ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2022. Випуск 63. С. 308–313
Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2022. Issue 63. P. 308–313

УДК 541. 541.41 + 544.146.5

МІЖМОЛЕКУЛЯРНА ВЗАЄМОДІЯ МІЖ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ ПОЛІМЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ТА ПОЛІАНІЛІНУ В ПОЛІМЕРНОМУ КОМПОЗИТІ

В. Дутка, Я. Ковальський, В. Качмарик, О. Хамар, Г. Галечко

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна
e.mail: vdutka@ukr.net

Напівемпіричним методом РМ7 проведено квантово-хімічні розрахунки фрагментів макромолекул поліметакрилової кислоти (ПМАК), поліаніліну (ПАНІ) та композита на основі цих полімерів. Проведено рентгенівське дослідження вихідних полімерів та композитів з різним вмістом ПАНІ. Показано, що між макромолекулами ПМАК та ПАНІ формуються міжмолекулярні водневі зв'язки. Утворення водневих зв'язків впливає на фізико-хімічні властивості одержаних композитів.

Ключові слова: композити, поліметакрилова кислота, поліанілін, квантово-хімічні розрахунки, міжмолекулярна взаємодія, водневі зв'язки.

DOI: https:/doi.org/10.30970/vch.6301.308

1. Вступ

Полімер-полімерні композити (ППК) на основі поліметакрилової кислоти (ПМАК) та електропровідного полімеру поліаніліну (ПАНІ) володіють добрими плівкоутворювальними та електропровідними властивостями. Наявність таких властивостей дає змогу формувати на будь-яких поверхнях міцні електропровідні плівки. Дослідженню ППК з ПМАК та ПАНІ присвячено працю [1], в якій композити застосовують для одержання сенсорів. Композити з водорозчинним полімером полівініловим спиртом та ПАНІ можна застосовувати як платформи для одержання сенсорів [2, 3]. Однак у зазначених працях немає результатів з вивчення міжмолекулярної взаємодії між компонентами. У нашій праці напівемпіричним квантово-хімічним методом проведено розрахунок міжмолекулярної взаємодії між компонентами ППК – поліметакриловою кислотою та протонованою формою емеральдину.

2. Матеріали та методика експерименту

Полімер-полімерні композити одержували механо-хімічним методом. В роботі використовували ПМАК з молекулярною масою 45 000. Синтезували ПМАК при 353 К методом радикальної полімеризації в діоксаново-толуенового (1:1) розчину метакрилової кислоти (1,0 моль/л); як ініціатор використовували пероксид бензоїлу (ПБ). Під час полімеризації ПМАК випадала в осад у вигляді білих пластівців. Електропровідний полімер ПАНІ у вигляді протонованого емеральдину одержували за методикою [4].

© Дутка В., Ковальський Я., Качмарик В. та ін., 2022

Квантово-хімічні розрахунки для полімерних фрагментів ПМАК (8 ланок) і ПАНІ (4 протоновані ланки) та їх композиції проводили за допомогою програми MOPAC2016 [5] та графічного інтерфейсу WINMOSTAR [6], використовуючи напівемпіричний метод PM7 з урахуванням діелектричної проникності води (EPS=78,4) як розчинника. Термодинамічні розрахунки моделей проводили з використанням ключового параметра THERMO(290,330,10).

Для рентгенографічних досліджень з полімерних зразків одержано порошки шляхом ретельного розтирання в агатовій ступці і нанесенням на спеціальну рентгенівську плівку. Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбить від досліджуваних зразків ПМАК, ПАНІ та ППК отримано на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (виробник – фірма "STOE & Cie GmbH", Німеччина) [7] з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гіньє.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Одержані рентгенівські спектри вихідних полімерів та ППК з різним складом наведено на рис. 1.

Отримані дані свідчать про те, що між компонентами ППК – поліметакриловою кислотою та електропровідним полімером ПАНІ – існує міжмолекулярна взаємодія.

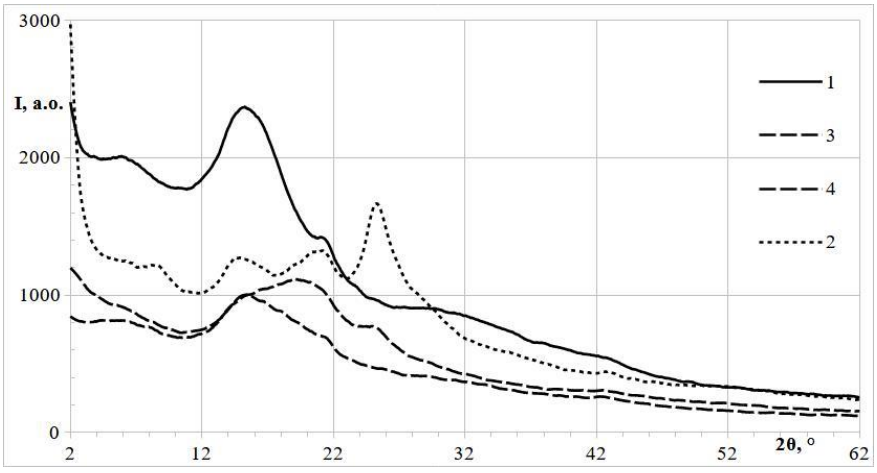

Рис. 1. Рентгенівські спектри ПМАК (**1**), ПАНІ (**2**) та композитів на їх основі з вмістом 20 мас. % ПАНІ (**3**) та з вмістом 70 мас. % ПАНІ (**4**)
Fig. 1. X-ray spectra PMAA (**1**), PANI (**2**) and composites based on their content of 20 % by weight of PANI (**3**) and with a content of 70 % by weight of PANI (**4**)

Рентгенівські спектри ПМАК (**1**) та ПАНІ (**2**) відрізняються, а в спектрах композитів на основі цих компонентів з'являються нові піки. Деякі з отриманих піків зміщуються порівняно з піками чистих компонентів (рис. 1). Цей факт свідчить про міжмолекулярну взаємодію між макромолекулами різного типу.

Квантово-хімічні розрахунки показують, що макромолекули ПАНІ можуть приймати багато різних конформаційних станів [8]. Макромолекули ПМАК існують у розчинах у вигляді компактних полімерних клубків. Під час зміни ступеня нейтралізації карбоксильних груп можлива зміна конформаційного стану ПМАК. Оскільки макромолекула ПАНІ сильно поляризована, то існує можливість утворення міжмолекулярних зв'язків між різними макромолекулами.

Варто зазначити, що під час формування макромолекул можуть утворюватись різні конформери ПАНІ, які під час утворення міжмолекулярних комплексів з ПМАК можуть змінюватись. Розрахунок термодинамічних параметрів макромолекул ПМАК, ПАНІ та їх композита наведено в табл. 1. Теплота утворення ($\Delta_f H^o$) для фрагмента з восьми ланок ПМАК є від'ємна, тоді як для фрагмента з чотирьох ланок ПАНІ має позитивне значення. Варто зазначити, що під час формування макромолекул можуть утворюватись й інші конформери ПАНІ. Розрахунок термодинамічних параметрів макромолекул ПМАК проведено для восьми мономерних ланок полімеру.

Таблиця 1

Теплоти утворення ($\Delta_f H^o$, кДж/моль) ПМАК, ПАНІ, ППК
та їх математична сума для різних температур

Table 1

The heat of formation ($\Delta_f H^o$, kJ/mol) of PMAA, PANI, PPC
and their mathematical sum for different temperatures

T, K	ПМАК	ПАНІ	Сума	ППК
298	–3598,7	1373,6	–2225,1	–2263,3
290	–3605,7	1370,5	–2235,2	–2273,5
300	–3597,0	1374,4	–2222,5	–2260,7
310	–3588,0	1378,5	–2209,5	–2247,6
320	–3578,9	1382,7	–2196,1	–2234,1
330	–3569,5	1387,1	–2182,4	–2220,3

Теплоти утворення ($\Delta_f H^o$) для фрагмента з восьми ланок ПМАК від'ємні, тоді як фрагмент чотирьох ланок ПАНІ має позитивні значення. У всіх випадках зростання температури приводить до незначного зростання $\Delta_f H^o$. Сума величин $\Delta_f H^o$ для відповідних значень ПМАК та ПАНІ – від'ємна. Розраховані значення $\Delta_f H^o$, розраховані для композита, менші відповідних значень для суми відповідних значень фрагментів досліджуваних полімерів. Зменшення енергії $\Delta_f H^o$ пов'язане з утворенням водневих зв'язків між фрагментами ПМАК та ПАНІ. Різниця між відповідними значеннями $\Delta_f H^o$ становить близько 40 кДж/моль, що відповідає утворенню приблизно 3–4 міжмолекулярних водневих зв'язків.

Розраховані значення теплоємності для ПМАК, ПАНІ та їхнього композита збільшуються з ростом температури. Сумарна теплоємність ПМАК та ПАНІ більша, ніж теплоємність композита з таким самим складом фрагментів. Різниця між відповідними значеннями становить ~ 10 Дж/моль·К. Розраховані значення ентальпій для ПМАК, ПАНІ та композита з ростом температури зростає. Різниця між сумою відповідних величин ПМАК та ПАНІ та розрахованим значенням для композита становить 1,1–1,5 кДж/моль. Наведений факт також може свідчити про утворення водневих зв'язків між ПМАК та ПАНІ в одержаному композиті.

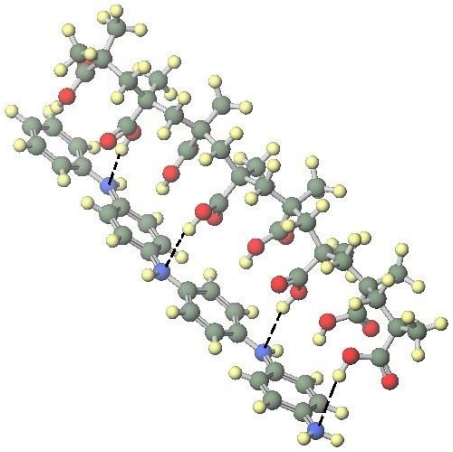

Рис. 2. Модель полімер-полімерного композита, що складається з фрагментів ПМАК та ПАНІ
Fig. 2. Model of polymer-polymeric composite consisting fragments of PMAA and PANI

На рис. 2 наведено модель з восьми ланок ПМАК та чотирьох ланок ПАНІ. За такої конформації макромолекул обох складових можливе утворення чотирьох водневих зв'язків. Поділивши різницю між сумою складових для ПМАК та ПАНІ і теплотою утворення композита одержимо середню енергію водневого зв'язку, яка знаходитиметься у межах 12,0–15,0 кДж/моль і буде близькою до величин, наведених у літературі для водневого зв'язку. Варто зазначити, що на наведеній моделі не всі водневі зв'язки однакові, вони відрізняються довжиною. Довжини зв'язків, відповідно, дорівнюють 3,07, 1,97 та 2,04 Å. Можна стверджувати, що енергія першого зв'язку буде найменшою. Енергія середнього другого зв'язку буде найбільшою, а енергія третього зв'язку буде приймати якесь середнє значення.

Водневий зв'язок формуватиметься між атомами азоту макромолекули ПАНІ та гідрогенами ОН-групи. Як відомо [8], атоми азоту характеризуються великими від'ємними парціальними зарядами, що сприяє утворенню водневого зв'язку. Формування водневих зв'язків у композиті впливатиме на його фізико-хімічні властивості.

4. Висновки

Проведено молекулярне моделювання міжмолекулярної взаємодії у композиті ПМАК–ПАНІ. Показано, що між макромолекулами різних типів можуть формуватися міжмолекулярні водневі зв'язки.

1. *Zhang L., Peng H., Kilmartian P. A.* et al. Polymeric acid doped nanotubes for oligonucleotide sensors // Electroanalysis 2007. Vol. 19, No. 7–8, P. 870–975.
2. *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.sythmet.2009.08.050
3. *Arenas M. C., Sandez G., Martinez-Alvares O., Castano V. M.* Electrical and morphological properties of polyaniline polyvinyl alcohol in situ nanocomposites // Compo. Part B. 2014. 56. P. 857–861. DOI: https://doi.org/10.1016/j.compositesh.2013.09.010
4. *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
5. *Stewart J. J.* Program Package MOPAC2016 (http://www.openmopac.net).
6. *Senda N.* Program Package Winmostar (http://winmostar.com).
7. STOE & Cie GmbH, WinXPOW 3.03. Powder Diffraction Software Package. Darmstadt. Germany, 2010.
8. *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 (2). P. 444–449. DOI: https://doi.org/10.30970/vch.5902.444

INTERMOLECULAR INTERACTION BETWEEN MACROMOLECULES OF POLYMETHACRYLIC ACID AND POLYANILINE IN A POLYMER COMPOSITE

V. Dutka, Ya. Kovalskyi, V. Kachmaryk, O. Khamar, H. Halechko

Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e.mail: vdutka@ukr.net

The quantum-chemical calculations of macromolecule fragments of polymethacrylic acid (PMAA), polyaniline (PANI), and composites based on these polymers are carried out. Semi-empirical calculations for polymer fragments of PMAA (8 units) and PANI (4 protonated units) and their compositions were performed using the MOPAC2016 and the WinMostar graphical interface, using the method of PM7, taking into account dielectric water permeability (EPS = 78.4) as a solvent. Thermodynamic calculations of models were performed using the key parameter THERMO (290,330,10).

X-ray studies of output polymers and composites with different content of PANI are carried out. X-rays PMAA and PANI differ, and in spectra of composites based on these components, there are new peaks. Some of the peaks are shifted in comparison with peaks of pure components. This fact indicates intermolecular interaction between macromolecules of different types.

The calculated values of heat of formation ($\Delta_f H^o$) for the composite are smaller values for the sum of the corresponding values of the fragments of the studied polymers. Reducing energy $\Delta_f H^o$ is

associated with the formation of hydrogen bonds between PMAA and PANI fragments. The difference between the corresponding values of $\Delta_f H^o$ is around 40 kJ/mol; it corresponds to the formation of 3–4 intermolecular hydrogen bonds to a certain fragment. The total heat capacity of PMAA and PANI is smaller than the heat capacity of the composite with the same composition of the fragments. The difference between the corresponding values is ~ 10 J/mol·K. It is shown that intermolecular hydrogen bonds are formed between macromolecules. The formation of hydrogen bonds affects the physic-chemical properties of the resulting composites.

Keywords: composites, polymethacrylic acid, polyaniline, quantum-chemical calculations, intermolecular interaction, hydrogen bonds.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2021
Прийнята до друку 10.06.2022