

УДК 544.18

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2025.78.127>

**Володимир ДУТКА, Ярослав КОВАЛЬСЬКИЙ, Анастасія ЮЩУК,
Галина ГАЛЕЧКО**

МОЛЕКУЛЯРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КОМПОЗИТІВ ПОЛІАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ТА ПОЛІАНІЛІНУ

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79601 Львів, Україна
e-mail: vdutka@ukr.net*

Проведено квантово-хімічні розрахунки макромолекул поліанілін (ПАНІ), поліакрилової кислоти (ПАК) і полімер-полімерного композита, який утворюють ці два полімери. Оскільки досліджувані об'єкти мають полімерну структуру, то розрахунки проводили для 6-ти ланок поліаніліну та 8-ми ланок поліакрилової кислоти. Обчислено термодинамічні параметри для полімерів і композиту. Підтверджено, що між макромолекулами поліаніліну та поліакрилової кислоти формуються міжмолекулярні водневі зв'язки. Знайдено середню енергію водневих зв'язків. Порівняння водневих зв'язків у композиті поліакрилова кислота – поліанілін з композитом поліметакрилова кислота – поліанілін свідчить про те, що ПАК утворює більше зв'язків з ПАНІ та їхня енергія більша. Енергія водневих зв'язків для композита ПМАК-ПАНІ значно менша, а кількість водневих зв'язків у фрагменті – менша. Цю різницю можна пояснити структурними відмінностями між макромолекулами ПАК і ПМАК. Водневі зв'язки, які формуються у композитах, впливають на фізико-хімічні властивості.

Ключові слова: полімер-полімерні композити, поліанілін, поліакрилова кислота, поліметакрилова кислота, водневі зв'язки.

ВСТУП

Поліанілін (ПАНІ) є одним із найважливіших і найпопулярніших електропровідних полімерів, що має широке застосування у різних галузях науки та техніки. Завдяки своїй низькій вартості, простоті обробки та унікальним фізико-хімічним властивостям, поліанілін і його похідні мають величезний потенціал для пошуку нових матеріалів та технологій. Саме тому ці електропровідні полімери становлять найбільший інтерес для отримання функціональних полімер-полімерних композитів (ППК). Композити на основі поліаніліну, створені шляхом поєднання ПАНІ з іншими матеріалами, мають ще ширший спектр застосувань, завдяки поліпшеним механічним, електричним і хімічним характеристикам. Полімер-полімерні композити поліаніліну (ПАНІ) та поліакрилової кислоти (ПАК) можуть бути застосовані як сенсори для виявлення йонів і молекул. Робіт з молекулярного моделювання полімер-полімерних композитів небагато, що зумовлено полімерною структурою

складових [1, 2]. Для моделювання таких систем треба спрощувати розрахунки, розглядаючи фрагменти макромолекул. Композити ПАНІ з полівініловим спиртом (ПВС) і поліметакриловою кислотою (ПМАК) вивчали у [3–5]. У цих працях доведено, що між компонентами ППК реалізовується міжмолекулярний водневий зв'язок, який впливає на фізико-хімічні властивості. Ми провели дослідження композитів на основі ПАК та ПАНІ.

МЕТОДИЧНА ЧАСТИНА

За допомогою напівемпіричної програми МОРАС2016 [6] і графічного інтерфейсу Winmostar8 [7] проведено квантово-хімічне моделювання будови композитів поліаніліну з поліакриловою, поліметакриловою кислотою. Було застосовано напівемпіричний метод РМ7 з коефіцієнтом нормування за енергією від 0,01 до 0,5 ккал/моль·Å і з урахуванням діелектричної проникності води (ESP=78.4) як розчинника.

Для виконання розрахунків за допомогою напівемпіричної програми МОРАС потрібно створити файл вхідних даних (*.dat). Вхідний файл складається з рядка командних слів, що визначають завдання для виконання програмних розрахунків, і Z-матриці у внутрішніх координатах, яка несе інформацію про місцезнаходження кожного атома реакційної системи та його взаємозв'язок з іншими атомами. Номери атомів цієї вхідної Z-матриці відповідають номерам атомів у з'єднанні в молекулу. Після закінчення розрахунків програма МОРАС створює загальний (*.out) та архівний (*.arc) файли, в яких містяться енергетичні та геометричні дані про реакційну систему, розподіл електронної густини та заряди атомів у молекулах.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДАНІ ТА ОБГОВОРЕННЯ

У програмному просторі МОРАС2016 за допомогою графічного інтерфейсу Winmostar було побудовано структурні моделі ПАНІ (рис. 1), ПАК (рис. 2), ПМАК (рис. 3) та їхніх композитів для подальших квантово-хімічних розрахунків. Макромолекули ПАНІ, ПАК і ПМАК можуть мати безліч конформацій. На рис. 1 – 3 наведено одні з існуючих конформацій полімерів.

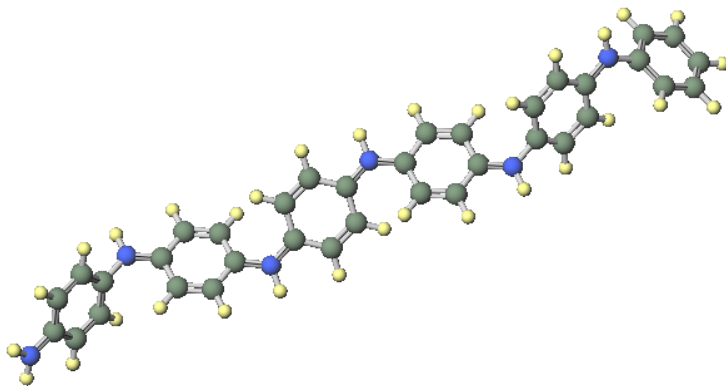


Рис.1. Фрагмент молекули (ПАНІ) – 6 ланок.

Fig. 1. Fragment of molecule (PANI) – 6 links.

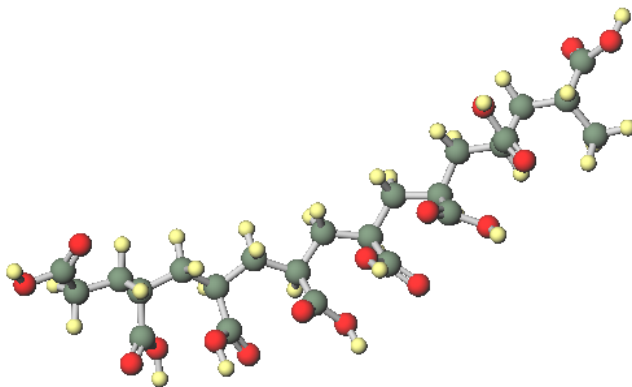


Рис. 2. Фрагмент молекули ПАК – 8 ланок.

Fig. 2. Fragment of the PAA molecule – 8 units.

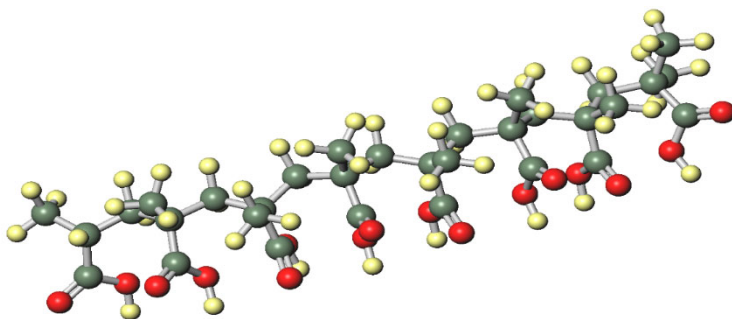


Рис. 3. Фрагмент молекули ПМАК – 8 ланок.

Fig. 3. Fragment of the PMAA molecule – 8 units.

Результати термодинамічних розрахунків наведені у табл. 1–4. Параметри розрахунків: гамільтоніан – PM7, метод – структурна оптимізація, точність – 0,01. Одержані розрахунки для поліаніліну та поліакрилової кислоти свідчать про те, що між макромолекулами можуть утворюються міжмолекулярні водневі зв'язки. Існування водневих зв'язків між макромолекулами ПАНІ та ПМАК було доведено в [7].

Під час розрахунку термодинамічних параметрів було обчислено теплоти утворення, теплоємність, ентропію та енергію Гіббса для 8 ланок полі-акрилової кислоти (табл. 1), 6 ланок поліаніліну (табл. 2) і суму відповідних параметрів (табл. 3). Теплоти утворення 8 ланок ПАК перебувають у межах $-3199,12$ до $-3227,05$ кДж/моль. Для поліаніліну теплоти утворення додатні і є у межах залежно від температури 2209,67 до 2184,91. Сума відповідних значень від'ємна і у межах $-989,453$ до 1042,14 кДж/моль. Числові значення ентропії додатні.

Величини енергії Гіббса – від’ємні і засвідчують, що процес утворення міжмолекулярних водневих зв’язків відбувається самочинно. Різниця між величинами теплот утворення композита (табл. 4), сумою окремих фрагментів ПАНІ та ПАК рівні – 360,38 та –353,39 кДж/моль. Ця різниця засвідчує на формування водневих зв’язків між ПАНІ та ПАК. На рис. 4 зображена модель композита ПАНІ-ПАК. Згідно з наведеною схемою у фрагменті може формуватися 7–8 водневих зв’язків. Розділивши величину 353,39 кДж/моль, отримуємо середню енергію водневого зв’язку, яка дорівнює 40 кДж/моль.

Таблиця 1.

Термодинамічні параметри розраховані для поліакрилової кислоти

Table 1.

Thermodynamic parameters calculated for polyacrylic acid

Термодинамічні параметри ПАК (8 ланок)					
Температура	Теплота утворення	Ентальпія	Теплоємність	Ентропія	Енергія Гіббса
T, K	ΔH° , кДж/моль	H, Дж/моль	C_p , Дж/К*моль	S, Дж/К*моль	ΔG , кДж/моль
298	–3221,7	120940,0	677,4	1197,2	–235,8
290	–3227,1	115576,6	663,5	1178,9	–226,3
300	–3220,3	122298,3	680,9	1201,7	–238,2
310	–3213,4	129193,7	698,2	1224,3	–250,3
320	–3206,4	136262,3	715,5	1246,8	–262,7
330	–3199,1	143503,3	732,7	1269,1	–275,3

Таблиця 2

Термодинамічні параметри розраховані для поліаніліну

Table 2

Thermodynamic parameters calculated for polyaniline

Термодинамічні параметри ПАНІ (6 ланок)					
Температура	Теплота утворення	Ентальпія	Теплоємність	Ентропія	Енергія Гіббса
T, K	ΔH° , кДж/моль	H, Дж/моль	C_p , Дж/К*моль	S, Дж/К*моль	ΔG , кДж/моль
298	2189,6	96776,5	596,5	1010,5	–204,4
290	2184,9	92064,8	581,4	994,4	–196,3
300	2190,8	97973,3	600,3	1014,5	–206,4
310	2196,9	104070,0	619,0	1034,5	–216,6
320	2203,2	110353,0	637,6	1054,4	–227,1
330	2209,7	116822,0	656,2	1074,3	–237,7

Таблиця 3

Сума термодинамічних параметрів для ПАК і ПАНІ

Table 3

Sum of thermodynamic parameters for PAA and PANI

Сума термодинамічних параметрів ПАНІ та ПАК					
Температура	Теплота утворення	Ентальпія	Теплоємність	Ентропія	Енергія Гіббса
T, K	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	H , Дж/моль	C_p , Дж/К*моль	S , Дж/К*моль	ΔG , кДж/моль
298	-1032,1	217717	1273,9	2207,6	-440,2
290	-1042,1	207641	1244,9	2173,4	-422,6
300	-1029,5	220272	1281,1	2216,2	-444,6
310	-1016,5	233263	1317,2	2258,8	-466,9
320	-1003,2	246616	1353,2	2301,2	-489,8
330	-989,5	260326	1388,8	2343,4	-512,9

Таблиця 4

Розраховані термодинамічні властивості для композиту

Table. 4.

Calculated thermodynamic properties for the composite

Термодинамічні параметри композиту ПАНІ-ПАК					
Температура	Теплота утворення	Ентальпія	Теплоємність	Ентропія	Енергія Гіббса
T, K	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	H , Дж/моль	C_p , Дж/К*моль	S , Дж/К*моль	ΔG , кДж/моль
298	-1385,4	213184	1277,6	1840,4	-335,3
290	-1395,5	203081	1248,2	1806,1	-320,7
300	-1382,9	215746	1284,9	1848,9	-338,9
310	-1369,8	228779	1321,5	1891,7	-357,7
320	-1356,4	242175	1357,8	1934,3	-376,8
330	-1342,7	255933	1393,8	1976,6	-396,3

У кожному конкретному випадку енергія водневого зв'язку залежить від відстані атома водню та атомів азоту чи кисню. Крім того, на кількість та енергію зв'язків впливали конформація макромолекул.

Енергія водневих зв'язків для композита ПМАК-ПАНІ значно менша, а кількість водневих зв'язків у фрагменті – менша. Цю різницю можна пояснити структурними відмінностями між макромолекулами ПАК і ПМАК.

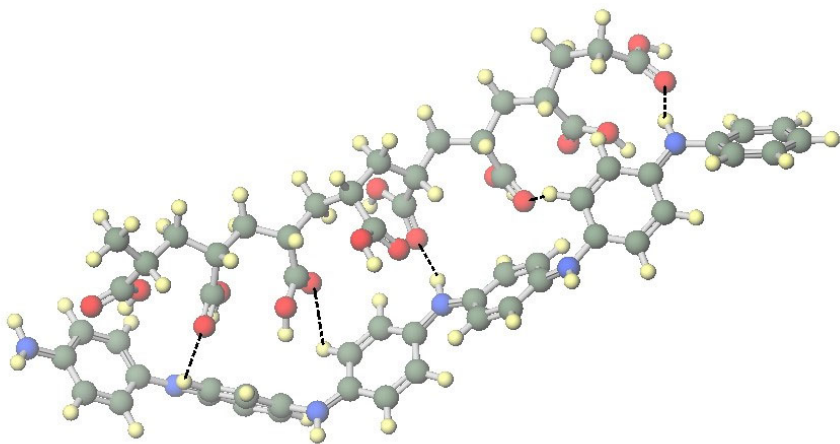


Рис. 4. Модель композита ПАНІ-ПАК (чорні риски – ймовірні водневі зв'язки).

Fig. 4. Model of the PANI-PAA composite (black lines - probable hydrogen bonds).

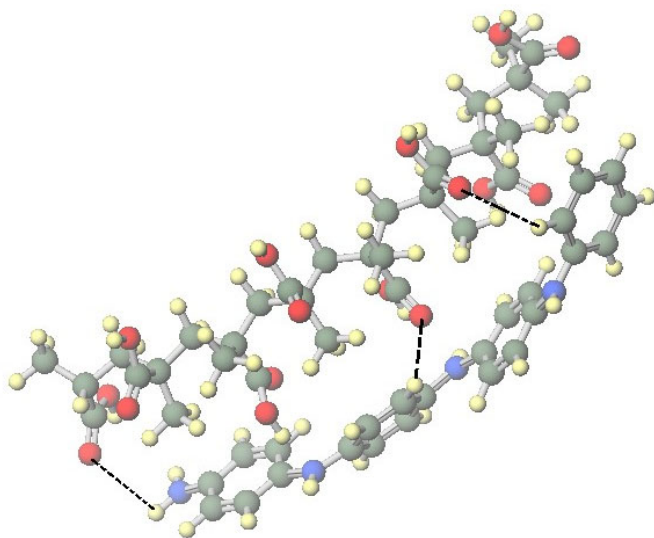


Рис. 5. Модель композита ПАНІ-ПМАК (чорні риски – ймовірні водневі зв'язки).

Fig. 5. Model of the PANI-PMAA composite (black lines – probable hydrogen bonds).

ВИСНОВКИ

Квантово-хімічними методами проведено розрахунки термодинамічних параметрів для поліакрилової кислоти, поліаніліну та композита, який охоплює ці два полімери. Підтверджено, що між ПАК і ПАНІ утворюються водневі зв'язки.

Наявність фізико-хімічних зв'язків у композиті впливали на фізико-хімічні властивості.

Автори вдячні Simons Foundation за фінансову підтримку (SFI-PD Ukraine 00014574)

ЛІТЕРАТУРА

1. *Sementsov Yu., Tang T., Wang D., et al.* The system hpolyethylen and polypropylene CNTs nanofibers: quantum chemical modeling and experimental characteristic. *Physics and chemistry of solid state* 2024. Vol. 25(4). P. 825–837. <https://doi.org/10.15330/pssc.25.4.825-837>.
2. *Tokar A., Synchuk E., Chentechnal O.* The Quantum chemical modeling of structure and spectral characteristic for molecular complexes in pentaplast–terlon systems. *Chemistry & chem. Technol.* 2017. Vol. 11(4). P. 405–409. <https://doi.org/10.23939/chcht11.04.405>.
3. *Dutka V.S., Kovalskiy Ya. P.* Molecular modeling of polyaniline macromolecules and physicochemical properties of composites on their basis. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2022. Vol. 750(1). P. 42 – 49. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073035>.
4. *Dutka V.S., Kovalskiy Ya. P., Khamar O.O., Halechko H.M.* Nanocomposites of polyaniline and polymethacrylic acids. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2023. Vol. 767(1). P. 79–85. <https://doi.org/10.1080/15421406.2023.2228595>.
5. *Khamar O., Dutka V., Yatsyshyn M., Kovalskiy Ya.* Electrical conductivity and thermal stability of polyaniline and water-soluble polymer nanocomposites. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2024. Vol. 768(10). P. 269–275. <https://doi.org/10.1080/15421406.2024.2348287>.
6. *Stewart J. J.* Program Package MOPAC2016 (<http://www.openmopac.net>).
7. *Senda N.* Program Package Winmostar (<http://winmostar.com>).
8. *Dutka V., Aksimentyva O., Kovalskiy Ya., Halechko H.* Molecular modeling of the electronic properties and structure of polyaniline molecules. *Visnyk Lviv University Ser. Chem.* 2018. Iss. 59. P. 444–449. <https://doi.org/10.30970/vch.5902.444>.
9. *Dutka V., Kovalskiy Ya., Kachmarek V., Khamar O., Halechko H.* Intermolecular interaction between macromolecules of polymethacrylic acid and polyaniline in a polymer composite. *Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry*. 2022. Iss. 63. P. 308–313. <https://doi.org/10.30970/vch.6301.308>.

SUMMARY

Volodymyr DUTKA, Yaroslav KOVALSKIY, Anastasiya YUSHCHUK, Halyna HALECHKO

MOLECULAR MODELING OF POLYACRYLIC ACID AND POLYANILINE COMPOSITES

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla I Meftodiy Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: vdutka@ukr.net*

Quantum-chemical calculations of macromolecules of polyaniline, polyacrylic acid and polymer-polymer composite formed by these two polymers were carried out. Since the studied objects have a polymer structure, calculations were carried out for 6 polyaniline units and 8 polyacrylic acid units. Thermodynamic parameters for polymers and composite were calculated. It is shown that intermolecular hydrogen bonds are formed

between macromolecules of polyaniline and polyacrylic acid. The macromolecules of PANI and PAA can have many conformations. Depending on the conformational state, the composites will be characterized by different amounts of hydrogen bonds, and their energy will vary widely. The average energy of hydrogen bonds is found. A comparison of hydrogen bonds in the polyacrylic acid-polyaniline composite with the polymethacrylic acid-polyaniline composite indicates that PAA forms larger bonds with PANI and their energy is higher. The hydrogen bond energy for the PMAC-PANI composite is significantly lower, and the number of hydrogen bonds in the fragment is lower. This difference can be explained by the structural differences between the PAA and PMAC macromolecules.

The hydrogen bonds formed in the composites affect the physicochemical properties.

Keywords: polymer-polymer composites, polyaniline, polyacrylic acid, polymethacrylic acid, hydrogen bonds.

Стаття надійшла: 17.05.2025.

Після доопрацювання: 28.06.2025.

Прийнята до друку: 26.09.2025.