и программного обеспечения в углехимических исследованиях все больше внедряются вычислительные методы, в том числе и термодинамические расчеты сложных систем, требующие реализации итерационных процедур [2].

Термодинамические свойства веществ накладывают жесткие ограничения на кинетические параметры, используемые для описания систем, изменяющихся во времени [3– 5]. Причина этого кроется в динамическом характере состояния равновесия. Кажущаяся макроскопическая неизменность состава и свойств системы является следствием того, что в состоянии равновесия скорость каждой частицы  $d[M_j]$  равна скорости ее исчезновения  $d(M_j)/dt=0$ . Для каждого независимого стехиометрического уравнения химической реакции концентрации связаны между собой стехиометрическими коэффициентами.

Согласно второму началу термодинамики, всякая замкнутая изолированная система приближается к состоянию равновесия, при котором ее свойства становятся не зависящими от времени. Если известны численные значения энтальпии, энтропии и уравнения состояния химических компонентов системы, можно точно предсказать химический состав конечного