

УДК 541. 541.41 + 544.146.5

МОЛЕКУЛЯРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ МІЖМОЛЕКУЛЯРНОЇ ВЗАЄМОДІЇ МІЖ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ ТА ПОЛІАНІЛІНУ У ПОЛІМЕРНОМУ КОМПЗИТИ

В. С. Дутка, Я. П. Ковальський, О. І. Аксіментьєва, В. В. Качмарик

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
бул. Університетська, 1, 79001 Львів, Україна
e-mail: volodymyr.dutka@lnu.edu.ua*

Напівемпіричним методом PM7 програми MORAC2016 проведено квантово-хімічне моделювання макромолекул полівінілового спирту (ПВС), емеральдинової солі поліаніліну (ПАНІ) та композита на основі цих полімерів. Проведено рентгенівське дослідження вихідних полімерів та композитів з різним вмістом ПАНІ. Показано, що між макромолекулами ПВС та ПАНІ формуються міжмолекулярні водневі зв'язки різної сили, які впливають на фізико-хімічні властивості одержаних композитів. Розраховані значення теплоти утворення (ΔH°) для композита менші за суми відповідних значень фрагментів досліджуваних полімерів. Зменшення енергії ΔH° пов'язане з утворенням водневих зв'язків між фрагментами ПВС та ПАНІ. Різниця між відповідними значеннями ΔH° становить близько 78 кДж/моль, що відповідає утворенню 4 – 6 міжмолекулярних водневих зв'язків.

Ключові слова: полівініловий спирт, поліанілін, квантово-хімічні розрахунки, міжмолекулярна взаємодія, водневі зв'язки

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6201.291>

1. Вступ

Полімер-полімерні композити (ППК) на основі полівінілового спирту (ПВС) та електропровідного полімеру поліаніліну (ПАНІ) володіють добрими плівкоутворювальними та електропровідними властивостями. Наявність таких властивостей дає можливість формувати на будь-яких поверхнях міцні електропровідні плівки. Дослідженню ППК з ПВС та ПАНІ присвячено чимало праць [1 – 3], проте в них немає результатів з вивчення міжмолекулярної взаємодії між компонентами. Зокрема, розглянуто праці з квантово-механічного моделювання різноманітних неорганічних та органічних солей емеральдину з урахуванням розчинників різної полярності [4, 5], однак даних про взаємодію макромолекул ПАНІ з іншими полімерами немає. У нашій роботі напівемпіричним квантово-хімічним методом проведено розрахунок міжмолекулярної взаємодії між компонентами ППК – полівініловим спиртом та поліаніліном в емеральдиновій гідрованій формі (ПАНІ).

2. Методики досліджень

Полімер-полімерні композити одержували механо-хімічним методом. У роботі використовували полівініловий спирт з молекулярною масою 45 000 та залишком ацетатних груп 3,5 %. Електропровідний полімер ПАНІ одержували за методикою [6], де синтезований полімер має вигляд емеральдинової солі.

Квантово-хімічні розрахунки проводили за допомогою програми MOPAC2016 [7] та графічного інтерфейсу WINMOSTAR [8], використовуючи метод PM7 з урахуванням діелектричної проникності води ($\epsilon_{PS}=78,4$) як розчинника. Термодинамічні розрахунки моделей проводили з використанням ключового параметру THERMO(290,330,10).

Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбиття від досліджуваних зразків ПБС, ПАНІ та ППК отримано на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (виробник – фірма “STOE & Cie GmbH”, Німеччина) [9] з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гінґе.

3. Експериментальні дані та їх обговорення

Вивчення рентгенівських спектрів ППК та складових, які входять до їхнього складу, наведено на рис. 1. Отримані дані свідчать про те, що між компонентами ППК – полівініловим спиртом та електропровідним полімером ПАНІ – можлива міжмолекулярна взаємодія.

Квантово-хімічні розрахунки засвідчують, що макромолекули ПАНІ можуть приймати різні конформаційні стани [10]. Деякі конформери для макромолекул ПАНІ наведено на рис. 2. Залежно від величини дієдрального кута молекула ПАНІ може утворювати спіралеподібну структуру (згорнуту або розгорнуту спіраль) або жорсткий стрижень.

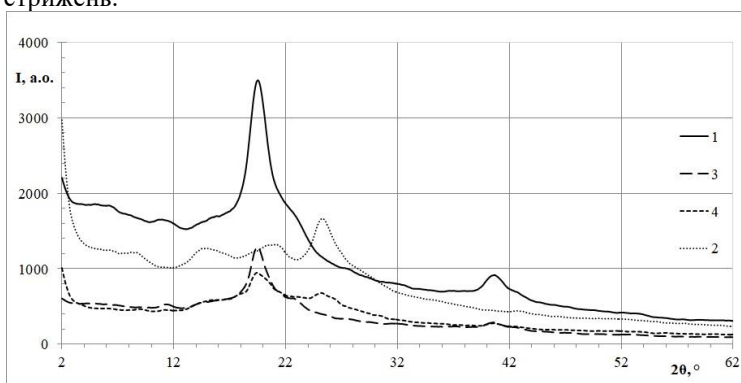


Рис. 1. Рентгенівські спектри вихідних ПБС (1), ПАНІ (2) та композитів на їх основі з вмістом ПАНІ: 20 % мас. (3) та 70 % мас. (4)

Fig. 1. X-ray spectra of the original PVA (1), PANI (2) and composites based on them with the content of PANI: 20 % of the mass. (3) and 70 % of the mass. (4)

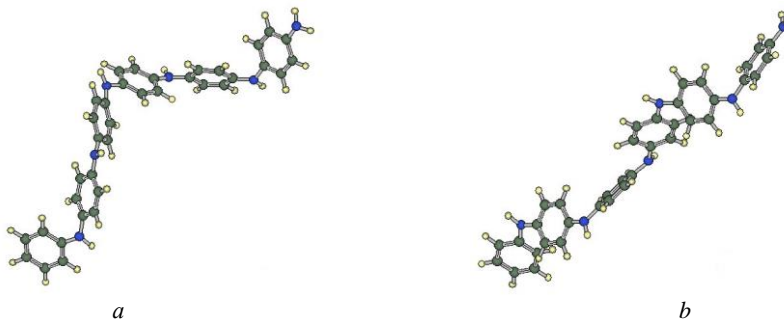


Рис. 2. Конформери макромолекул ПАНІ: *a* – стиснена спіраль; *b* – стрижень

Fig. 2. Conformers of macromolecules PANI: *a* – compressed spiral; *b* – rod

Варто зазначити, що під час формування макромолекул можуть утворюватись й інші конформери ПАНІ. Розрахунок термодинамічних параметрів макромолекул ПАНІ проведено для шести мономерних ланок олігомеру. Результати розрахунку наведено в таблиці. Теплоти утворення (ΔH°) для фрагмента з десяти ланок ПВС від'ємні, тоді як фрагмент з шести ланок ПАНІ має позитивні значення. У всіх випадках зростання температури приводить до незначного зростання ΔH° . Сума значень ΔH° для відповідних значень ПВС та ПАНІ – від'ємна. Розраховані величини ΔH° для композита менші від значень для суми відповідних фрагментів досліджуваних полімерів. Зменшення енергії ΔH° пов'язане з утворенням водневих зв'язків між фрагментами ПВС та ПАНІ. Різниця між відповідними значеннями ΔH° становить 78,2 кДж/моль, що відповідає утворенню 4 – 6 міжмолекулярних водневих зв'язків фрагментів N-H...O та C-H...O. Додатковим підтвердженням формування водневих зв'язків у композиті між молекулами ПВА та ПАНІ може служити зменшення числових значень ентропії (див. таблицю). Зниження величини ентропії становить 382,6 – 388,1 Дж/моль·К.

Таблиця

Термодинамічні параметри досліджуваних макромолекул ПВС, ПАНІ та ППК

Table

Thermodynamic parameters of the studied macromolecules PVA, PANI and PPK

Температура, К	Теплота утворення, ΔH° , кДж/моль	Ентальпія, Н, кДж/моль	Теплоємність, C_p , Дж/моль·К	Ентропія, S, Дж/моль·К
10 ланок ПВС				
290	-2 463,16	83,024	522,07	840,88
298	-2 458,33	87,337	546,33	855,56
300	-2 457,75	88,370	549,98	859,22
310	-2 452,15	93,919	567,92	877,55
320	-2 446,38	99,792	585,85	895,86
330	-2 440,43	105,74	603,75	914,16
6 ланок ПАНІ				
290	1 558,33	90,49	582,15	918,01
298	1 563,06	95,21	596,30	934,06
300	1 564,24	96,41	501,08	938,07
310	1 570,35	102,51	619,90	958,08
320	1 576,64	108,81	638,61	978,06
330	1 583,13	115,29	657,18	997,99
Сума ПВС та ПАНІ				
290	-904,82	173,52	1 114,22	1 758,90
298	-891,78	182,55	1 143,69	1 789,61
300	-893,49	184,84	1 151,06	1 797,24
310	-881,79	196,54	1 187,82	1 835,63
320	-869,74	208,60	1 224,46	1 873,92
330	-857,31	221,03	1 260,92	1 912,16
ППК				
290	-973,02	159,64	1 070,20	1 376,30
298	-969,34	168,32	1 100,13	1 405,83
300	-967,13	170,53	1 107,61	1 413,22
310	-955,86	181,79	1 144,78	1 450,14
320	-944,23	193,46	1 182,35	1 487,08
330	-932,22	205,44	1 219,36	1 524,03

Розраховані значення теплоємності для ПВС, ПАНІ та їхнього композита збільшується з ростом температури. Сумарна теплоємність ПВС та ПАНІ більша, ніж теплоємність композита з таким самим складом фрагментів. Різниця між відповідними значеннями становить 41,6 – 44,5 Дж/К·моль. Розраховані значення ентальпій для ПВС, ПАНІ та композита з ростом температури зростає. Різниця між сумою відповідних величин ПВС та ПАНІ та розрахованим значенням для композита становить 13,9 – 15,6 кДж/моль. Зазначений факт також може свідчити про утворення водневих зв'язків між ПВА та ПАНІ в одержаному композиті.

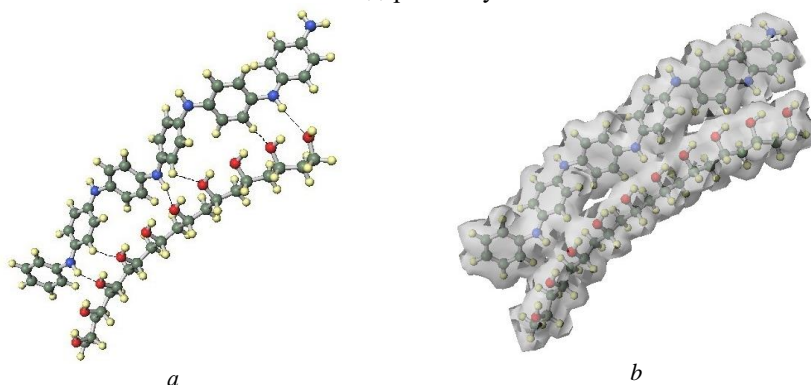


Рис. 3. Модель ППК із 10 фрагментів ПВС та 6 фрагментів ПАНІ з Н-зв'язками (а). Поверхня електронної густини ППК (b)
Fig. 3. PPC model with 10 fragments of PVA and 6 fragments of PANI with H-bonds (a). The electron density surface of the PPC (b)

На рис. 3 наведено модель з десяти ланок ПВС та шести ланок ПАНІ зі сформованими водневими зв'язками та поверхнею електронної густини ППК. За цієї конформації макромолекул обох складових можливе утворення декількох водневих зв'язків. Поділивши різницю між сумою складових для ПВС та ПАНІ і теплою утворення композита отримаємо середню енергію водневого зв'язку, яка буде знаходитись у межах 6 – 10 кДж/моль і близька до величин, наведених у літературі для водневого зв'язку [11]. Варто зазначити, що на наведеній моделі (рис. 3 а) не всі водневі зв'язки однакові, вони відрізняються довжиною (показано рисками на моделі). Довжини зв'язків розташовані в межах 2,0 – 2,8 Å. Можна стверджувати, що енергія першого зв'язку буде найменша. Енергія середнього другого зв'язку буде найбільша, а енергія третього зв'язку прийматиме якесь середнє значення.

Водневий зв'язок формуватиметься між атомами Гідрогену аміду макромолекули ПАНІ та Оксигеном ПВС. Як відомо [10], атоми Нітрогену характеризуються великими від'ємними парціальними зарядами, що може сприяти утворенню інших водневих зв'язків. Формування водневих зв'язків у композиті впливатиме на його фізико-хімічні властивості.

4. Висновки

Напівемпіричним методом PM7 програми MOPAC2016 проведено квантово-хімічне моделювання макромолекул полівінілового спирту (ПВС), емеральдинової солі поліаніліну (ПАНІ) та композита на основі цих полімерів. Показано, що між макромолекулами ПВС та ПАНІ формуються міжмолекулярні водневі зв'язки різної сили, які впливають на фізико-хімічні властивості одержаних композитів.

1. *Sarbani A., Banerji P.* Polyaniline composite by in situ polymerization on a swollen PVA gel // *Synthetic Metals*. 2009. Vol. 159. P. 2519–2524.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.08.050>
2. *Arenas M. C., Sandez G., Martínez-Alvares O., Castano V. M.* Electrical and morphological properties of polyaniline polyvinyl alcohol in situ nanocomposites // *Composites: Part B*. 2014. 56. P. 857–861. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesh.2013.09.010>
3. *Mirmohseni A., Wallace G.* Preparation and characterization of processable electroactive polyaniline–polyvinyl alcohol composite // *Polymer*. 2003. P. 3523–3528. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00242-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00242-8)
4. *Romanova J., Madjarova G., Tadjer A., Gospodinova N.* Solvent Polarity and Dopant Effect on the Electronic Structure of the Emeraldine Salt // *I J of Quant. Chem*. 2011. Vol. 111. P. 435–443. DOI: <https://doi.org/10.1002/qua.22703>
5. *Sabri F. N., Monajemi H., Zain S., Wai P. S., Rungrotmongkol T., Lee V. S.* Molecular conformation and UV–visible absorption spectrum of emeraldine salt polyaniline as a hydrazine sensor // *Integrated Ferroelectrics*. 2016. Vol. 175. P. 202–210. DOI: <https://doi.org/10.1080/10584587.2016.1204892>
6. *Stejskal J., Gilbert R. G.* Polyaniline. Preparation of a conducting polymer // *Pure Appl. Chem*. 2002. Vol. 74, No. 5. P. 857–867. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac200274050857>
7. *Stewart J. J.* Program Package MOPAC2016 (<http://www.openmopac.net>).
8. *Senda N.* Program Package Winmostar (<http://winmostar.com>).
9. STOE & Cie GmbH, WinXPOW 3.03. Powder Diffraction Software Package. Darmstadt, Germany, 2010.
10. *Dutka V., Aksimentyva O., Kovalskyi Ya., Halechko G.* Molecular modeling of the electronic properties and structure of polyaniline molecules // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem*. 2018. Iss. 59, Pt. 2. P. 444–449. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5902.444>
11. *Steiner T.* The Hydrogen Bond in the Solid State // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2002. Vol. 41. P. 48–76. DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020104\)](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020104))

MOLECULAR MODELING OF INTERMOLECULAR INTERACTION BETWEEN MACROMOLECULES OF POLYVINYL ALCOHOL AND POLYANILINE IN POLYMER COMPOSITE

V. S. Dutka, Ya. P. Kovalskyi, O. I. Aksimentyeva, V. V. Kachmaryk

*Ivan Franko National University of Lviv,
Universytetska Str., 1, 79001 Lviv, Ukraine
e-mail: volodymyr.dutka@lnu.edu.ua*

Quantum-chemical modeling of macromolecules of polyvinyl alcohol (PVA), emeraldine salt of polyaniline (PANI) and its composite was performed using the semi-empirical PM7 method taking into account the dielectric constant of water (EPS=78.4) as a solvent using the MOPAC2016 program and the WINMOSTAR graphical interface. Thermodynamic calculations of the models were performed using the key parameter THERMO (290,330,10).

An X-ray examination of the original polymers and composites with different PANI content was performed. It is shown that intermolecular hydrogen bonds of different strength are formed between PVA and PANI macromolecules, which affect the physicochemical properties of the obtained composites.

Quantum chemical calculations indicate that PANI macromolecules can assume different conformational states. Depending on the size of the dihedral angle, the PANI molecule can form a spiral structure (folded or unfolded spiral) or a rigid rod. It should be noted that during the formation of PPC due to intermolecular interaction may change the conformation of PVA and PANI.

The calculated values of the heat of formation ($\Delta_f H^\circ$) for the composite are smaller than the sum of the corresponding values of the fragments of the studied polymers. The decrease in $\Delta_f H^\circ$ energy is associated with the formation of hydrogen bonds between the fragments of PVA and PANI. The difference between the corresponding values of $\Delta_f H^\circ$ is about 78 kJ/mol, which corresponds to the formation of 4 – 6 intermolecular hydrogen bonds of the fragments N-H...O and C-H...O. A further confirmation of the formation of hydrogen bonds in the composite between PVA and PANI molecules can be a decrease in the numerical values of entropy. The decrease in entropy is 382.6 – 388.1 J/mol·K.

Keywords: polyvinyl alcohol, polyaniline, quantum chemical calculations, intermolecular interaction, hydrogen bonds.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2020

Прийнята до друку 18.05.2021