

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

На правах рукописи

СИТНОВ МИХАИЛ АНДРЕЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА
НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА
ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ПРИ ИК-НАГРЕВЕ**

Специальность 2.2.3 - «Технология и оборудование для производства материалов
и приборов электронной техники»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель

Д.т.н., профессор, Козлов Владимир Валентинович

МОСКВА - 2026

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы: применение полимеров и углеродных материалов на основе полиакрилонитрила и сополимера акрилонитрила, особенности синтеза таких материалов	9
1.1 Полимеры и перспективы их развития.....	9
1.2 Применение полиакрилонитрила, сополимера акрилонитрила и виды углеродных материалов на их основе.....	12
1.3 Синтез углеродного наноматериала из полимера.....	28
1.3.1 Сополимер акрилонитрила его основные свойства	29
1.3.2 Особенности стадии стабилизации полимера	32
1.3.3 Особенности стадии карбонизации полимера	37
1.4 Влияние разных факторов на стабилизацию сополимера акрилонитрила	39
1.4.1 Влияние кислорода на стабилизацию полимера	39
1.4.2 Влияние перекиси водорода на процессы стабилизации	42
1.5 Физико-химические свойства сополимера акрилонитрила.....	46
Глава 2. Материалы и методы исследования.....	47
2.1 Описание материалов и обозначения образцов.....	47
2.2 Метод ультрафиолетовой и видимой спектроскопии “Evolution 300 UV-VIS”	48
2.3 Метод инфракрасной спектроскопии “IFS 66v”	50
2.4 Термогравиметрический метод “Discovery”	52
2.5 Метод дифференциально сканирующей калориметрии “Q20”	54
2.6 Метод рентгенофазового анализа “Дифрей-401”	56
2.7 Метод определения удельного сопротивления “ВИК УС 07” и вычисление энергии ширины запрещенной зоны пленок	59
2.8 Способ инфракрасной обработки с помощью лампы ИКЗ КЭЛЗ 250.....	60
2.9 Установка для инфракрасного нагрева ULVAC “QHC-P610CP”	61
2.10 Метод измерения влажности с помощью гигрометра “Xiaomi”	62
Глава 3. Исследование свойств стабилизированного сополимера акрилонитрила	63
3.1 Оптические свойства для пленок сополимера акрилонитрила	63
3.2 Химическая структура образцов стабилизированного сополимера акрилонитрила ...	65
3.2.1 Химические связи в стабилизированных пленках сополимера акрилонитрила	65
3.2.2 Превращения химической структуры сополимера акрилонитрила.....	69
3.3 Кинетика химических превращений сополимера акрилонитрила	72
3.4 Термохимические параметры сополимера акрилонитрила	75

3.5 Свойства наноструктурированного углеродного материала, определенные с помощью рентгенофазового анализа	77
3.6 Синергетический эффект инфракрасного нагрева сополимера акрилонитрила при синтезе наноструктурированного углеродного материала	79
3.7 Выводы	87
Глава 4. Особенности технологии и свойства наноструктурированного углеродного материала на основе сополимера акрилонитрила	89
4.1 Стабилизация сополимера акрилонитрила	89
4.2 Карбонизация сополимера акрилонитрила	90
4.3 Основы технологии органического полупроводника на основе наноструктурированного углеродного материала	91
4.4 Электрофизические свойства наноструктурированного углеродного материала	93
Глава 5. Изготовление и свойства сенсора на влажность на основе наноструктурированного углеродного материала	96
Общие выводы	99
Список литературы	101
Приложение 1	113

Введение

Углеродные наноматериалы (графен, углеродные нанотрубки, фуллерен, наноструктурированный углеродный материал (НУМ)) широко применяются в электронике для разработки транзисторов; интегральных схем; проводящих чернил, используемых в печатной и гибкой электронике; прозрачных проводящих электродов; систем хранения энергии (суперконденсаторы, литий-ионные батареи); сенсоров; систем охлаждения; электромагнитных экранов; светоизлучающих систем. Их квантово-размерный эффект приводит к перспективным электрическим, тепловым и механическим свойствам (σ до $1,8 \times 10^3$ См/см; $S_{уд} = 300 \div 1500$ м²/г; $d = 1,6 \div 1,9$ г/см³; фотолюминесценция $\lambda = 350 \div 1000$ нм) [1-3].

Углерод, из которого в основном состоят материалы на основе которых получают приведенные выше структуры в том числе НУМ, намного легче большинства металлов, поэтому композиты на основе углеродных материалов используются для структурных целей, где требуется уменьшить вес и сохранить высокие механические свойства, например производство спортивного оборудования, автомобилей, самолетов и космических кораблей [4].

Изготавливать НУМ возможно на основе полиакрилонитрила (ПАН) и сополимера акрилонитрила (СПАН). Данный полимер представлен в виде порошка и волокон. Применение в электронике НУМ на основе СПАН требует получения определенных свойств, описанных выше. Особенность свойств НУМ на основе СПАН связана с процессами превращения исходного полимера в НУМ под действием инфракрасного (ИК) нагрева. Синтез НУМ содержит две стадии: окислительная стабилизация и карбонизация. Этап окислительной стабилизации при нагреве на воздухе используется для образования циклической структуры, которая приводит к термостабильной структуре и позволяет совершать термическую обработку при более высоких температурах, и влияет на конечные физические и химические свойства НУМ [5,6]. При разных видах нагрева (кондуктивный, конвективный и ИК нагрев) до 300 °С происходит окислительная стабилизация, которая приводит к термостабильной структуре полимера. Нагрев полимера при температуре выше 300 °С в результате карбонизации позволяет получать экономически эффективный НУМ с полупроводниковыми свойствами, необходимыми для электроники.

Уменьшение размеров элементов до наномасштаба и активное использование синергетических эффектов способствуют развитию экономически эффективных методов фотоники, для синтеза и применения функциональных материалов [7,8] в том числе органических полупроводников, с использованием возможностей фотонного вида нагрева [9], так как ИК излучение обеспечивает непосредственный перенос энергии к полимеру со скоростью света без нагрева окружающей среды.

В настоящее время не разработаны основы технологии НУМ с полупроводниковыми свойствами на основе СПАН при ИК нагреве полимеров, которые представляют актуальные задачи в технологии электроники для синтеза органических полупроводников.

В данной работе ставилась **основная цель**: разработка основ технологии органического полупроводника на основе наноструктурированного углеродного материала при использовании синергетического эффекта инфракрасного нагрева сополимера акрилонитрила.

Основные задачи:

- изучить кинетику и механизм химических превращений в СПАН в зависимости от условий нагрева (скорость ИК нагрева, атмосфера, вид нагрева, времени выдержки при ИК-нагреве);
- изучить зависимость свойств (структуры, морфологии, химического состава, удельной электропроводности, фазового состава) НУМ от условий ИК-нагрева (температуры, скорости ИК-нагрева, времени выдержки при ИК-нагреве) с целью контролируемого синтеза материала с заданными свойствами;
- исследовать синергетический эффект ИК-излучения на процессы превращения в СПАН в течение стадии окислительной стабилизации под действием ИК излучения с помощью методов ИК спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа;
- изучить применение НУМ для разработки сенсора чувствительного к влажности окружающей среды.

Научная новизна работы:

- впервые экспериментально обоснованы основы технологии НУМ на основе СПАН, содержащим акрилонитрил ($C = 93$ масс.%), метилакрилат ($C=5,7$ мас.%) и 2-акриламид-2-метилпропансульфонат натрия ($C=1,3$ мас.%), под действием ИК-нагрева (автоматизированная установка «QНС-Р610СР»);
- впервые на основе изучения кинетики и механизма образования НУМ на основе СПАН при ИК нагреве, установлено, что увеличение температуры предварительной обработки до $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к уменьшению энергии активации (E_a) и предэкспоненциального множителя (k_0) по сравнению с исходным полимером от $90,9$ до $53,3$ кДж/моль и $3,1 \cdot 10^6$ до $1,1 \cdot 10^3$ мин⁻¹, соответственно, что подтверждает возникновение диффузионных ограничений. С увеличением температуры предварительного нагрева до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ возрастает значение температуры пика (T_p , ТГА) на кривой термогравиметрического анализа (ТГА) от 287 до $>350\text{ }^{\circ}\text{C}$ из-за возникновения структуры “ядро-оболочка”;

- впервые установлено, что модификация структуры СПАН при нагреве начинается с процесса циклизации, увеличение температуры нагрева до 150 °С изменяет $D(C=N)/D(CN)$ и $D(CH_2)/D(CN)$ от 0 до 0,426 и от 0,786 до 1,180, соответственно, по сравнению с исходным СПАН;

- впервые на основе превращений в СПАН показана эффективность ИК нагрева в результате синергетического эффекта ИК-излучения при 250 °С в течение 1 часа: наблюдается понижение $|\Delta H|$ от 214,4 до 19,8 Дж/г потери массы (Δm) от 12,79 до 8,61 %, отношение $D(C=N)/D(CN)$ увеличивается от 5,88 до 21 для кондуктивного и ИК нагрева, соответственно.

Теоретическая значимость работы. Полученные в данной работе результаты имеют важное значение для понимания физико-химических превращений в результате синергетического эффекта, происходящих при синтезе НУМ на основе СПАН с контролируемыми полупроводниковыми свойствами под действием ИК нагрева.

Практическая значимость работы:

- разработаны основы технологии НУМ на основе СПАН при ИК нагреве, что может представлять интерес для промышленного производства органических полупроводников;

- разработан способ получения НУМ чувствительного к влажности (ϕ , от 20 до 80 %) (свидетельство о регистрации ноу-хау № 07-219-2025);

- разработан сенсор на основе НУМ для определения влажности (ϕ , от 20 до 80 %) (Акт о применении сенсорного датчика влажности для контроля влажности окружающей среды на производстве ООО ФНПП «Салута-М»).

Методология и методы исследования. Основой методологии и методов исследования является использование комплексного подхода к нахождению ответа на поставленные в работе задачи, это заключается в использовании современных экспериментальных и теоретических методов для исследования процессов, происходящих в СПАН, и его структуре во время и после ИК нагрева, а также определении свойств полученного НУМ. Подтверждение правильности выводов результатами комплексного исследования, является залогом достоверности полученного решения на поставленную в работе задачу. В работе применялись следующие методы исследования: ультрафиолетовая (УФ) и видимая спектроскопия (“Evolution 300 UV-VIS”), ИК спектроскопия (“IFS 66v”), термогравиметрический анализ (ТГА) (“Discovery”), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) (“Q20”), рентгенофазовый анализ (РФА) (“Дифрей-401”), четырехзондовый метод измерения удельного сопротивления ВИК УС 07, сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Hitachi S800, масс-спектроскопия “Finnigan MAT 95 XL”, микроскоп МИИ-4.

Основные положения, выносимые на защиту:

- основы технологии органического полупроводника НУМ на основе СПАН, содержащим акрилонитрил (С=93 масс.%), метилакрилат (С=5,7 масс.%) и 2-акриламид-2-метилпропансульфонат натрия (С=1,3 мас.%), под действием ИК-нагрева;
- результаты изучения кинетики и механизма химических реакций в СПАН при ИК-нагреве в зависимости от температуры, атмосферы и продолжительности нагрева;
- влияние процессов циклизации, дегидрирования и окисления СПАН на термостабильность НУМ;
- результаты изучения свойств (структуры, морфологии, фазового состава, химического состава, электрофизических и оптических свойств) органического полупроводника НУМ при применении синергетического эффекта ИК нагрева с помощью методов рентгенофазового анализа; сканирующей электронной микроскопии; ИК- и УФ-спектроскопии; термогравиметрического анализа; дифференциальной сканирующей калориметрии; четырехзондового метода определения удельного сопротивления;
- результаты применения ИК нагрева при изготовлении сенсора на основе НУМ для определения влажности (φ от 20 до 80 %).

Личный вклад автора. Автор принимал участие в выборе методов исследования и постановке задач. Автор лично проводил постановку научного эксперимента и активно участвовал в получении и анализе физико-химических свойств НУМ, а также электрофизических свойств. Были проведены расчеты и предложена формула для прогнозирования свойств получаемого НУМ. Также отдельные результаты работы опубликованы в соавторстве с сотрудниками НИТУ МИСиС.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов научного исследования, которые получены в работе, подтверждается применением современных методов исследования, которые являются широко применяемыми в науке о материалах, а также объемом статистических данных и стандартных программ, согласованностью экспериментальных и теоретических исследований.

Апробация результатов. Основные результаты диссертационной работы обсуждались и докладывались на конференциях: международный молодежный научный форум “ЛОМОНОСОВ”, Москва, 2021, 2022, 2023, 2024 г.; всероссийская научная конференция “Перспективные научные исследования молодых ученых”, Северодвинск, 2022 г.; Юбилейная научная конференция ИНХС РАН, Москва, 2022 г.

Публикации. По результатам исследований опубликовано 5 печатных работ, в журналах, входящих в перечень рецензируемых журналов, рекомендованных ВАК, 6 тезисов и статей в сборниках материалов и докладов конференций, и 1 ноу-хау.

Структура и объем работы. Диссертация содержит введение, 5 глав, общие выводы, список используемой литературы. Работа изложена на 113 страницах, содержит 62 рисунка и 13 таблиц. Список литературы включает 153 наименования.

Глава 1. Обзор литературы: применение полимеров и углеродных материалов на основе полиакрилонитрила и сополимера акрилонитрила, особенности синтеза таких материалов

1.1 Полимеры и перспективы их развития

Первые упоминания использования полимеров относятся к античным временам. Термина “полимер” тогда еще не существовало, но материалы, которые использовались, являются природными полимерами. Большинство вещей окружающих нас это полимеры. Одним из первых полимеров, который заинтересовал исследователей уже в 17 веке и в итоге стал использоваться в промышленных масштабах был каучук. Данный полимер исследовали и модифицировали до сегодняшних дней, его свойства послужили толчком исследователям к познанию природы вещества. Российский химик Лебедев С. В. (1874 – 1934 гг.) синтезировал каучук. И в 1930 году по его способу была создана промышленность синтетического каучука.

Наука о полимерах стала активно развиваться после того, как Бутлеров А. М. в 1861 году создал теорию химического строения. Эта теория стала основой современных представлений о природе химических соединений. И позволила связать свойства вещества с определенной для вещества упорядоченностью химических взаимодействий атомов в молекулах. Этот принцип в структуре стал большим шагом к диалектическому пониманию структурности и определенной системности веществ.

Существует точка зрения, что наука о полимерах началась с 1922 года, когда Г. Штаудингер опубликовал свою теорию по высокомолекулярным веществам. Но также, самое начало появления науки о полимерах возможно считать 1833 год, когда Й. Я. Берцелиус ввел термины “полимерия” и “полимеры” [10]. Это не были те определения, которые используются сейчас, но это было идеей, которая породила развитие науки о полимерах в будущем. С развитием аналитических методов исследования ученые стали больше полагаться на полученные результаты, на которых и строили науку о полимерах. С одной стороны, все полимеры кажутся похожими, но при подробном изучении отдельного, становится понятно, что они могут кардинально отличаться как по свойствам, строению так и синтезу.

Основное место по производству занимали четыре полимера: полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол. Для данных полимеров были разработаны несколько способов синтеза, они были недороги, так как сырьё для них тоже было достаточно много. В настоящее время тоже производится большой объем данных полимеров. Среди них следует выделить полистирол, потому как он промышленно производится дольше других, с 1927 года. Применения

он находил самые разные. Вначале применялся как оргстекло, диэлектрик, затем из него стали изготавливать электротехнические детали для высокочастотной техники. Дальнейшее применение он нашел компонентом при изготовлении синтетического каучука в 1938 г. Затем обнаружились ударопрочные свойства (ударопрочный пластик), также из него стали делать пластик АБС [11]. Ударопрочные свойства получались благодаря входящему в состав полиакрилонитрилу (ПАН). Применялся АБС в различных корпусах аппаратуры.

В период с 1930 по 1970 было сделано огромное количество теоретических открытий и разработок, в том числе технологий синтеза. Перспективы в развитии полимеров находятся в понимании их структуры при различных модификациях. Стоит выделить такие материалы как композиты, они способствуют объединению полимеров с другими веществами, что значительно расширяет границы применения.

В начале 1950 – х годов искусственные полимеры стали использоваться в методе крупномасштабной намотке нити. Намотка с нитью стала идеей для крупномасштабных ракетных аппаратов, которые были необходимы для исследования космоса в 60 – е года и позднее. В это время полимеры перерождались в новые материалы, за которыми их будущее. Так в 1961 году в России и Японии были созданы углеродные волокна на основе полимерного волокна полиакрилонитрила (ПАН). После усовершенствования технологии, характеристики полученных волокон были очень высоки и по некоторым параметрам превосходили сталь. В итоге волокно стало использоваться в промышленном масштабе. Его комбинировали с разными полимерами и получали композиты. Современные композитные материалы состоят из большого количества армирующих волокон и матрицы с их различными объемными долями. Композиты были одним из основных, где использовались полимеры [12].

Композиты стали отличным материалом благодаря легкому весу и высоким механическим характеристикам. Количество новых композитов, как и их объем росли. И в 1970 – 1980 гг. автомобильная промышленность стала первой по потреблению данного материала, что сохраняется и по сегодняшний день, на втором месте было кораблестроение и авиация. С 1990 по 2000 гг. композиты на основе полимеров стали массовым производством, которое являлось альтернативой традиционным материалам. У каждого в доме были композитные материалы, одежда и многие другие вещи были сделаны на основе полимеров. В 2000 – х годах при разработке самолета были использованы композиты, на основе эпоксидной смолы армированной углеродным волокном (которое является улучшенной версией полимерного волокна). Композиты использовали для замены металлических материалов.

Активно развивающаяся электроника после 2000 – х годов потребовала новых накопителей энергии, для автономного питания электронных устройств. На тот момент самым распространенным аккумулятором был литий ионный. Литий ионный аккумулятор состоит из

угольного катода и анода, сделанные из диоксида лития и кобальта. Между ними находится электролит [13]. С учетом всех технологических решений, данные аккумуляторы стали безопаснее, но присутствовал определенный риск воспламенения. Также у этих аккумуляторов были такие минусы как, вес и определенная форма, они были заключены в железный корпус. С помощью полимеров, ученые смогли усовершенствовать литиевые аккумуляторы. А точнее они заменили жидкий электролит на твердый полимер. Соответственно увеличились удельные значения мощности, и форма корпуса могла быть выполнена разной, в зависимости от потребностей электронных устройств. Данные аккумуляторы называли Li-Pol (литий-полимерные), они стали безопаснее и на сегодняшний день используются довольно часто.

Технологии, разрабатываемые человеком, способствовали уменьшению размеров электронных устройств. И уже в 2010 году нанонаука становится основой технологий для познания природы. Теория, разрабатываемая учеными, подтверждалась экспериментальными данными, а затем на основе этих данных строилась новая теория, темпы развития исследований в это время возрастали с каждым днем. Для большего доступа к использованию природных ресурсов стал необходим большой запас энергии. А именно, понадобились батареи с большой удельной емкостью, так как, увеличивалось количество функций, необходимых в ограниченном размере переносимых устройств. Поэтому новые материалы, образованные из модифицированных полимеров, вызвали еще больший интерес. Особо стоит выделить углеродные материалы. Например, углеродные волокна, основой для которых являются полимерные волокна. На сегодняшний момент они могут быть использованы в литиевых, натриевых, алюминий-воздушных и цинково-воздушных батареях. Углеродные волокна демонстрируют стабильные электрохимические свойства, высокую механическую прочность, высокую электрическую проводимость и другие свойства. Они также являются недорогими и перспективными материалами [13].

Области применения полимеров на сегодня не ограничиваются рассмотренными в этой работе, а современные исследования ученых позволяют выводить в производство большее их количество разновидностей. Основными перспективами развития полимеров на сегодня являются: новые полимерные композиты, аддитивные технологии, биосенсоры, нанотрубки, гибридные проводящие полимеры, биоразлагаемые полимеры, углеродные материалы на основе полимеров для фотоники, функциональные материалы на основе полимеров.

Гибридные или наногибридные проводящие полимеры – это особый класс материалов, которые происходят из подходящих комбинаций двух или более типов наночастиц с использованием некоторой подходящей технологии. Исследования по данным полимерам проводятся несколько последних лет, и уже сейчас можно сказать, что они обладают

уникальными физическими свойствами и находят широкое применение в различных областях, таких как, аккумуляторные катоды, сенсоры и микроэлектроника [14].

Многие современные материалы образуются путем модификации полимеров, поэтому важными вопросами остаются структура полимера и ее изменение при каком-либо внешнем воздействии. Современная наука обладает хорошими методами исследования новых материалов, это позволяет изучать новые свойства и структуру полимеров, тем самым развивая технологии производства.

Таким образом история полимеров в науке и технике не заканчивается, а только увеличивается и границы познания этого материала кажутся безграничными. Поэтому далее будет рассмотрен перспективный полимер ПАН и СПАН (сополимер акрилонитрила), и углеродные материалы на его основе.

1.2 Применение полиакрилонитрила, сополимера акрилонитрила и виды углеродных материалов на их основе

Углеродные волокна на основе ПАН и СПАН, широко применяемые уже более двух десятилетий [15], нашли применение в композитной технологии. Они весьма востребованы для высокоэффективных композитов для автомобильной и аэрокосмической техники благодаря своим улучшенным физико-механическим характеристикам. Оптимизация ПАН-волокна приведет к высокой производительности для использования в аэрокосмической отрасли. Таким образом, волокно на основе ПАН, обеспечивающее хороший баланс свойств, может быть использовано также в конструкционных приложениях и обеспечить высокую прочность [16]. На сегодняшний день функциональные материалы очень востребованы, но их изготовление из Si, Ge, GaAs и др., технологически очень сложно ввиду требований к чистоте заготовок и самих материалов, а также необходимости высокого вакуума для получения качественных изделий. Поэтому развитие углеродных материалов на основе полимеров стало неизбежным и необходимым этапом для дальнейшего совершенствования и получения новых функциональных материалов. Далее будут рассмотрены возможности получения таких материалов из ПАН и применение углеродных материалов.

Одно из распространенных на сегодняшний день применение углеродных материалов на основе полиакрилонитрила, а также самого полиакрилонитрила и сополимера акрилонитрила является использование в композитах чувствительных к различным газам [17]. Важными свойствами таких датчиков является: быстрый отклик, высокая линейность, высокая чувствительность и низкое энергопотребление. Благодаря этим характеристикам емкостные датчики находят все более широкое применение. Одним из применений материалов в которых

основной элемент – углерод, является детекция загрязняющих газов, таких как: H_2S , CO , CO_2 , NH_3 , CH_4 и оксид азота. Превышение количества загрязняющих газов в окружающей среде оказывает влияние на здоровье человека, поэтому отслеживание таких газов является важной задачей, и на данный момент в датчиках предназначенных для этой цели все чаще используются различные формы углерода: оксид графена, фуллерены и т. д., а также различные композиты. Одной разновидностью композита может являться металлоорганический каркас с медью (A copper-based metal–organic framework) MOF [17].

MOF представляют собой разновидность пористого координационного полимера с четкой топологической структурой, состоящей из ионов/кластеров металлов и органических лигандов. Будучи пористым материалом с богатой структурой, MOF имеют большую удельную поверхность, достаточную пористость и многочисленные регулируемые структуры. MOF в основном существует в виде порошка, таким образом, возникают потери при практическом использовании. Решить эту проблему попытались исследователи [18], был создан композит MOF/ПАН. Материалы MOF часто вступают в контакт с воздушным потоком, когда они функционируют как газочувствительные материалы для датчиков, и этот метод MOF/нановолокна может предотвратить потерю материалов MOF в воздушном потоке. Таким образом, датчик может поддерживать производительность и предотвращать загрязнение окружающей среды. В то же время весь материал проявляет гибкость благодаря введению нановолокна электропрядения. Здесь композитный функциональный материал MOF-199/ПАН был получен методом простого смешивания электроспиннингом. Технология основана на смешивании ПАН и MOF-199 в диметилформамиде (ДМФА) и нанесении раствора на подложку для сушки в печи как правило при 50 – 60 °C в течение нескольких часов. Затем наносят электроды в случае [18] - электроды из углеродных нанотрубок распыляли с обеих сторон MOF-199/ПАН с помощью пистолета-распылителя. Далее присоединяют провода, чтобы считывать электрические параметры.

Благодаря внедрению полимера функциональный материал проявляет высокую гибкость в процессе использования. Удельная площадь поверхности MOF-199/ПАН NM в сочетании с этими двумя материалами находится между двумя материалами ($129 \text{ м}^2/\text{г}$).

В [18] проверяли реакцию датчика на семь летучих органических соединений (ЛОС) (метанол, ацетон, изопропанол, дихлорметан, бензол, циклогексан, н-октан) при концентрации 500 ppm. Значения отклика датчика на эти летучие органические соединения отличались, и метанол показал самое высокое значение отклика. Как указывают исследователи причиной этого явления может быть: 1) адсорбционная способность газочувствительных материалов по отношению к целевым летучим органическим соединениям различалась, что приводило к разной адсорбционной емкости при достижении состояния адсорбционного равновесия. Таким образом,

степень влияния различных ЛОС на газочувствительные материалы была различной; 2) диэлектрическая проницаемость летучих органических соединений мишеней также отличалась; таким образом, влияние различных ЛОС на диэлектрическую проницаемость газочувствительных материалов было различным. Чувствительность к разным газам уменьшалась в ряду: метанол, изопропанол, н-октан, циклогексан.

В [18] время реакции сенсора на метанол составило 9 мин., а в основе реакции сенсора на органические соединения, такие как метанол, лежит то, что диэлектрическая проницаемость газочувствительного слоя изменяется после адсорбции целевого газа, и емкость датчика изменяется. Согласно [18 - 22], приведено сравнение результатов датчиков на обнаружение метанола (таблица 1).

Таблица 1 – Сравнение реакции датчиков на метанол

Чувствительный материал	Форма материала	Температура работы датчика, °С	Концентрация метанола, ppm
SnO ₂	Порошок	200	1-100
GeO ₂	Порошок	200	5-2000
MoS ₂	Пленка	20	10-400
Оксид графена/полииндол	Порошок	20	3-11
MOF-199/ПАН	Волокно	20	250-1250
Углеродные нанотрубки/SnO ₂	Пленка	250-300	100-1000

Исследование, проведенное в [18] показало влияние влажности на реакцию датчика на метанол, была получена зависимость, что значение срабатывания датчика значительно возрастает с увеличением влажности, потому что фоновым газом является чистый азот при влажности 0%. После повышения влажности водяной пар добавляется в газовую атмосферу. Из-за большой диэлектрической проницаемости и адсорбции водяного пара значение отклика датчика будет значительно увеличено [18]. Датчик на основе ПАН и MOF-199 проявляет в несколько раз большую реакцию на метанол чем просто MOF-199.

Как утверждают авторы [18] диэлектрическая проницаемость паров метанола выше, чем у фонового газового азота. Это приводит к изменению диэлектрической проницаемости газочувствительного слоя MOF-199/ПАН до и после адсорбции метанола, таким образом, емкость датчика возникает до и после адсорбции. Равновесная адсорбционная способность газочувствительного слоя к метанолу будет увеличиваться с увеличением концентрации

метанола, когда газочувствительный слой достигнет равновесного состояния, а диэлектрическая проницаемость газочувствительного слоя и емкость датчика сильно изменятся. Поэтому датчик может различать различные концентрации паров метанола.

Механизм селективности по словам авторов связан с двумя факторами: диэлектрической проницаемости и адсорбционной емкости целевого газа. При совместном действии этих двух факторов датчик может различать различные целевые газы летучие органические соединения (ЛОС). Таким образом полимер стал необходимым компонентом при изготовлении датчиков на основе MOF.

Другая работа [23] показала, что пиролизированный полимер можно использовать не только за его большую удельную поверхность и гибкость, но и за электропроводящие свойства. Повышение селективности и активности к адсорбции в пиролизированном ПАН можно реализовать путем введения добавки CuCl_2 перед тепловой обработкой. Был использован золь-гель-метод. С помощью центрифуги на кварцевые подложки наносили раствор и затем сушили при температуре не более $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем пленки выдерживали в течение 24 ч при нормальных условиях.

Для получения электропроводящих свойств необходимо проводить отжиг пленок, в данном случае его проводили с помощью инфракрасного (ИК) излучения. На первом этапе на воздухе при температуре $150\text{--}220^{\circ}\text{C}$, на втором в атмосфере инертного газа предположительно азот, при температуре $150\text{--}800^{\circ}\text{C}$.

Согласно [23] структура пленок получается аморфная с содержанием кристаллических включений. При этом введение большего количества CuCl_2 увеличивает толщину пленки, а повышение температуры тепловой обработки вызывает уплотнение исходной структуры полимера. Нитрильные группы переходят в комплексно-связанное состояние, что отражается на данных ИК спектроскопии: отсутствует полоса поглощения нитрильной группы и появляются полосы связанные с различной координацией группы.

Увеличение температуры тепловой обработки на этапе карбонизации от 500 до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ и увеличение концентрации CuCl_2 от 0 до 10% позволяет уменьшить удельное сопротивление от 10^{10} до $10^2\text{ Ом}\cdot\text{см}$. Увеличение электропроводности автор связывает с тем, что увеличивается содержание и протяженность участков сопряжения и общая карбонизация полимера.

В [23] было выявлено, что пленки, которые прошли тепловую обработку при 600 и $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ имеют полупроводниковый характер проводимости, а тепловая обработка при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, способствует получению материала с металлической проводимостью.

Исследования по определению газочувствительных свойств полученных пленок показали, что пленки, полученные при 500 и $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ с добавлением 3 и 1 масс. %, соответственно, имеют лучшую реакцию. Воздействие NO_2 на ПАН способствует уменьшению поверхностного

сопротивления, что отличается от воздействия аммиака, при котором сопротивление увеличивается. В первом случае может указывать на р-тип проводимости, а во втором уменьшается концентрация подвижных носителей заряда.

Таким образом полимер, легированный CuCl_2 может использоваться как газочувствительный сенсор, полупроводниковые свойства которого обусловлены образованием системы сопряженных связей и возникновением туннельного механизма переноса заряда [24]. При этом температуры отжига более $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ухудшают полупроводниковые свойства.

Из полиакрилонитрила и сополимера акрилонитрила возможно изготавливать не только газочувствительные сенсоры, но и другие полупроводниковые материалы, например фоторезисторы чувствительные к ИК излучению. Разработки в этой области уже начинались до 2000 – х годов. В работе [25] исследовались свойства таких полупроводников, полученных из полиакрилонитрила путем растворения ПАН в диметилформамиде и добавлением воды экструдировали через печь перед подачей в коагуляционную ванну, в которой была смесь ДМФ и воды. С помощью температуры печи регулировали количество остаточного растворителя перед попаданием её в ванну. Это параметр очень важен, так как чем больше растворителя удаляется, тем более жесткими получаются волокна. А температура также влияет на пористость, а соответственно на удельную поверхность волокон.

Далее проводится нагрев при температурах не более $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ – окислительная стабилизация в течение нескольких часов. После этого этапа проводится карбонизация при температурах более $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере азота в течение 1 часа, на данном этапе возникают полупроводниковые свойства. Для измерения фотоэлектрических параметров использовалось излучение черного тела при температуре 600 К. Волокна, подвергнутые излучению, изменяли сопротивление что фиксировалось по выходному напряжению.

Отклик полученных волокон на ИК излучение показал лучшие результаты по сравнению с коммерческими волокнами на то время. Например, результаты выходного напряжения для полученных волокон были более чем в 3 раза больше, чем для карбидокремниевых волокон.

В инертной атмосфере, например азот, нитрильные группы удаляются и образуются гексагональные углеродные базальные плоскости, так называемый процесс карбонизации, которые при очень высоких температурах превращаются в большие листы с высокой степенью ориентации, образуя графит. При промышленном производстве углеродных волокон часто включают сомомеры, которые могут влиять на скорость протекающих реакций стабилизации и карбонизации, что отражается на конечных свойствах волокон.

Возвращаясь к реакции спиральных волокон на ИК излучение, стоит отметить, что спиральные волокна дают более высокое выходное напряжение при заданной константе термистора, но время отклика у них в 2-3 раза больше, чем у прямых волокон. Авторы [25]

утверждают, что это различие связано с увеличенной площадью приема ИК-излучения, доступной для спиральных волокон в сравнении с прямыми, а также с изменением коэффициента рассеивания тепла из-за пористости. Также небольшое изменение температуры обработки волокон на стадии карбонизации может сильно повлиять на свойства получаемых волокон, время отклика, максимальное выходное напряжение и другие [25].

Таким образом, как показало исследование [25] форма волокон полимера тоже очень важна, так как влияет на свойства конечного материала, а именно на обнаружение ИК излучения. Изменяя параметры процесса формирования изначальных волокон также, можно менять свойства волокон, например их сопротивление. Такие волокна могут использоваться в качестве полупроводникового материала каким и являются после высокотемпературной обработки.

К современным материалам, которые используются в области инфракрасного излучения, в качестве сенсоров или как хороший поглотитель данного диапазона излучения и проводник тепла, относят углеродные нанотрубки (УНТ). УНТ могут быть получены разными способами, а в качестве основы для получения может служить ПАН и СПАН.

В качестве детекторов инфракрасного излучения могут использоваться болометры, это тепловые приемники излучения, в которых термочувствительный элемент изменяет своё сопротивление вследствие нагревания под действием падающего на него излучения. В настоящее время проводятся исследования по использованию углеродных нанотрубок в данных приборах. Например, работа [26], в которой был использован тонкопленочный термистор из углеродных нанотрубок. Чувствительность датчика составила 138 В/Вт, также авторам удалось получить матричный 64 пиксельный датчик. Основное преимущество использования углеродных нанотрубок в термисторах это высокое значение температурного коэффициента расширения, в отличие от оксида ванадия. А средний коэффициент поглощения излучения в области 6 -14 мкм составил 0,85.

УНТ используются также в составе материала композитов, которые используются в качестве инфракрасных детекторов. В [27] был изготовлен композит на основе Цирконат-Титанат-Свинца (ЦТС), Поливинилиденфторида (ПВДФ) и УНТ. Введение 3 мас.% УНТ позволяет увеличить чувствительность датчика почти на 14 %. Введение УНТ в композит улучшает преобразование энергии, а также увеличивает теплопроводность материала. Композит изготавливался при невысокой температуре 120 °С. А основным фактором, усиливающим сенсорные свойства здесь выступает взаимодействие ПВДФ и УНТ. Авторы [27] делают вывод, что атом Н ПВДФ и атомы С в π – орбиталях УНТ способствуют образованию β – фазы в полимерных цепях. Поэтому УНТ может воздействовать на конечные свойства материала.

УНТ обладают высокой теплопроводностью и это свойство также может быть использовано при изготовлении нового материала. Создание композита [28] который объединяет

тепловой слой и пирозлектрический слой показывает, что свойства углеродных материалов могут приводить к лучшим результатам при использовании в композитах. Так в качестве теплового слоя в [28] был использован дуэт Au и УНТ, а в качестве пирозлектрической поляризованная пленка ПВДФ. Добавление УНТ позволило получить композит, который изменяет свою температуру под воздействием солнечного излучения. Хорошую способность УНТ поглощать излучение подтверждают и другие работы [29], где также использовали покрытие из УНТ в качестве высокотемпературного стабильного слоя для защиты болометра, который использовался для исследования разрушения плазмы. Существуют и другие углеродные материалы, которые могут использоваться в качестве сенсоров инфракрасного излучения, например, графен, в данном же разделе, на примере УНТ и волокон ПАН и СПАН были показаны возможности использования таких материалов.

В промышленности используется разные виды излучения, одно из таких это ультрафиолетовое (УФ) излучение. Изменение климата и вредных факторов требует новых устройств контроля состояния окружающей среды, а УФ излучение может воздействовать на различные экосистемы и на человека, поэтому мониторинг такого вида излучения очень важен. В исследовании [30] изготавливались волокна на основе полимера чувствительные к УФ излучению. Для изготовления волокон использовали сополимер полиакрилонитрила и диметилформамид. Был изготовлен раствор СПАН в ДМФА. Образованное СПАН-волокно содержало следующие легирующие добавки: хлорид 2,3,5-трифенилтетразолия (ТТС), 4,4,4'-три-ди-β-гидроксиэтилоаминотрифенилоацетонитрил (ННЕVC) и 10,12-пентаксосадионовая кислота (PENTA). Примеси смешивали с раствором СПАН в ДМФА при приготовлении прядильного раствора. А затвердевание волокон проводили в ДМФА при температуре 20 °С. После этого проводилась пластификация. Окончательную обработку проводили паром при температуре определенной температуре. Образовались два вида волокон. Одни были матовые, другие блестящие. Глянцевые волокна формировали, как описано выше, тогда как матовые волокна получали при пропуске этапа стабилизации паром.

Все подготовленные партии глянцевых и матовых СПАН-волокон легированных ТТС, PENTA и ННЕVC, подвергались облучению УФА, УФВ и УФС в дозах от 0 до 10 Дж/см². Образцы сначала исследовались невооруженным глазом, а затем проводились спектрофотометрические измерения светоотражения. Все образцы изменили цвет под воздействием УФ. Интенсивность окраски зависела от дозы. Глянцевые волокна были менее уязвимы к ультрафиолету, чем матовые. Для всех исследованных волокон также было обнаружено, что они реагировали на УФ-излучение при более низких дозах, чем на UVA и UVB. Образцы были наименее чувствительны к UVA-излучению. СПАН легированный ТТС, изменил цвет на темно-желтый, тогда как ННЕVC изменился на синий. Образцы, легированные PENTA, претерпели более сложную

трансформацию цвета. При более низких дозах они меняли цвет на синий, но чем выше поглощенная доза, тем больше преобладал красный цвет. Это приводило к образованию коричневого цвета при очень высоких дозах излучения. Авторы предполагают, что предложенные волокна, чувствительные к УФ-излучению разработанные как элементарные единицы для изготовления более сложных структур, таких как ткани, будут служить для двумерных измерений распределения дозы УФ-излучения.

Также полимер находит применение в композитах с частицами серебра [31]. Такие композиты могут применяться в медицинских целях, так как обладают антимикробной активностью, каталитической активностью и активно поглощают УФ излучение. Также такие композиты могут обладать проводимостью более 100 мкСм/см^{-1} , тогда как чистая пленка полимера в [31] имела проводимость 60 мкСм/см^{-1} . Материал способен поглощать УФ излучение и вводя легирующие добавки и создавая композиты на основе ПАН и СПАН с частицами металлов возможно изменять диапазон поглощения получаемого композита.

В последнее время требуются недорогие датчики влажности с высокой точностью и чувствительностью. Они необходимы для поддержания и улучшения промышленной переработки, сельскохозяйственного производства, хранения продуктов питания, при изготовлении полупроводников, текстильной и фармацевтической промышленности. Контроль влажности необходим во многих сферах, поэтому простые методы её определения разрабатываются очень активно [32].

Кварцевые микровесы (КМ) широко используются в качестве датчика влажности среди различных типов преобразователей из-за их высокого разрешения, низкой стоимости уже более 20 лет [33]. На сегодняшний день также разрабатываются кварцевые датчики, но усовершенствованные с помощью ПАН [34].

Способ получения такого датчика основан на растворении порошка ПАН в растворе ДМФА и продавливанием полученного раствора через тонкую иглу. Чтобы повысить гидрофильность по отношению к молекулам воды, кварцевые кристаллические микровесы (ККМ) с покрытием из нановолокна ПАН затем модифицировали полиэтиленмином (ПЭИ).

Химический анализ в [34] с помощью ИК-Фурье спектроскопии показал, что типичные ИК-Фурье спектры, предназначенные для ПАН, с характерными пиками поглощения на 2930 см^{-1} , 2876 см^{-1} и 2245 см^{-1} были обнаружены как в голых образцах ПАН, так и в образцах ПАН/ПЭИ, что может быть связано с растягивающими колебаниями этилена, CH_2 и растяжение CN соответственно. Между тем, характерные пики составляющие 1249 см^{-1} , 1357 см^{-1} и 1450 см^{-1} , как предполагают авторы, были обусловлены изгибающими колебаниями различных алифатических групп CH (CH_3 , CH_2 и CH , соответственно). Аминные группы также были обнаружены на 1620 см^{-1} со слабыми пиковыми характеристиками. Более того, полоса

наблюдалась около 1110 см^{-1} , это было связано с режимом качания $\text{C}-\text{H CH}_3$ группы, полученные из любого остаточного растворителя ДМФА. Оба спектра также показали широкий характер поглощения между 3000 и 3600 см^{-1} с максимальным пиком на 3450 см^{-1} , что было отнесено к ОН-растягивающим колебаниям молекул воды с водородной связью с водным кластером. Это указывает на то, что несколько молекул воды уже были адсорбированы на нановолокнах ПАН и ПАН/ПЭИ до измерений влажности, несмотря на их точное количество. Измерение чувствительности датчика к влажности показало следующие результаты.

Сдвиг частотной характеристики датчика увеличивался с повышением уровня влажности. Сравнивая измеренные частоты ККМ в сухом (30 % ф) и влажном (75 % ф) состояниях, наибольшие сдвиги частот были получены для устройств ПАН, ПАН/ПЭИ 1, ПАН/ПЭИ 2 и ПАН/ПЭИ 3, где увеличение цифры в конце означает увеличение концентрации ПЭИ, соответственно. Датчик ПАН/ПЭИ 3 имеет самую высокую частотную характеристику. Отклики датчиков демонстрировали экспоненциальное поведение, связанное с различными взаимодействиями на поверхностях при низкой и высокой влажности.

Также авторы утверждают, что чрезмерное количество поглощенных молекул воды внутри мембран из нановолокон может увеличить вязкоупругость активного слоя. Это явление было подтверждено данными диссипации, в которых вязкоупругие свойства нановолокнистых матов ПАН/ПЭИ значительно повысились, особенно для сенсоров ПАН/ПЭИ 3, из-за неумеренного набухания нановолокна. Таким образом, на большие изменения частоты при более высоких уровнях влажности влияли два основных фактора (т.е. дополнительная масса молекул воды, прикрепленных к поверхности датчика, и увеличение массы мембраны из-за удержания воды). Влияние температуры также возможно. Сравнительная таблица возможностей датчиков на основе ПАН и других приведена в таблице 2 [34-41].

Таким образом в [34] авторы изготовили полупроводниковый датчик влажности на основе ПАН и ПЭИ, что показывает применимость ПАН в данной области, без перехода в стадию карбонизации, а также в таблице представлены разные углеродные формы для применения в качестве датчика влажности. Также есть другие исследования в этой области, так например, в [42] была изготовлена двухслойная структура датчика влажности альгинат/полиакрилонитрил натрия (А/ПАН). Структура полимерной соединительной сети повысила стабильность датчиков в условиях повышенной влажности, а гидрофильные гелевые полимерные электролиты улучшили характеристики отклика и восстановления. Нижним слоем структуры был ПАН, а верхним альгинат.

Таблица 2 – Сравнение параметров частотных датчиков для регистрации влажности

Материал сенсора	Диапазон влажности, %	Отношение частоты к % отн. влажности	Время отклика / восстановления, с
Подкисленные многостенные углеродные нанотрубки	11-97	221	49/6
Полидиметилдиалламмоний хлорид / Оксид графена	0-97	25,4	4/7
Фуллерен / Оксид графена	11-97	31	4/-
Подкисленные многостенные углеродные нанотрубки / хитозан	11-97	46,7	75/34
Нанокристаллы целлюлозы	11-97	55,3	60/15
Аминированный оксид графена	23-92	140	10/11
ПАН / ПЭИ	30-75	164	13/7
Галлуазитовые нанотрубки / наноалмаз	11-97	98	4/2

Как утверждают авторы [42] в своем заключении, что эта двухслойная структура обеспечивает датчику низкий гистерезис (относительная влажность 2,57%), отличную повторяемость, короткое время отклика/восстановления (14,5 с/2,5 с), удовлетворительную стабильность и селективность.

Характеристика каждой наноструктуры на основе углерода позволяет использовать ее в конкретном сенсорном механизме. Разработка новых устройств требует функций, которых иногда нет ни в одном материале. Количество исследований, посвященных гибридным материалам, значительно выросло из-за возможности улучшения физико-химических свойств. Гибридные материалы, такие как композиты, могут быть образованы органическими или неорганическими компонентами, которые составляют особый многофункциональный класс материалов.

Одним из наиболее изучаемых материалов на сегодня является углеродный наноматериал, благодаря своим свойствам, а именно их разнообразию и исключительными физико-химическими свойствами. Производственные процессы могут быть простыми, с получением необходимого количества материала с низким уровнем дефектов плотности. Кроме того, материалы на основе углерода можно рассматривать как альтернативу дорогим в настоящее время электронным соединениям, обладающие отличными характеристиками и считающиеся экологически чистым материалом [43].

Еще одним интересным применением углеродных наноструктур может быть использование в механических датчиках, они связаны с измерениями деформации. Пьезорезистивные датчики деформации на основе углеродных нанотрубок (УНТ) успешно применяются в технологии мониторинга композитов с возможным будущим применением в аэрокосмической и автомобильной промышленности, в основном из-за увеличения использования композитов производителями. У УНТ проводимость резко снижается с увеличением коэффициента деформации, и этот процесс обратим.

Наиболее значительное развитие тензодатчиков сосредоточено на пьезорезистивных эффектах, главным образом из-за их более сильного электромеханического эффекта в большинстве схем УНТ и композитных матриц. Исследования получения таких датчиков и их свойств проводились в [44].

Также хотелось бы отметить применение углеродных материалов в таких компонентах как суперконденсаторы. Одним из таких материалов может быть графитовый пористый углерод. Углеродный каркас sp^2 типом гибридизации улучшает способность переноса и хранения ионов, а также структурную стабильность во время длительных циклов. Полученный пористый углерод может обладать большой удельной поверхностью $2456 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$, а также развитой кристаллической структурой [45]. Одна из структур суперконденсаторов показана на рисунке 1.

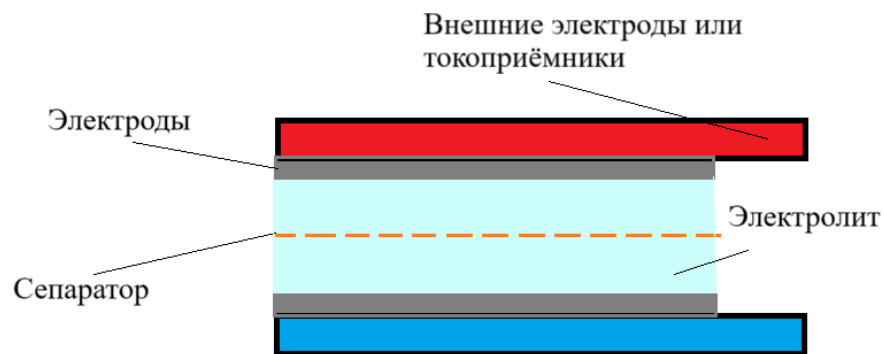


Рисунок 1 – Структура суперконденсатора

Электроды конденсатора могут изготавливаться из различных углеродных материалов и композитов, здесь важна удельная поверхность материала и электрические свойства, также сепаратор может изготавливаться из таких материалов, потому как должен обладать определенными свойствами, например, сепараторы в суперконденсаторах должны обладать гибкостью и смачиваемостью электролитом, а также термостойкостью. ПАН также может применяться в материалах для суперконденсаторов, в композитах. Использование ПАН в [46] в составе с Zn и ПЭИ (полиэфиримид) помогло улучшить эти параметры и получить удельную емкость до 148 Ф/г и плотность мощности 1600 Вт/кг при 2 А/г . Также использование нанотрубок

в совокупности с другими материалами может улучшать характеристики суперконденсаторов. В [47] многослойные углеродные нанотрубки были гидротермально декорированы квантовыми точками оксида никеля и использованы в качестве электродов в суперконденсаторе. Такое сочетание позволило получить удельную емкость 397 Ф/г при 1 А/г.

Так или иначе углеродные материалы с каждым днем находят все новые применения, увеличивается количество их модификаций: фуллерен, углеродные нанотрубки, структура наноалмаза, графен и др. Применение которых в разных областях промышленности и в конкретных устройствах практически безграничны [48]. Полимеры так или иначе связаны с углеродными материалами, а например в случае с ПАН и СПАН, являются основой для их получения. Разработки и исследования в области перехода от органического полимера к углеродной неорганической форме либо композиту, является основным направлением в развитии новых материалов.

Далее представлены основные виды углеродных материалов на основе ПАН и СПАН.

Материалы на основе углерода на сегодняшний день считаются экологически чистыми материалами и альтернативой дорогим в производстве напыляемым при высоком вакууме структурам. Такое место в производстве, углеродные материалы занимают благодаря способности к самоорганизации при их изготовлении. Так как процессы самоорганизации — это естественные процессы, которые происходят при небольшом внешнем воздействии и здесь не всегда используются высокие температуры и высокий вакуум. Углерод особенный элемент способный образовывать различные формы: фуллерен, графен, углеродные нанотрубки, наноалмаз, углеродная пена, графит, карбин, Q – углерод. Изучение и получение новых форм углерода способствует расширению области применения углеродных материалов, и приближает их использование в биологических системах, так как углерод присутствует во всех органических веществах. Далее будут рассмотрены лишь некоторые формы углерода.

Углеродные нанотрубки представляют собой цилиндры, имеющие размер нанометров, образованные одним свернутым графеновым листом. Такой слой имеет гексагональную структуру, которая состоит из углеродных шестигранников, а атомы углерода образуют ковалентную связь. Углеродные нанотрубки (УНТ) могут быть одностенными или многостенными, один из видов представлен на рисунке 2, свойства УНТ представлены в [49].

Методы получения УНТ на данный момент развиваются, но уже существует несколько методов, например: электродуговой разряд, лазерная абляция, осаждение из газовой фазы. И развивающиеся методы: отжиг полиакрилонитрила в присутствии катализаторов (металлов) и непосредственный пиролиз полимера (ПАН, СПАН) [50]. Термическая обработка полимера позволяет удалять неупорядоченные участки внутри фибрилл и в результате образуется тубуленоподобная структура, размеры которой достигают 5 нм [51].

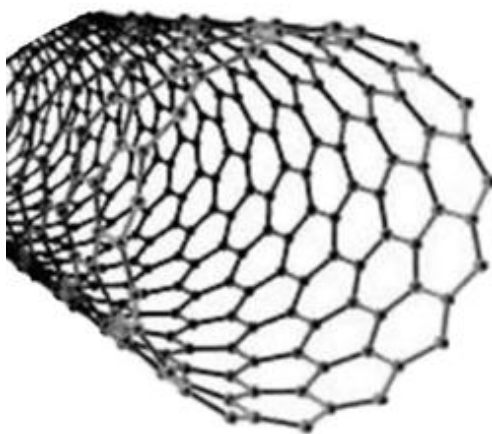


Рисунок 2 – Одностенная углеродная трубка

Метод электродугового разряда основан на осаждении углерода на катоде при электрическом разряде между анодом из углерода и катодом, в результате образуется структура УНТ. В методе лазерной абляции происходит также испарение углерода только уже с помощью лазерного излучения и затем его осаждение на подложку, которая охлаждается.

Еще одним способом получения УНТ является использование катализаторов как при отжиге ПАН, так и в других методах. Например, при осаждении из газовой фазы в присутствии катализатора FeNi_3 возможно получить волокно, состоящее из УНТ с размером 3 нм (рисунок 3) [52].



Рисунок 3 – Волокно, образованное из УНТ

Под действием нагрева в полимере происходят структурные и химические превращения, которые могут приводить к образованию графитоподобной структуры, а внедрение в исходный полимер соединений металлов может изменить динамику процесса образования углеродного материала. Так в работе [50] формировался композит ПАН и хлорид гадолиния методом пиролиза и в результате было получено, что углеродная фаза композита включает в себя углеродные наночастицы – бамбукообразные УНТ и другие формы углерода, которые включены в

графитоподобный материал, авторы делают вывод, что УНТ могли появиться в результате осаждения углерода из продуктов пиролиза ПАН. УНТ также возможно высаживать на углеродные волокна из ПАН, такие исследования уже проводятся, например, в [53] был разработан процесс для выращивания углеродных нанотрубок на поверхности углеродных волокон. Свойства композитов с УНТ улучшаются, особенно прочность. Углеродные волокна (УВ) активно внедряются в автомобильную и аэрокосмическую промышленность, но есть определенные требования к свойствам таких материалов, так в обзоре [54] приводятся значения прочности на разрыв не менее 1,7 ГПа. Поэтому внедрение УНТ в УВ может помочь в решении задач, связанных с прочностью. Применение УНТ в композитах для изменения электрических свойств было рассмотрено в предыдущих разделах, также можно отметить использование углеродных материалов в фотонике [55], такие приборы имеют высокую цену, а использование структуры на основе углерода может стать более выгодной с точки зрения свойств и цены. Поэтому получение, композитов НУМ с УВ, а также НУМ из ПАН и СПАН, в результате процессов самоорганизации будет являться перспективным направлением в ближайшие десятилетия.

Графен, как и предыдущий материал является особенной структурой, состоящей из плоского слоя атомов углерода, другими словами, это один слой графита состоящий из атомов углерода (рисунок 4). Двумерность структуры графена и близкое расположение зоны проводимости и валентной зоны явились следствием необычных свойств, таких как: теплопроводность – $5000 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, подвижность носителей заряда – $4 \cdot 10^4 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [56].

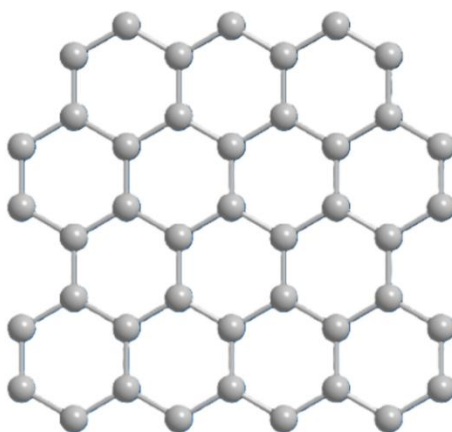


Рисунок 4 – Структура графена

Методы получения графена все ещё активно развиваются, потому как довольно не просто получать самые тонкие бездефектные слои среди всех материалов, первые попытки получения графена высокого качества были основаны на отрыве слоя углерода от высокоориентированного

пиролитического графита с помощью скотча. Такой способ хоть и был довольно не сложным, но никак не мог использоваться для масштабного производства, поэтому поиски новых методик идут до сих пор. Следующий способ — это оксидирование графита, в этом случае графит преобразуют в оксид графита, при котором графит покрывается функциональными группами кислорода и становится гидрофильным, затем с помощью ультразвука происходит расслаивание на графеновые слои. Подбор специальных растворителей может повысить выход высококачественного однослойного графена, в некоторых работах [57] авторы исследуют органические растворители в которых получаемый графен будет стабилен, и не будет слипаться с другими слоями и сворачиваться.

Также есть работы [58, 59] в которых исследуются углеродные наноструктуры получаемые в ПАН подвергнутого стабилизации и карбонизации. Результаты [58] показали, что путем специальных методик извлечения, химического отшелушивания можно выделить углеродные слои из структуры термообработанного ПАН, авторам удалось получить графеновые квантовые точки с размерами 1 – 4 нм. Также в работе [59] представлена графеноподобная структура получаемая в ПАН (рисунок 5).

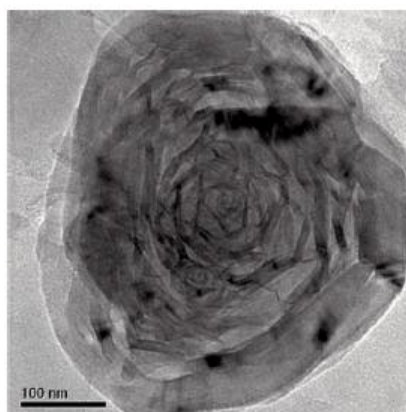


Рисунок 5 – Графеноподобная структура

Применение графеновых структур может быть совершенно различно, на данный момент чаще применяют их в составе композитов, например композит ПАН и графен. ПАН и графен дополняют друг друга улучшая свойства получаемого материала, тем более, как показано выше графеновые структуры естественное продолжение преобразования ПАН тепловой обработкой. Такие композиты применяются например, в качестве мембран [60, 61] или в качестве материалов для электромагнитного экранирования [62]. Также возможно графен найдет своё применение в солнечной энергетике, так как имеет способность поглощать излучение в диапазоне от 320 до 800 нм [63]. Таким образом получение графена из полиакрилонитрила является также актуальной задачей, как и исследование свойств композитов на основе ПАН и графена.

Фуллерен имеет разные виды, одна из наиболее изученных его структур – это C_{60} , структура, которая представляет собой полиэдр, который состоит из пятиугольных и шестиугольных граней, в вершинах которых расположены атомы углерода, которые образуют одинарные и сопряженные связи с другими атомами (рисунок 6) [64].

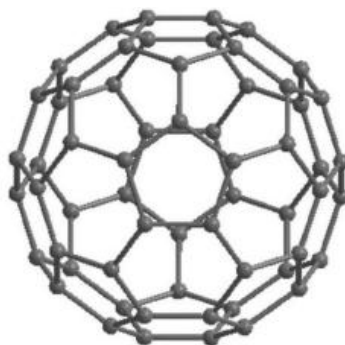


Рисунок 6 – Структура молекулы фуллерена

Свойства фуллерена довольно подробно описаны в работе [65,66], единственное, что можно отметить это ширина запрещенной зоны равная 1,5 эВ, очень малую теплопроводность $0,4 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, электропроводность сравнима с графитом в направлении перпендикулярном слоям графена. Особенностью фуллеренов является повышенная реакционная способность, образование комплексов с переходными металлами.

Методы получения фуллеренов такие же, как и для углеродных нанотрубок: электродуговой разряд, лазерная абляция [67]. При использовании первого метода получается сажа с частицами фуллерена, которую диспергируют в бензоле и затем отделяют осадок сажи и раствор, в котором растворен фуллерен и выпаривают. В результате получается порошок фуллерена. Также существует метод при котором прекурсор $C_{60}H_{30}$ с помощью пиролиза при 477°C преобразуют в молекулы C_{60} , здесь стоит отметить что при температурах выше 500°C фуллерен активно взаимодействует с кислородом, в результате чего может полностью разрушиться. Также фуллереноподобные структуры могут быть получены при тепловой обработке полимера, при которой образуются сферолитные структуры (рисунок 7) [59,68], которые выгорают внутри и образуется структура фуллерена.

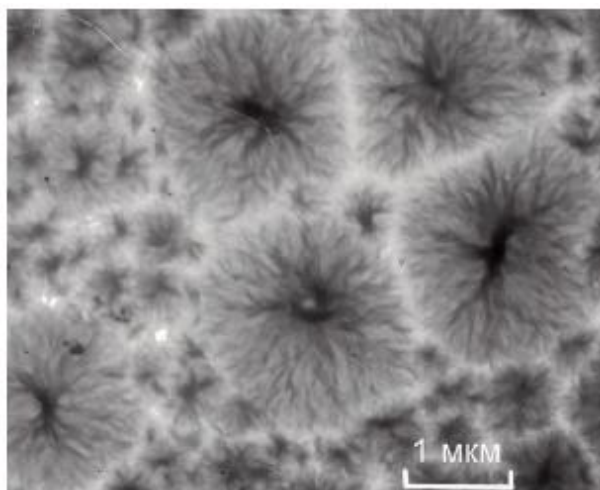


Рисунок 7 – Сферолитная структура в ПАН

Применение фуллеренов очень разнообразно в области биохимии, также благодаря способности внедрения атомов металлов в решетку, позволяет использовать его в магнитно-резонансной томографии. Композит - полимер и фуллерен, может использоваться в качестве мембран для улавливания углекислого газа [69]. Также стоит отметить оптические свойства фуллеренов, которые отмечены в работах [70, 71].

Представленные формы углерода являются очень актуальными на данный момент, создание композитов на их основе позволяет изменять свойства материалов под нужды разных направлений производства. И производство таких материалов может стать стратегически важным как для электроники, так и для других областей, представленные в этом разделе материалы показывают возможность получения углеродных структур из ПАН и СПАН, и разнообразные свойства композитов с такими структурами. Для выделения таких структур из полимера необходимо более подробно исследовать стадии тепловой обработки полимера, результатом которой является графитоподобная фаза, которая может включать в себя все эти структуры.

1.3 Синтез углеродного наноматериала из полимера

Сополимер акрилонитрила (СПАН) может быть предшественником наноструктурированного углеродного материала (НУМ). СПАН представлен несколькими видами: волокна, порошок. Из волокон обычно получают углеродные волокна, которые затем можно использовать в разных изделиях, или создают композиты на их основе. Так или иначе для синтеза наноструктурированного углеродного материала из СПАН, необходимо провести две стадии нагрева. Первая стадия – окислительная стабилизация, тепловая обработка ниже 300 °C способствует образованию системы полисопряженных связей (СПС). Режимы тепловой обработки на этом этапе могут влиять на термостойкость [72] и другие свойства при

последующей карбонизации. Следующая стадия – карбонизация, при T до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, в инертной атмосфере, при этом образуется графитоподобная структура, которая образует кристаллиты. Данный этап пиролиза СПАН существенно повышает долю углерода в структуре, и в зависимости от режимов предыдущей стадии могут образовываться дефекты в структуре.

1.3.1 Сополимер акрилонитрила его основные свойства

Сополимер акрилонитрила, как и многие полимеры в своем составе имеет длинные цепочки групп атомов, которые соединены химическими связями. Это синтетический полимер, имеющий основу $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-]_n[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOCH}_3)-]_m$. Структура $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-]_n$ является звеном полиакрилонитрила (ПАН), который получают полимеризацией акрилонитрила. Акрилонитрил является основой при получении ПАН и СПАН, а непосредственно СПАН получают добавлением разных сомономеров – например, метилакрилата. Основу данного линейного полимера составляет углерод. После полимеризации образуется порошок, который затем можно использовать для переработки вместе с сомономерами в специальном растворителе и затем вытягивании так называемого полиакрилонитрильного волокна [73-74]. На рисунке 8 представлены структуры полиакрилонитрила и его предшественника акрилонитрила.

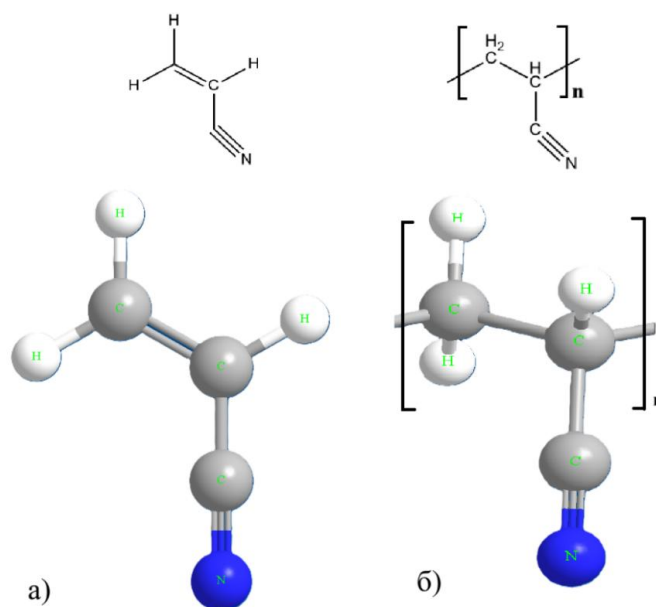


Рисунок 8 – Структуры: а) акрилонитрил; б) полиакрилонитрил

Для получения волокон СПАН из порошка необходимо его растворить специальным растворителем, как правило используют диметилформамид, но есть также и другие виды: диметилсульфоксид, диметилацетамид, азотная кислота и раствор хлористого цинка.

Полученный раствор продавливают через отверстия фильеры, и осаждают в жидкости, которая состоит из растворителя и осадителя. Лучшим осадителем в этом случае считается вода. Затем волокна промывают и сушат, что повышает долю полимера до 50 %. Получаемые таким образом волокна обладают свойствами, представлены в таблице 3 [75-77].

Таблица 3 - Основные свойства волокон

Свойства	Величины
Температура стеклования	100 ± 20 °C
Температура разложения	190 ± 20 °C
Температура плавления	315 ± 15 °C
Аморфная плотность при 25 °C	$1,15 \pm 0,05$ г/см ³
Предел прочности	24 – 65 сН/текс
Влагосодержание при 20 °C	0,5 – 2 %

Как представлено ранее, ПАН получают путем полимеризации акрилонитрила, полимеризация представляет собой реакцию, в результате которой соединяются несколько молекул (мономеров), а элементный состав остаются прежним, при этом не происходит выделения продуктов реакции. Получаемый полимер может иметь большую молекулярную массу, как правило диапазон большинства получаемых волокон имеют молекулярный вес от 30000 до 100000 г/моль. Также могут встречаться молекулы, имеющие вес 1000 г/моль. Для дальнейших изменений свойств и структуры полимера, используют процессы деструкции и циклизации. В первом случае разрывают химические связи в основной молекуле. Строение полимера, а именно наличие групп и связей, которые подвержены воздействию приводящему к деструкции является показателем стойкости полимера, например к окислению. Окислительная деструкция это всего лишь один из видов деструкции полимеров. Во втором случае происходит образование цикла из атомов углерода, это так называемая внутримолекулярная циклизация, процесс, который улучшает свойства структуры полиакрилонитрила, особенности данных процессов будут рассмотрены в следующих разделах. Термические процессы необходимы для изменения свойств полимера, именно они приведут к получению углеродного материала [78-79].

Структура СПАН и ПАН является аморфной, но также в ней могут присутствовать полукристаллические формы [74]. А наличие таких форм структуры может оказывать воздействие на различные свойства полимера: механические, термические, электрические и другие. Кристаллические структуры делают материал более хрупким, и он теряет гибкость, проследить изменение различных полиморфов во время тепловой обработки довольно затруднительно. Поэтому делают предположения по конечным свойствам после обработки.

Микроструктура кристаллических форм также может быть различна, и на то какая она станет после тепловой обработки оказывают влияние различные внешние факторы, например влажность.

Согласно [80-81] структура полимеров состоит из плоских кристаллов в виде лент, между которыми находится аморфный слой, а скрепление происходит цепочкой которая пересекает границу раздела между слоями, например молекула, которая проходит сквозь аморфный слой и соединяет ламель с одной и с другой стороны, от этого слоя. Такое закрепление молекулы уменьшает свободу ее движения при модификации полимера, и сворачивание цепи может не происходить. Такие связующие молекулы могут быть расположены совершенно хаотично и зависеть от процессов кристаллизации, при разрушении кристаллита может остаться свободный конец связующей молекулы, который образует связь с другой такой же молекулой. Такие изменения, как и обратные данному довольно частые в полимерах, и это оказывает влияние на свойства получаемой структуры. Данные цепочки, которые пересекают границу раздела, образуют ковалентную связь аморфного слоя с кристаллическим. Данная связь является прочной и влияет, например на стойкость полимера к разрыву. Кристаллиты могли бы образовывать водородные связи между собой или скрепляться ван-дер-ваальсовым взаимодействием, если бы не эта связь, но тогда это приведет к хрупкости получаемого материала, как в обычном монокристалле.

Разделение аморфными слоями позволяет кристаллическим ламелям образовывать структуры высокого уровня. Например, они могут образовывать сферолиты – радиально расположенные ленточные пластинки образующие полукристаллические структуры. Аморфный материал равномерно распределяется между ламелями, что также способствует уменьшению количества дефектов структуры, заполняя несоответствия между ламелями, которые имеют разную форму и ориентацию. Наличие разных микроструктур и их связь между собой в полукристаллических полимерах, делает деформацию таких материалов сложной, и представляет собой процесс, имеющий несколько ступеней [74, 81-82].

Полимер может существовать в полукристаллическом состоянии и иметь кристалличность 10–80 %. Конкретное значение будет зависеть от ориентации молекулярной цепочки, размеров кристаллитов. А отношение кристаллической части к аморфной влияет на свойства: растяжимость, твердость, температуру изменения структуры [81]. У материала ПАН нет паровой фазы, он успевает разложиться до достижения температуры, при которой образуется пар. Процессам разложения способствуют процессы деструкции, также происходят процессы циклизации, молекулы структурируются под действием температуры, и если к волокнам прикладывать вытягивающую нагрузку, то молекулы начнут ориентироваться вдоль волокон. Выпрямление молекул будет увеличивать кристалличность полимера, в зависимости от

температуры будет изменять размер кристаллитов, и происходить взаимная ориентация молекул, так называемая псевдокристалличность. Воздействие вытяжки на ориентацию молекул полимера было оценено в работах [82-83], как выяснили авторы, нитрил показывает перпендикулярный дихроизм, нитрильная группа ориентируется по направлению перпендикулярном вытяжке и величина разности поглощения по ИК-спектрам также изменяется в зависимости от приложенной силы при модификации полимера температурой [83-84].

1.3.2 Особенности стадии стабилизации полимера

Описывая стадию стабилизации на основе материала полиакрилонитрила, можно сказать, что стадия стабилизации является подготовительной стадией для высокотемпературной обработки при получении углеродного волокна. На данном этапе формируется циклическая структура, которая будет устойчива при обработке более высокими температурами на стадии карбонизации, что позволит получить прочное волокно [85]. Термическая обработка полимера является основным способом получения углеродных волокон, более 90 % таких волокон получают именно этим способом. Один из видов структуры ПАН до и после обработки представлен на рисунке 9.

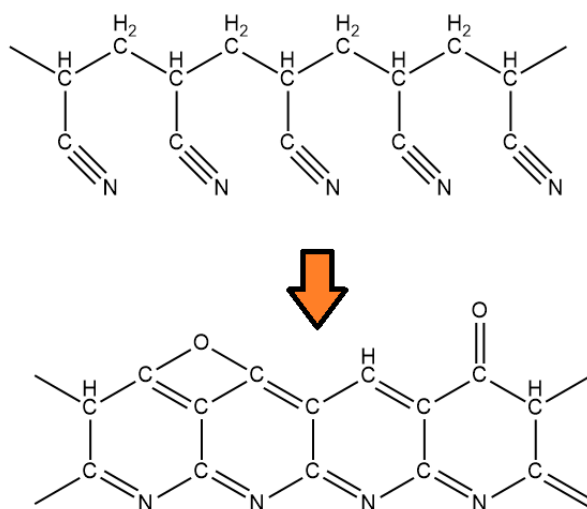


Рисунок 9 – Схематическая модель преобразований в полиакрилонитриле

В основе окислительной стабилизации лежат процессы: циклизация, окисление, дегидрирование и можно выделить еще один – сшивание. Такие реакции формируют будущий углеродный каркас материала, они одновременно дополняют друг друга и конкурируют между собой [85]. Схематически можно разделить некоторые реакции (рисунок 10) но в действительности эти процессы сильно зависят друг от друга.

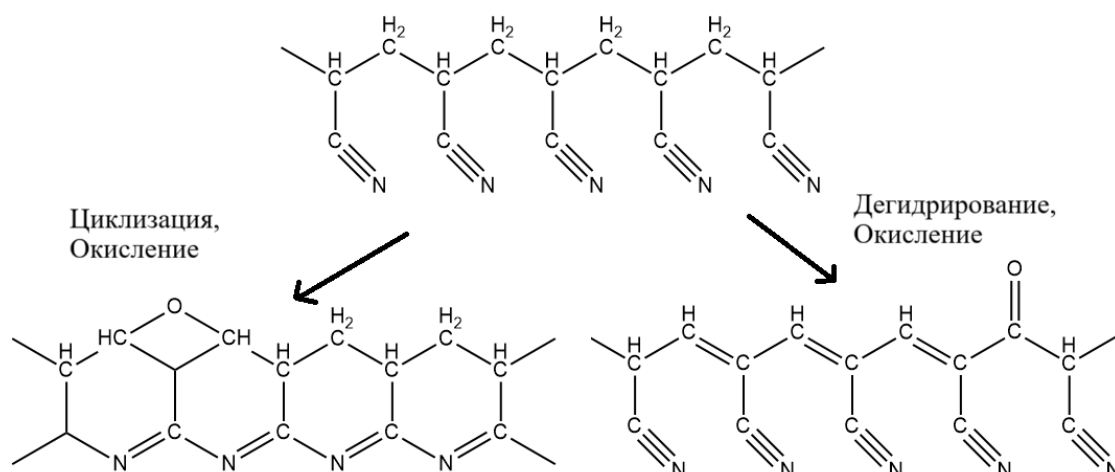


Рисунок 10 – Раздельная схематическая модель превращений в полиакрилонитриле

Изменение химической структуры тепловой обработкой приводит к термической стабильности полимера. Это становится возможным за счет образования СПС и межмолекулярных сшивок [85-86]. Образование групп $C=N$, $C=C$ является результатом преобразования CH_2 и $C\equiv N$ за счет процессов дегидрирования и циклизации. Цвет полимера, изначально являвшимся белым, становится желтым, потом коричневым и при полной стабилизации чернеет. Образование циклической структуры влияет на цвет.

Существует несколько факторов с помощью которых можно влиять на свойства синтезированного НУМ на этапе стабилизации, к основному фактору относят температуру. Температура более $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ способствует трансформации структуры, перемещению молекулярных цепочек [87]. К другим факторам относят время нагрева, атмосферу в которой происходит нагрев полимера, контролируя эти факторы возможно получить, например углеродное волокно повышенной прочности. Если повысить температуру не проходя этап окислительной стабилизации, волокно может просто сгореть. А низкие температуры не позволят должным образом проходить реакциям модификации и полимер будет не устойчив при последующем отжиге на этапе карбонизации.

Рассматривая процессы циклизации и дегидрирования более подробно, стоит отметить, что процесс дегидрирования может являться следствием реакции окисления полимера. По определению дегидрирование применительно к модификации ПАН – это процесс, когда происходит отщепление водорода от третичного и вторичного атома углерода и между этими атомами углерода образуется сопряженная связь. Согласно [88-89] не подвергнутый тепловой обработке ПАН и полимер после циклизации возможно подвергнуть дегидрированию (рисунок 11).

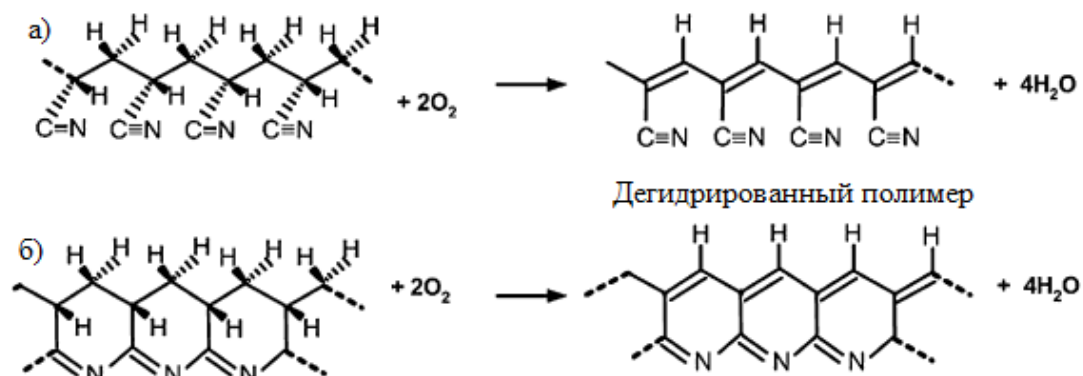


Рисунок 11 – Реакции дегидрирования: а) ПАН; б) ПАН после циклизации

Реакция дегидрирования при нагреве в атмосфере воздуха следует через этапы: окисление и отвод воды. Поэтому предположительно в инертной атмосфере такие реакции проходят более трудно. Таким образом атом углерода освободившись от атома водорода может образовать сопряженную связь с другим атомом углерода, тем самым повысив стабильность получаемой структуры.

Образование сопряжения в результате дегидрирования не обеспечит необходимой прочности и стабильности структуры. В любом случае необходим процесс циклизации. В этом процессе участвуют соседние нитрильные группы молекулы полимера. Реакция является экзотермической и описывается уравнением первого порядка. Тройная связь $\text{C}\equiv\text{N}$ модифицируется в двойную $\text{C}=\text{N}$ и образуется кольцо основу которого составляют пять атомов углерода и один атом азота. Согласно [89], используя режим обработки, при котором полимер проходит стабилизацию при температуре 210°C , можно получить модифицированную структуру со степенью циклизации 96 %. Конечно, здесь стоит учитывать и другие факторы, потому как, например, циклизация может проходить и в инертной атмосфере. И хоть кислород напрямую не участвует в реакции, он может быть инициатором посредством запуска реакции дегидрирования и тем самым понижая необходимую для циклизации температуру. Создание вакуума для обработки полимера очень затратно, потому что требует использования дополнительного оборудования – насосов, герметичного реактора. И вопрос необходимости такой среды для данного этапа на сегодняшний день исследуется. В промышленности обычно используется обычная среда воздуха, в котором достаточно кислорода, поэтому её называют “окислительная”.

В структуре полимера так или иначе присутствует связанный кислород, поэтому даже в инертной атмосфере он будет оказывать влияние на процессы стабилизации, процессы, связанные с кислородом, называют окислительными. Также после окислительной стабилизации кислород, который образовал связи с основной цепочкой атомов, может обеспечить большую

стабильность для процесса карбонизации [85-87]. Кислород, как говорилось ранее может быть инициатором точки активной циклизации, а вид структуры, образующейся при этом, может быть различной (рисунок 12) [90].

Поиск оптимальных условий тепловой обработки проводился в исследовании [91] и авторы пришли к выводу, что температуры 240 °С достаточно для окислительной стабилизации ПАН. Поиск оптимальных условий при более низких чем 300 °С температурах обработки позволяет оптимизировать затраты на нагрев, получая при этом более стабильную структуру.

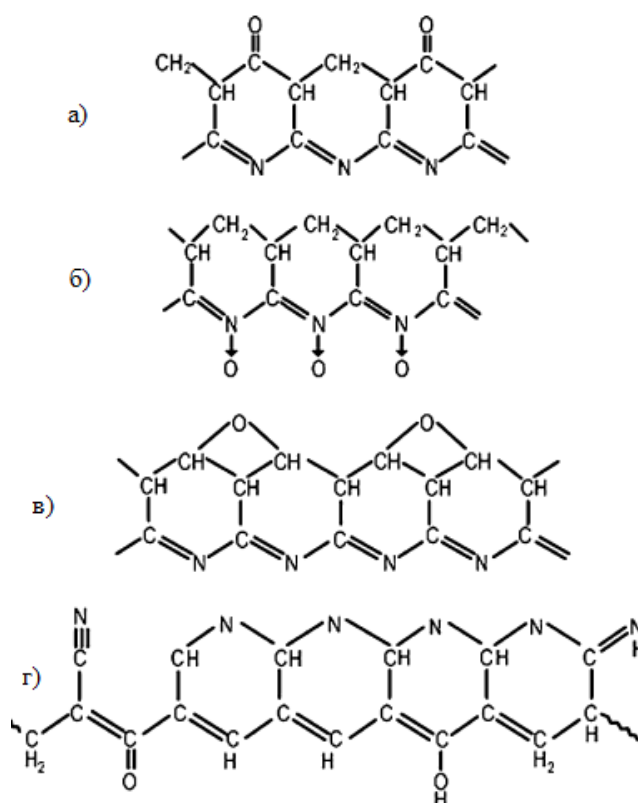


Рисунок 12 – Структура стабилизированного ПАН: а) эфирные связи; б) карбонильные группы; в) связь О с двумя С; г) гидроксил группы

Еще одним процессом превращения, как говорилось ранее можно считать процесс сшивки. Это такой процесс, при котором молекулы ПАН образуют связи между собой непосредственно или с участием дополнительных атомов, не входящих в основную цепь молекулы, например рисунок 13. В [92] показывалось, что сополимер ПАН может образовывать такие связи за счёт итаконовой кислоты.

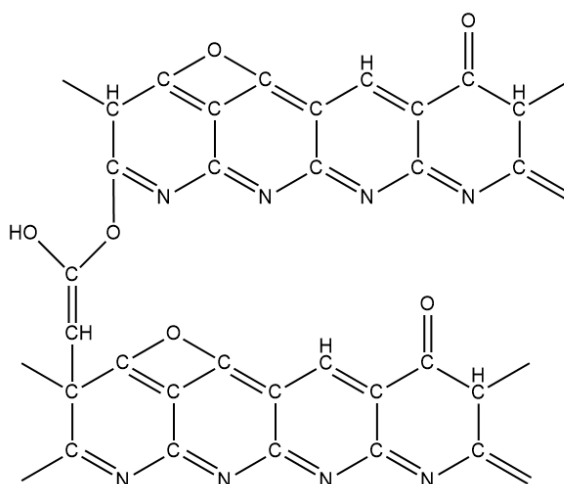


Рисунок 13 – Сшивка молекул ПАН

Окислительная стабилизация позволяет проходить процессам сшивки не только в пределах одного волокна или частицы порошка, но и между волокнами и частицами (рисунок 14) [93].

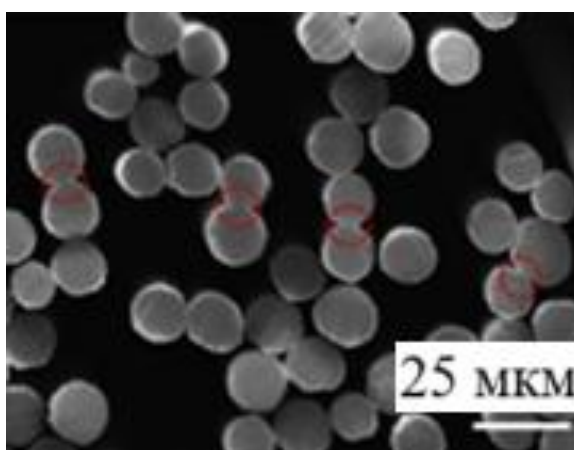


Рисунок 14 – Сшивание волокон

Таким образом основными процессами при окислительной термостабилизации полимера являются четыре рассмотренных выше, а наибольший вклад в модификацию вносит процесс циклизации. Изменяя температуру на данном этапе возможно влиять на процессы превращения, структуру и свойства получаемого после карбонизации материала. При этом модификации на этом этапе без карбонизации может быть достаточно для получения композитов с новыми свойствами [94].

1.3.3 Особенности стадии карбонизации полимера

Стадия карбонизации, это следующий за стадией стабилизации этап тепловой обработки СПАН, на данном этапе повышается доля углерода в структуре за счет уменьшения количества атомов других элементов. Стабилизированный СПАН подвергается обработке при температурах до 1000 °С, в некоторых случаях увеличивают температуру до 1600 °С, в инертной атмосфере, при этом из структуры уходят различные летучие соединения. Выход углерода в среднем составляет 50 масс. %, а модифицированный полимер содержит более 98 масс. % углерода и оставшиеся 2 масс. % делят между собой азот и водород в пользу первого [95]. Схематическая модель превращений представлена на рисунке 15.

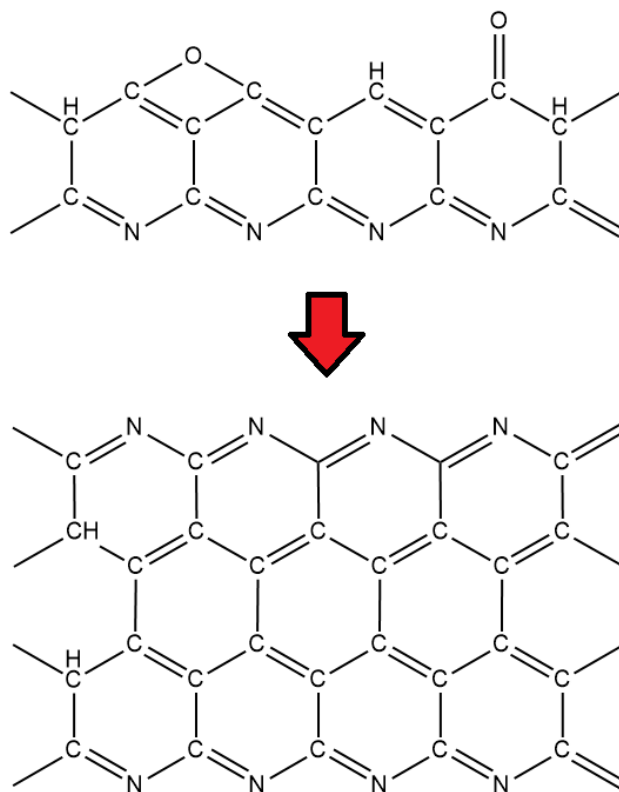


Рисунок 15 – Схематическая модель структуры при карбонизации

При равномерном увеличении температуры выше 300 °С продолжают реакции дегидрирования и сшивки циклических цепей, происходит объединение целых цепочек и при этом образуются графитоподобные структуры, в которых могут оставаться атомы азота. При этом выделяются разнообразные продукты реакции, в том числе: CO, CO₂, O₂, HCN, H₂O, H₂, NH₃ и даже высокомолекулярные соединения. При небольших скоростях нагрева процессы идут постепенно и не вносят много дефектов в структуру. Увеличение скорости нагрева, а также не

правильный режим стабилизации на предыдущем этапе обработки может приводить к отрыву участков не циклизованного участка цепи и тем самым вносить дефект в получаемую структуру. Напротив, небольшая скорость позволяет при более низких температурах удалять из структуры азот, а не целые участки цепи, что делает модификацию структуры более качественной. Дегидрирование как правило может проходить до 600 °С, после чего образуются слои простого графита [87-88, 95].

Сшивки образующиеся на начальном этапе карбонизации в последующем становятся укрепляющими мостиками между графитовыми слоями, расположенными вдоль волокна, тем самым увеличивая предельную прочность волокон. А это одно из основных необходимых свойств углеродных волокон, применяемых в различных областях производства: автомобилестроения, электроники и тд. Теоретическая прочность на разрыв, согласно [96], может достигать 100 ГПа, в промышленных волокнах этот показатель более чем в 10 раз меньше. Причиной этому могут быть дефекты заложенные на этапе стабилизации или возникшие в процессе карбонизации из-за неправильно выбранной скорости нагрева или объема полимера, также влияние может оказывать расположение графитоподобных слоев в волокне. Для решения этой проблемы на производстве применяют двухэтапную карбонизацию, разделяя повышение температуры на два этапа. И на каждом этапе происходит выдержка в течение определенного времени. Это позволяет уменьшить количество дефектов в структуре связанных с отрывом цепочек молекул.

Одним из показателей изменения структуры полимера при термической обработке может быть плотность материала. Средняя плотность волокон, согласно [97], равняется $1,19 \pm 0,03$ г/см³. После прохождения стадии стабилизации плотность волокон увеличивается до 1,36 г/см³, при этом время обработки слабо влияет на плотность, согласно [97] при изменении времени от 32 до 96 минут плотность изменится от 1,356 до 1,360 г/см³. Последующая карбонизация увеличивает объемную плотность до 1,615 г/см³ [98], за счет перестройки структуры и реакции конденсации. Изменяется элементный состав и увеличение температуры уменьшает содержание азота, кислорода и водорода в системе, увеличивается упорядоченность слоев, аморфный углерод модифицируется в графитовый [99]. Также согласно [99], увеличение температуры карбонизации может уменьшить плотность волокон за счет пиролиза остаточного азота. Реакции пиролиза могут проходить при температурах более 1000 °С. А выдержка при температуре увеличит порядок слоев. Воздействие температуры на нитрильные группы является особенным, так как многие полимеры ведут себя по-другому при тепловой обработке. Их модификация может ограничиться лишь отделением поверхностных заместителей, что приведет к повышению термической стойкости. В СПАН воздействие температуры может полностью изменить структуру и преобразовать ее в наноструктурированный углеродный материал.

Также стоит отметить еще один этап, который не будет здесь рассматриваться более подробно так как не используется в данной работе, это завершающий этап – графитизация. Проводится при температурах до 3000 °С, в этом процессе происходит модификация кристаллитов в направлении оси волокна, при этом прочность на разрыв уменьшается, и увеличивается хрупкость. Как правило для получения углеродных волокон и различных композитов на основе СПАН достаточно первых двух стадий обработки. Главным фактором, изменяющимся при переходе от одного этапа к другому, является температура, но также существует и другие, которые могут оказать значительное влияние на свойства СПАН, такие факторы и будут рассмотрены в следующих разделах.

1.4 Влияние разных факторов на стабилизацию сополимера акрилонитрила

Изменение параметров сополимера акрилонитрила (СПАН) при воздействии определенных параметров различно. Как правило используют два фактора: нагрев и атмосфера, в которой нагревается СПАН. Но нагрев тоже может быть разный: кондуктивный или с помощью инфракрасного излучения. Инфракрасное излучение активно поглощается водой, находящейся в полимере и, если тепловая обработка происходит на воздухе, то есть свободный доступ кислорода. Эти два параметра, а также образование сопряженной связи могут оказать влияние на процесс превращения в полимере и промежуточным продуктом реакции может стать пероксид водорода, который будет оказывать влияние на эти процессы, поэтому также будет рассмотрено влияние пероксида водорода на полимер. Так как влияние температуры на модификацию СПАН рассматривается практически во всех предыдущих разделах, будет рассмотрено влияние одновременно двух факторов температуры и кислорода.

1.4.1 Влияние кислорода на стабилизацию полимера

При изготовлении волокна СПАН кислород образует связи со всей структурой, он есть и в центральной части волокна, и на его поверхности, это так называемый связанный кислород. Также хранение волокна или порошка на воздухе способствует осаждению его на поверхности. Как говорилось ранее в разделе про стадию окисления кислород играет важную роль, именно его количество и доступ к структуре волокна может регулировать процессы превращения, как при обычной, так и при обработке инфракрасным излучением. При обработке инфракрасным излучением разница в температурах сердцевины и поверхности меньше, чем при обычной обработке, ввиду большой проникающей способности излучения по сравнению с обычной

теплопередачей. Но разница в количестве кислорода в сердцевине и на поверхности остается, что влияет на однородность полимера по глубине.

Согласно [100-101], поступление кислорода в центр ограничивается диффузией через верхний слой полимера. А наличие кислорода способствует образованию связей С-С, через процесс дегидрирования. Увеличение температуры обработки до 180 °С повышает количество функциональных групп, связанных с кислородом, то есть происходит абсорбция кислорода. В результате происходит изменение поверхности волокна. Как показали работы [87, 102], разница в количестве кислорода в поверхностном слое и ядре начинает появляться при увеличении температуры тепловой обработки более 200 °С. Экзотермическая реакция также сопровождается выделением тепла и соответственно в сердцевине волокна реакции идут быстрее так как повышается температура, но кислород который был там заложен при изготовлении волокна активно расходуется и его доступ ограничивается диффузией, все это замедляет окисление ядра [102-103]. В результате появляется градиент модифицированной структуры по толщине волокна. Схематически можно разделить структуру волокна на несколько модифицированных участков (рисунок 16).

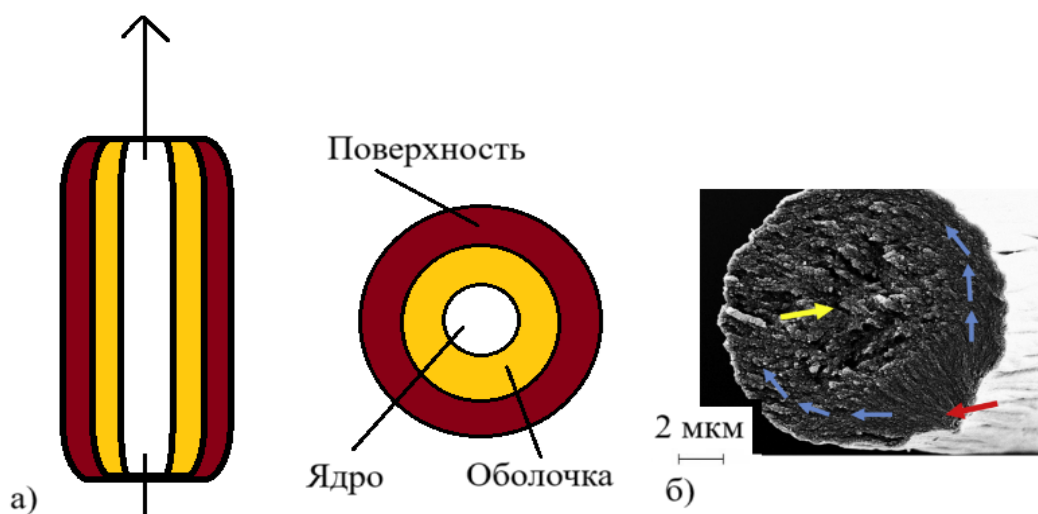


Рисунок 16 – Структура модификации волокна: а) схематическая б) сечение волокна [104]

На рисунке 16(б) желтой стрелкой показано ядро, красной – место, где началось преобразование, и синие стрелки распространение преобразования в глубь – оболочка. На поверхности процессы сшивки и другие преобразования происходят быстрее, что способствует образованию более компактной структуры, происходит усадка волокна, а из-за того, что в ядре эти преобразования происходят по-другому, могут возникнуть механическое напряжение на поверхности, в результате чего образуется дефект – трещина, которая будет распространяться в глубь по мере последующего преобразования структуры. Также уплотнение верхней части

структуры волокна подтверждают исследования [105-106], такая радиальная гетероструктура ограничивает механические свойства получаемого материала. Также в данных исследованиях указано, что изменения, образующие радиальную неоднородность, могут прослеживаться и в процессе карбонизации. Как правило такие процессы проводят в инертной атмосфере, но за время стабилизации образуется много функциональных групп с кислородом, что влияет на дальнейшие преобразования поверхности. Согласно [105-106] прочность на растяжение связана с размерами кристаллитов, а рост кристаллитов происходит при уплотнении структуры.

В волокно может быть включено много атомов кислорода в процессе стабилизации, что увеличит энергию активации прохождения реакции циклизации, при которой образуется графитоподобная структура [101]. Поэтому сильно окисленные углеродные структуры могут не подвергаться дальнейшему структурному преобразованию, в результате повышенного барьера энергии активации. Тогда как кислород, поступающий на начальных этапах обработки способствует преобразованию циклизованной части. При этом в ядре может проходить реакция, которая не требует кислорода – удаление HCN. Разницу в структурах можно схематически представить (рисунок 17) [107].

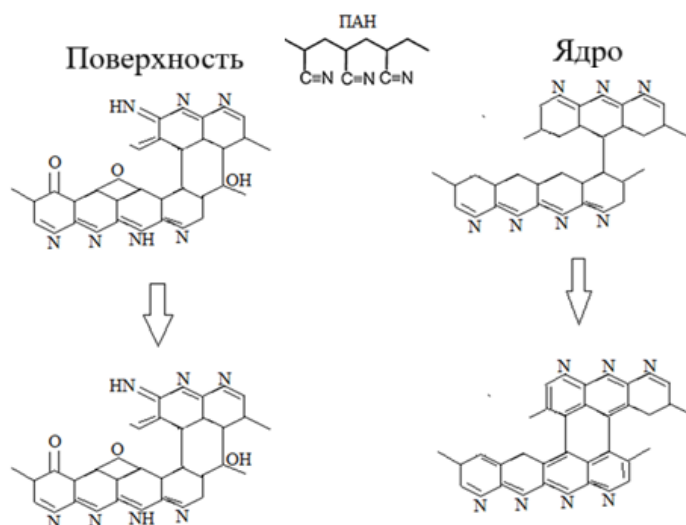


Рисунок 17 – Схематическая модель преобразований в ядре и в поверхности

Конечно, можно исключить кислород при тепловой обработке, путем помещения образца в вакуум или в атмосферу инертного газа, например азота. Проведение процесса в таких условиях позволит получить более однородные волокна [101]. Но отсутствие активных процессов окисления будет приводить к тому, что полиароматическая структура будет развиваться медленно. Реакции, связанные с кислородом, способствуют процессам межмолекулярного сшивания, которые в свою очередь повышают совершенство получаемой структуры, увеличивая её прочность и компактность [93,100,107]. Без данной реакции волокна получаются хрупкими, что

уменьшает прочность структуры в целом. Таким образом стабилизация полимера в атмосфере воздуха в котором есть кислород, позволит увеличить скорость прохождения основных реакций, но при этом внесет радиальную неоднородность в волокна при определенных температурах обработки. Поэтому важно правильно сочетать два эти фактора при стабилизации и как показали исследования, представленные выше, при карбонизации.

1.4.2 Влияние перекиси водорода на процессы стабилизации

Для выделения такого фактора как перекись водорода, были проанализированы работы, в которых непосредственно использовался пероксид водорода, так как зафиксировать промежуточное состояние, в котором образуется перекись при обработке полимера довольно сложно.

В исследовательской работе [108], авторы использовали перекись водорода для окислительной обработки углеродных волокон. Данные волокна помещались в автоклав с водным раствором перекиси водорода различной концентрации. Затем автоклав нагревали до заданной температуры и выдерживали в течение определенного времени. Образцы были проанализированы с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Согласно [108] основным эффектом окислительной обработки является увеличение содержания кислорода на поверхности обработанных волокон. А деконволюция пика C, показала, что процентное соотношение площадей пиков, которые представляют C sp^2 и C sp^3 основной структуры, уменьшается с увеличением объема H_2O_2 , используемого для окислительной обработки. Это указывает на разрушение углеродных структур под воздействием процесса окисления. Далее, процент площади пика, который представляет атомы углерода аморфной структуры на поверхности волокна, уменьшается, а затем постепенно увеличивается, при увеличении количества пероксида, это указывает на прохождение реакции окислителя с аморфным углеродом.

Процентное соотношение площадей пиков, которые представляют гидроксильные или эфирные группы и карбоксильные группы, увеличивается с увеличением количества H_2O_2 . В [108] утверждается, что кислородные функциональные группы на поверхности волокон были увеличены и основными внедренными группами были карбоксилы, даже при очень небольших концентрациях окислителя. И это явление указывает на то, что при таких условиях реакции окисления не могут останавливаться на этапе, в котором образуется много гидроксидов.

Описанное выше влияние перекиси водорода на структуру волокна должно отразиться на внешнем виде поверхности и в данной работе это подтвердилось с помощью сканирующей электронной микроскопии. Поверхность не окислённых волокон относительно гладкая, а после

обработки становится шероховатой. При этом с увеличением количества перекиси шероховатость возрастает.

Анализируя данное исследование, можно сделать вывод, что воздействие перекиси увеличивает количество кислорода на поверхности волокон. В свою очередь, кислород активно участвует в процессах окисления полимера и является одним из ключевых факторов для изменения структуры волокна, ускоряя процессы превращения, как утверждалось в работе [100]. Адсорбированный кислород способствует образованию структуры с углеродом в sp^2 гибридизации, и способствует сшивке молекул. Увеличение концентрации перекиси увеличивает процессы окисления, связанные с углеродом, тем самым активно изменяется поверхность, увеличивается шероховатость.

Также в исследовании [109], авторы утверждают, что модификация перекисью водорода может сократить время стабилизации окисления волокон. В данной работе также показано влияние двух видов нагрева: микроволнового и обычного. Эксперимент проводили с использованием сополимера ПАН в котором содержится 1,5% итаконовой кислоты, которая, согласно работе [98], тоже ускоряет реакции модификации. В отличие от работы [108] волокна замачивали в перексиде водорода на некоторое время, а затем высушивали перед стадией стабилизации, которая осуществлялась зонами с разной температурой не более 300 °C. Как известно изменение цвета связано с изменением молекулярной структуры полимера. В [109] волокна, модифицированные перекисью водорода, имели более темный цвет, что демонстрирует более высокую степень окислительной стабилизации. Модифицированные волокна имеют коричневый цвет в первой температурной зоне, который эквивалентен не модифицированным волокнам во второй температурной зоне. Данный факт указывает на то, что пероксид водорода обладает эффектом снижения температуры окислительной стабилизации волокна. Также, согласно [109], волокна после модификации пероксидом водорода и термостабилизации, имели плотность выше, чем не у обработанных. А пики поглощения, по данным инфракрасной спектроскопии, при 2940 (ν_{C-H} в CH_2), 2244 ($\nu_{C\equiv N}$ в CN), 1730 ($\nu_{C=O}$ в $COOH$), 1455 (δ_{C-H} в CH_2), 1070 (ν_{C-C}) и 802 cm^{-1} (δ_{C-H} в $C=C-H$) уменьшились, тогда как пик при 1580 ($\delta_{C=N}$) и 1360 (δ_{C-H} в CH) увеличился. Для стабилизированных волокон в при 260 °C, пик при 1580 cm^{-1} стал большим, но интенсивности пиков при 2940, 2244 и 1455 cm^{-1} уменьшилась вследствие циклизации и дегидрогенизации волокон во время окислительной стабилизации. Также пик при 1710 cm^{-1} представляет собой свободный кетон в водородном нафтиридиновом кольце, а пик при 1660 cm^{-1} соответствует сопряженному кетону в акридоновом кольце, образующемуся в результате окисления. Основные пики поглощения расположены в одной зоне, а высота пика поглощения при микроволновом нагревании ниже, чем высота пика, связанного с обычным нагреванием. Основной пик исчез при 240 °C после микроволнового нагрева, согласно [109], это указывает на

высокую степень стабилизации окисления волокна в этой температурной зоне. Кроме того, пики стабилизированных волокон после модификации перекисью водорода ниже, чем у необработанных стабилизированных волокон, что подтверждает, что перекись водорода способствовала окислительной стабилизации. Исследование поверхности волокон также показало различие при воздействии перекиси водорода. После окислительной стабилизации продольные канавки уменьшаются и волокна становятся более гладкими. Как показали результаты [109] поверхность волокон, обработанных пероксидом водорода лучше чем у обычных волокон. При окислительной стабилизации происходит циклизация и дегидрогенизация с образованием сшитой структуры, в результате чего волокна становятся более компактными, а канавки выравниваются. Одна из особенностей процесса окислительной стабилизации заключается в том, что атомы кислорода входят в волокна, а атомы водорода отщепляются.

Согласно [109-110] образуется структура “ядро-оболочка” и обусловлена она тем, что скорость диффузии кислорода ниже, чем скорость реакции циклизации, а состав и структура неравномерно распределены вдоль радиального направления волокна и увеличение количества кислорода способствует окислительной стабилизации волокон. При микроволновом нагреве обратный эффект образец нагревается изнутри наружу, это показывает, что способ нагрева и кислород тесно связаны между собой.

Также результаты [109] показывают, что волокна СПАН обладают хорошей смачиваемостью пероксидом водорода, что благоприятно для модификации волокон при термической обработке. Они имеют более гладкую поверхность и меньшее количество дефектов. Пероксид водорода способствует образованию кислорода на полимере, что ускоряет окисление и стабилизацию СПАН, что отразилось на увеличении графитовой структуры [109]. Сравнивая работу [109] и [108], стоит отметить, что замачивание в перекиси, а затем термостабилизация позволяют получить более однородную поверхностную структуру, чем обработка непосредственно в разбавленной с водой перекиси водорода.

Влияние перекиси в зависимости от времени замачивания в перексиде водорода исследовалось в работе [111]. Небольшое различие по времени от 10 до 30 минут в перекиси и стабилизация при температуре до 280 °С, оказалось достаточным, чтобы появились различия в свойствах волокон.

Результаты [111] показали, что с увеличением времени уменьшается нитрильная группа и связи CN_2 . Авторы [111] отмечают, что оба пика колебаний этих групп по данным инфракрасной спектроскопии довольно малы после модификации в течение 30 минут, показывая, что модификация пероксидом водорода в течение достаточного времени может вызвать реакции циклизации и дегидрогенизации в волокне. Между тем, с увеличением времени модификации полосы изгибных колебаний C-H уменьшались, объясняется дегидрогенизацией. При этом

происходит рост лестничной структуры в результате циклизации и дегидрогенизации в волокне. В процессе окисления при наличии пероксида водорода происходит образование $C=O$. При циклизации количество $C=O$ уменьшается, но так как присутствует пероксид водорода, происходит образование данных связей и их количество может увеличиваться. При этом в [111] подтвердили увеличение кислорода в полимере вплоть до нескольких процентов. Разница по содержанию кислорода в ядре и поверхности также присутствует.

Также согласно [111] усадка волокна различна для модифицированных перекисью образцов. С увеличением времени модификации в перексиде водорода увеличивалась как усадка, так и диаметр, что говорит о том, что во время термостабилизации в обработанных волокнах циклизация и окисление происходи быстрее, что приводит к усадке.

Наличие пероксида водорода при модифицировании волокна способствует уменьшению энергии активации для циклизации и дегидрирования, также может уменьшаться температура начала превращений в полимере при тепловой обработке. При исследовании методом ДСК в [111] было выявлено, что модифицированные волокна выделяют меньшее количество тепла при экзотермической реакции в полимере, что может подтверждать более высокую степень циклизации и окисления. Морфология обработанных образцов также различается [111].

Модифицированные волокна показывают преимущества воздействия перекиси для модификации. Как показано в работе [111], поверхность стабилизированных волокон после 30 минут в перекиси была намного более гладкой, чем у немодифицированных.

Таким образом, перекись водорода может уменьшить количество дефектов, образующихся в процессе стабилизации. Как утверждается в [111], модификация полимера при наличии перекиси водорода, облегчает стабилизацию волокон, то есть, процессы циклизации, окисления ускоряются при наличии перекиси и проходят при более низких температурах. Исследования поверхности волокон при воздействии перекиси показывают образование кислородных функциональных групп, основными среди которых являются карбоксилы [108]. А до образования карбоксилов цианогруппа в полимере подвергается воздействию атомарным кислородом, который образуется в результате расщепления перекиси водорода, образуя гексагональные структуры [112]. Таким образом пероксид водорода является важным фактором, влияющим на скорость и ход процессов превращения в СПАН при предварительной тепловой обработке.

Методы неравновесной термодинамики, к которым относят процессы самоорганизации, используются при синтезе новых материалов на основе СПАН. Многие полимеры относятся к аморфным веществам, у таких веществ повышенная внутренняя энергия и энтропия. Такое неустойчивое равновесие системы позволяет образовываться самопроизвольному порядку в структуре. И чтобы подтолкнуть систему к такому состоянию, нужно внешнее воздействие какого-то фактора, имеющего определенную величину. Поиск таких факторов и их контроль

критических воздействий, является необходимым для синтеза новых углеродных материалов из полимеров.

1.5 Физико-химические свойства сополимера акрилонитрила

Органические полупроводниковые материалы уже активно используются в производстве электронных устройств. Как правило к таким структурам, имеющим свойства полупроводников, относят соединения, которые основаны на молекулах, содержащих атомы углерода с sp^2 типом гибридизации. При этом три электронные орбитали углерода находятся в одной плоскости, образуются так называемые σ -связи. Также одна орбиталь расположена перпендикулярно данной плоскости, образуются так называемая π -связь. Электроны находящиеся на π – орбиталях имеют более слабую локализацию, поэтому могут формировать проводимость в органических материалах [113]. Источником π -электронов в СПАН являются сопряженные связи, образующиеся при тепловой обработке, в том числе в результате процессов циклизации.

Электропроводность СПАН может характеризоваться не только электронами. В зависимости от параметров нагрева изменяется содержание атомов азота и водорода в структуре, это тоже влияет на проводимость материала и проявление протонной проводимости. В [51] показана возможность образования структуры с протонной проводимостью. Под названием “протонная проводимость” обозначают явление, при котором происходит перенос заряда протонами – катионами водорода, под действием электрического поля [114]. Выделяют два основных механизма передвижения протона водорода [115, 116]. Первый обусловлен прыжковым движением протона над гексагоном между соседним углеродом – его называют “прыжковый”. И второй обусловлен миграцией между атомами углерода соединенных связью. Более распространенным считается первый вариант, так как второй требует больше энергии.

Протонная проводимость может происходить не только в углеродных системах [116], но и в других, например на основе бора [117], обе работы, представляют исследования про свойства нанотрубок, таких работ на сегодняшний день становится все больше, это обусловлено тем, что данный вид проводимости не уступает электронной проводимости по величине, а нанотрубки будь они углеродными или нет могут обладать высокими адсорбционными свойствами некоторых атомов, например, того же водорода [116]. Также использование композитов на основе полимеров может увеличить ионную проводимость в несколько раз [118]. Поэтому углеродные материалы на основе СПАН будут актуальны в будущем.

Глава 2. Материалы и методы исследования

2.1 Описание материалов и обозначения образцов

Для работы использовался сополимер на основе акрилонитрила, далее СПАН, состоящий из следующих компонентов: акрилонитрил ($C = 93$ масс.%), метилакрилат ($C=5,7$ мас.%) и 2-акриламид-2-метилпропансульфонат натрия ($C=1,3$ мас.%). Данный полимер имеет молекулярную массу (MM) = 80000 а.е.м., и получен в ОАО «Полимер» (г. Новополоцк, Витебская обл.). Внешний вид СПАН представлен на рисунке 18.



Рисунок 18 – Порошок СПАН

Тепловая обработка осуществлялась в муфельной печи СНОЛ-1,6.2,5.1/9-ИУ, в атмосфере воздуха, образцы СПАН, обработанные данным способом обозначаются как СПАН150, СПАН180, СПАН200, СПАН220, СПАН250, для температур 150, 180, 200, 220, 250 °С соответственно. Тепловая обработка с использованием инфракрасной лампы ИКЗ КЭЛЗ мощностью 250 Вт, диапазоном излучения от 500 до 2500 нм и пиком интенсивности излучения при $\lambda=1,1$ мкм, в течение 1 часа осуществлялась также в атмосфере воздуха, образцы СПАН, обработанные этим способом, будут обозначаться СПАН150ИК, СПАН180ИК, СПАН200ИК, СПАН220ИК, СПАН250ИК для температур 150, 180, 200, 220, 250 °С соответственно. Для получения пленок СПАН его растворяли в диметилформамиде (ДМФА) ОСЧ ТУ 20.14.43–336-44493179-2025, структура молекулы ДМФА представлена на рисунке 19. Растворение происходило при 60 °С в течение 1 часа в атмосфере воздуха. Далее полученный раствор наносили на подложку из кварца и высушивали при 60 °С в течение 1 часа в атмосфере воздуха. Затем полученные пленки подвергались стадии стабилизации при разных температурах: 80, 100, 120, 150, 180, 200, 220, 250, 280 °С в течение 1 часа и исследовались с помощью методов УФ-видимой спектроскопии и ИК спектроскопии.

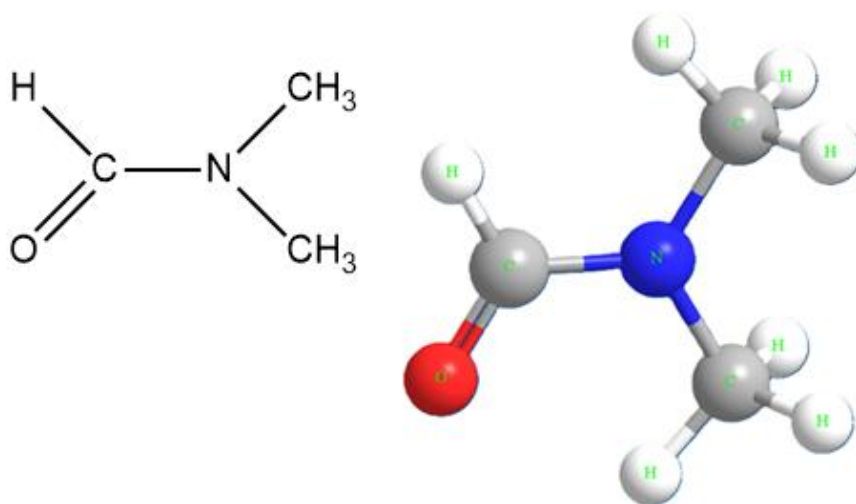


Рисунок 19 – Структура и модель молекулы ДМФА

Пленка СПАН, прошедшая стадию стабилизации представлена на рисунке 20, подложка из кварца на которую нанесен СПАН имеет размеры 25 на 25 мм.

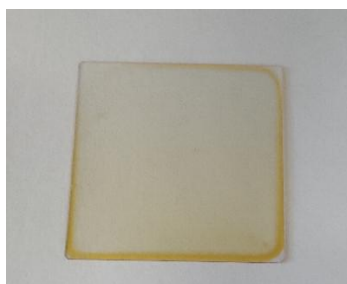


Рисунок 20 – Пленка СПАН на подложке из кварца

Процессы стабилизации изменили цвет пленки с прозрачного на желтоватый, вариант фото с исходной пленкой нанесенного СПАН здесь не представлен, так как при малых толщинах пленки полимер СПАН является прозрачным и пленку, нанесенную на прозрачный кварц практически невозможно увидеть.

2.2 Метод ультрафиолетовой и видимой спектроскопии “Evolution 300 UV-VIS”

Метод ультрафиолетовой (УФ) спектроскопии позволяет определить строение вещества по анализу спектра поглощения и испускания. При исследовании также используется видимый диапазон. Энергетическое воздействие источника излучения на вещество способствует переходу электронов на другой энергетический уровень. Основой метода является закон Бугера-Ламберта-Бера [119], который показывает зависимость интенсивности светового потока, прошедшего через

вещество от интенсивности падающего на него потока. В итоге получается спектр поглощения вещества в ультрафиолетовом и видимом диапазоне длин волн. В работе использовался УФ спектрофотометр “Evolution 300”, представлен на рисунке 21, принципиальная схема на рисунке 22.

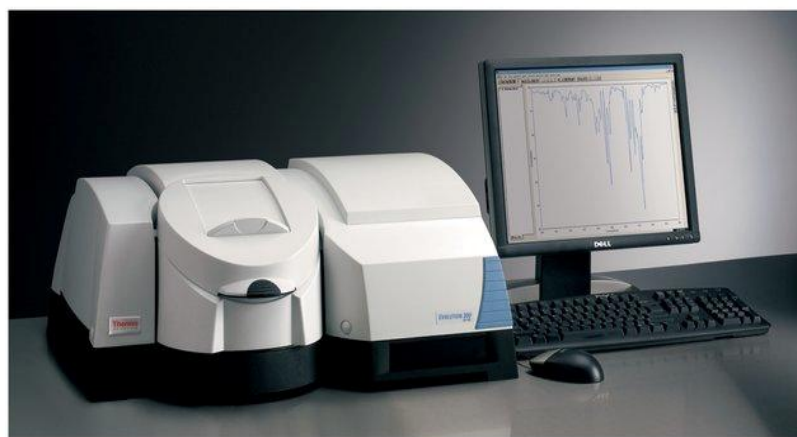


Рисунок 21 – УФ спектрофотометр “Evolution 300 UV-VIS”

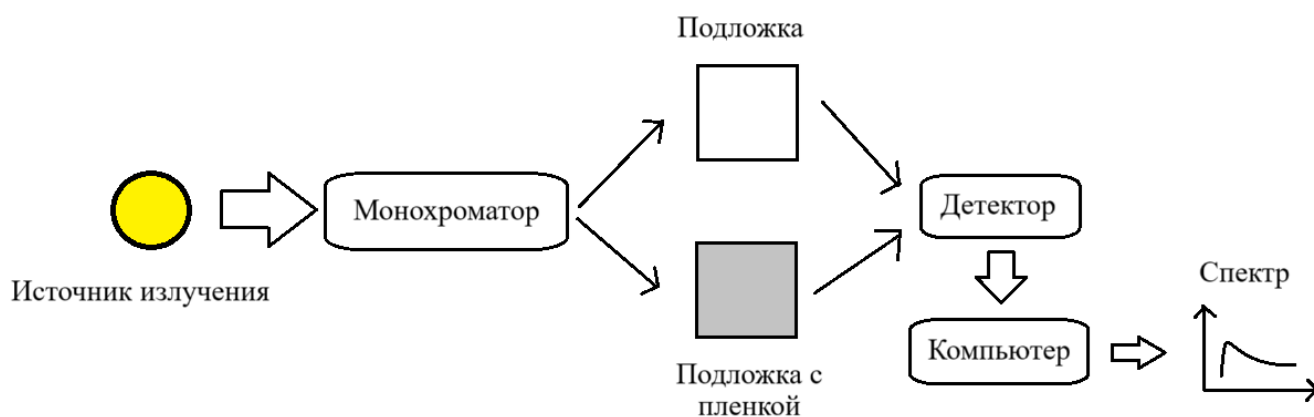


Рисунок 22 – Принципиальная схема УФ спектрофотометра

В работе использовался режим “Пропускание”, в диапазоне от 190 до 800 нм, при скорости сканирования 120 нм/мин., дискретное сканирование 1 нм. В результате получается спектр зависимости оптической плотности (D) в отн.ед. от длины волны излучения. Основной пик поглощения для ПАН находится в области 201 ± 5 нм и отвечает за π - π^* поглощение нитрильных групп ПАН.

2.3 Метод инфракрасной спектроскопии “IFS 66v”

Метод инфракрасной (ИК) спектроскопии позволяет получать колебательные спектры молекул в инфракрасном диапазоне. В СПАН достаточно много центров поглощения которые могут преобразовывать поглощаемое ИК излучение в колебания молекул. Анализ поглощения позволяет определить природу химических связей исследуемого образца [120]. В работе использовалась установка ИК спектроскопии “IFS 66v” (рисунок 23), схема работы представлена на рисунке 24.



Рисунок 23 – ИК-Фурье спектрометр “IFS 66v”



Рисунок 24 – Схема работы ИК спектрометра

Принцип работы ИК-спектрометра заключается в том, что генерируемое инфракрасное излучение проходит через интерферометр и попадает на образец, затем его часть поглощается, а оставшаяся попадает на детектор. Получается интерферограмма, которая представляет интенсивность излучения как функцию зеркала интерферометра, затем с помощью Фурье преобразования получается зависимость, в нашем случае, поглощения от волнового числа или оптическая плотность от волнового числа [120-121]. В полученном инфракрасном спектре

присутствуют полосы поглощения с разной интенсивностью и длиной волны, которые определяются химическим составом образца и взаимодействием атомов между собой. Пример получаемого спектра СПАН приведен на рисунке 25. Стандартный интервал для исследований в ИК спектроскопии является $4000 - 500 \text{ см}^{-1}$, что соответствует $2,5 - 20 \text{ мкм}$.

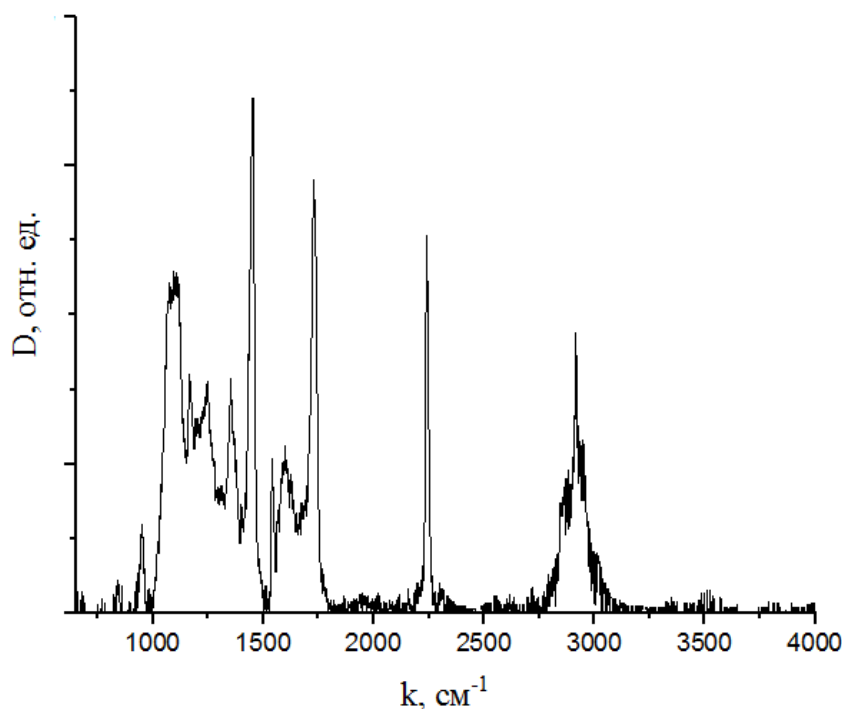


Рисунок 25 – ИК спектр СПАН

В ИК диапазоне происходят переходы между вращательными и колебательными уровнями энергий молекулы. Частоты излучения, которые совпадут с частотой атомов в образце и частотой вращения молекул, будут активно поглощаться, что вызовет растяжение или изгибание связей. Ослабление фиксируется и отражается на получаемом спектре. Проводя измерения D , можно провести количественный анализ и исследовать кинетику реакций. В работе использовалась представленная выше установка с кристаллом ZnSe , который имеет область прозрачности от 20000 до 50 см^{-1} [121], используемый диапазон составил $650 - 6000 \text{ см}^{-1}$, в таком диапазоне не происходит вклада краевых эффектов в поглощении самого кристалла.

Полярные связи имеют более высокую интенсивность поглощения, так как происходит изменение дипольного момента связи. Основные колебания, которые происходят в СПАН можно разделить на три диапазона:

- $600 - 1500 \text{ см}^{-1}$ – относят к деформационным и валентным колебаниям связей: C-C , C-H , C-O и N-H ;
- $1500 - 2500 \text{ см}^{-1}$ – относят к валентным колебаниям: C=C , $\text{C}\equiv\text{N}$, C=N , C=O ;

- $2500 - 4000 \text{ см}^{-1}$ – относят к колебаниям: C-H, N-H, O-H.

Рассматривая более подробно спектр, СПАН можно выделить несколько основных полос поглощения [100]. Первый самый важный на 2245 см^{-1} характеризует валентные колебания нитрильной группы. Далее, полосы поглощения $\nu(\text{C-H})=2940 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{C-H})=2870 \text{ см}^{-1}$ и $\delta(\text{C-H})=1451 \text{ см}^{-1}$ относятся соответственно к валентным симметричным, асимметричным колебаниям и деформационным колебаниям $-\text{CH}-$ в CH_2 . Реакции циклизации способствуют образованию связей C=N , C=C , что на спектре отражается $\nu(\text{C=N/C=C})=1590 - 1600 \text{ см}^{-1}$. Реакции окисления способствуют образованию связей C=O , что отражается на спектре $\nu(\text{C=O})=1730 \text{ см}^{-1}$, также данная полоса относится к колебаниям связи метилакрилата. Также полосы на 3400 и 1630 см^{-1} относят к O-H группам, что характеризует гидролиз полимера.

Инфракрасная спектроскопия позволяет проследить изменения в СПАН после тепловой обработки.

2.4 Термогравиметрический метод “Discovery”

Термогравиметрический анализ (ТГА) возможно использовать для исследования термостойкости материала и процессов, происходящих при нагреве. Суть метода заключается в регистрации увеличения или уменьшения массы исследуемого материала при нагревании. В процессе нагрева материал должен выделять вещества, чтобы прибор зафиксировал изменение массы. Изменению массы способствуют десорбция и адсорбция газов, процессы окисления, дегидратации и тд. Самым важным в приборе являются весы, также присутствуют нагревательные элементы, тигли, измеритель температуры и регулятор, регистратор значений массы. Вид установки и схема представлена на рисунке 26.

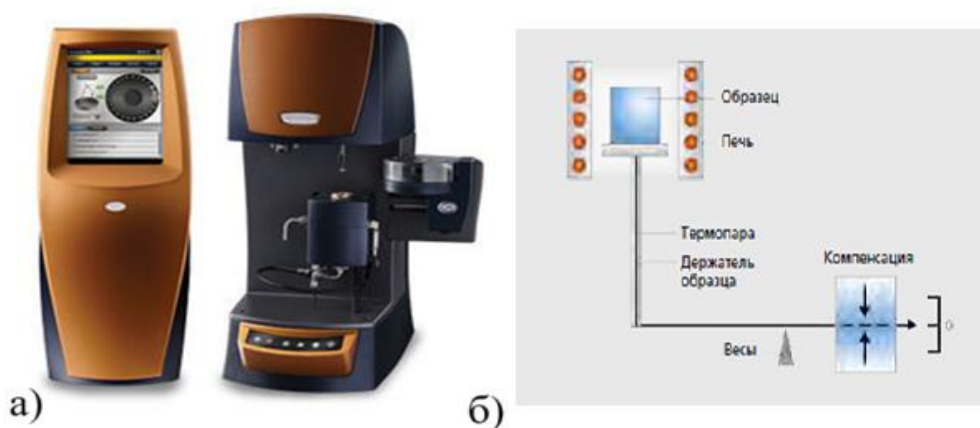


Рисунок 26 – Установка ТГА “Discovery”: а) внешний вид; б) принципиальная схема

Для исследования образцов был использован следующий режим: скорость нагрева – 10 °C/мин, температура до 350 °C и масса образцов 2÷4 мг, также продувание атмосферы происходило азотом при скорости 50 мл/мин. В результате регистрации изменения массы получается кривая, пример, представлен на рисунке 27.

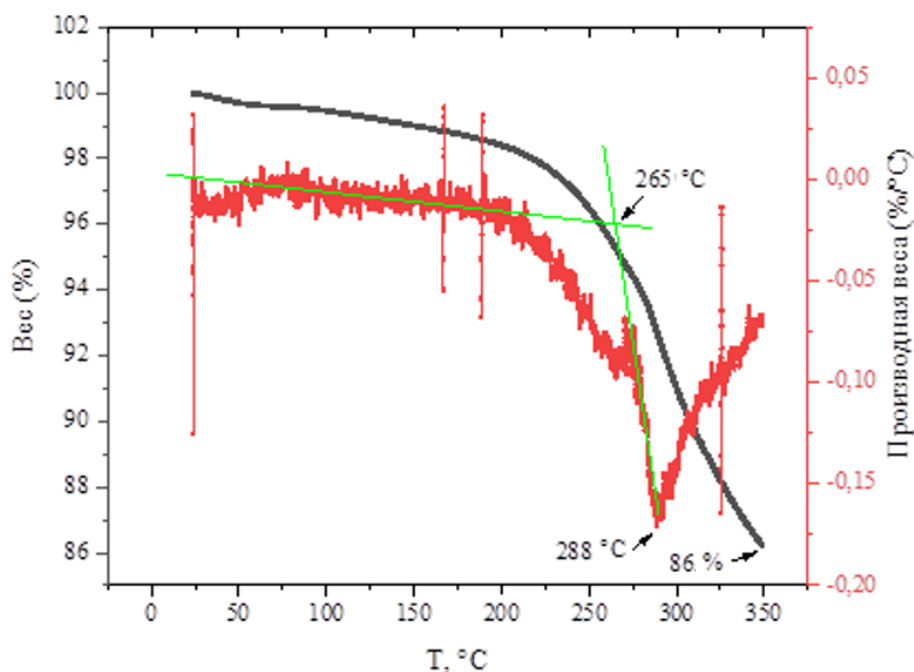


Рисунок 27 – Результат ТГА для СПАН

Метод ТГА позволяет проводить качественный и количественный анализ. При качественном анализе определяется какой процесс происходил при нагреве эндотермический или экзотермический по направлению скачка на термограмме. Для многих полимеров это сделать проблематично и ведь могут конкурировать сразу два процесса. Поэтому чаще используют количественный анализ.

По результатам ТГА, можно определять температуру начала реакций ($T_{Н, ТГА}$), температуру при которой достигается пик реакции ($T_{П, ТГА}$), также вычислять изменение массы в процентах [120]. Например, по приведенному выше результату ТГА, можно сказать, что температура начала составила 265 °C, а температура максимума скорости реакции 288 °C. Изменение массы, полученное вычислением разницы между начальной массой в 100 % и массой в конце реакции равной 86 %, составляет 14 %. Также используя уравнение Аррениуса возможно провести определение энергии активации и коэффициент скорости прохождения реакции.

Для нахождения энергии активации (E_a) вначале необходимо получить зависимость степени превращения от температуры нагрева, по формуле [122-123]:

$$\alpha = \frac{\Delta m_i}{\Delta m_{max}}, \quad (1)$$

где Δm_i – текущее значение изменение массы;

Δm_{max} – максимальное значение изменение массы.

Линейный подъем температуры позволяет проанализировать кривые ТГА используя уравнение гетерогенной кинетики первого порядка и вычислить E_a и постоянную скорости (k_0), по уравнению [123-124]:

$$\ln \left[\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln \frac{k_0}{q} - \frac{E}{RT}, \quad (2)$$

где T – температура;

R – универсальная газовая постоянная.

Основные факторы измерения были одинаковы для измерений всех образцов. Это, например, атмосфера камеры, масса образцов. Также размер частиц СПАН был в среднем одинаковым и при отборе пробы также визуально оценивался, чтобы существенно не влиять на ход кривой.

2.5 Метод дифференциально сканирующей калориметрии “Q20”

Метод дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) активно используется при исследовании полимеров. Данный метод в совокупности с методом ТГА может дать полезную информацию по воздействию нагрева на полимер СПАН. Метод ДСК основан на регистрации разницы величины теплового потока образца и эталона, как функции от температуры при повышении температуры в инертной атмосфере [125].

Измерение проводится в динамическом режиме или в изотермическом режиме. В первом режиме устанавливается изменение температуры нагревателя. Принцип работы основан на нагреве двух одинаковых тиглей с одинаковой скоростью, один из тиглей заполнен образцом, пустой является эталоном. Ячейка, которая заполнена образцом меньше изменяет свою температуру, так как в ней находится полимер, который забирает тепло на себя, таким образом для поддержания скорости нагрева ячейки с образцом требуется больше энергии, это фиксируется компьютером и после обработки получается зависимость разности теплоты ячейки с образцом и без от температуры нагрева [126]. В полимере проходят не только эндотермические реакции, основной реакций проходящей в СПАН, наоборот, является экзотермическая реакция, при которой выделяется теплота, это реакция циклизации полимера, что соответствующим образом отражается на кривой.

В работе использовалась установка ДСК “Q20”, представлена на рисунке 28(а), и измерительные ячейки представлены на рисунке 28(б).



Рисунок 28 – Установка ДСК: а) внешний вид “Q20”; б) измерительные ячейки

Предел допускаемой абсолютной погрешности измерения температуры для данной установки составляет ± 1 °С.

Параметры, которые были использованы для исследования методом ДСК, были следующими: скорость нагрева 10 °С/мин, температура нагрева 350 °С и азотная атмосфера при скорости продувания азотом – 50 мл/мин.

Многие процессы, происходящие в СПАН при тепловой обработке так или иначе связаны с поглощением или выделением теплоты, а метод ДСК фиксирует данное изменение. Такими процессами могут быть: окисление, плавление, циклизация, изменения кристаллической структуры и т.д.

Термопары, регистрирующие изменение температуры ячейки с образцом и эталона расположены очень близко и навстречу друг другу, что позволяет уменьшить погрешность, связанную с подачей тепла до минимума и исследовать образцы с массой всего несколько миллиграммов [126-127]. Пример получаемой кривой приведен на рисунке 29. Согласно [126-127] возможно вычислять теплоту реакции ΔH и другие параметры: температуру пика реакции ($T_{п, дск}$), начальную температуру реакции ($T_{н, дск}$). Обычная методика эксперимента, требует моделировать базовую линию.

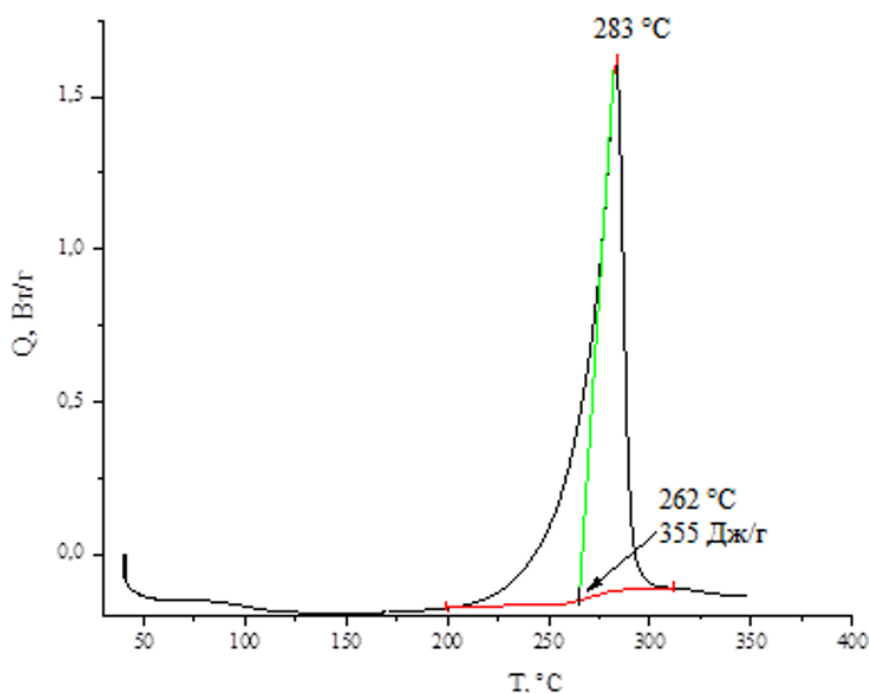


Рисунок 29 – Результат метода ДСК

На примере этой кривой можно видеть, что $T_{Н, ДСК}$ составляет 262 °C, для определения этой температуры нужно провести касательную как показано на рисунке 34, прямая зеленого цвета и базовую линию – кривая красного цвета, на их пересечении можно определить искомую температуру. Далее, $T_{П, ДСК}$ составляет 283 °C, а ΔH составляет 355 Дж/г, тепловой эффект рассчитывается из площади пика, ограниченного базовой линией [126-127]. Тепловой эффект в данном случае отражает процесс циклизации, при котором происходит выделение тепла, что хорошо характеризует процессы в ПАН.

2.6 Метод рентгенофазового анализа “Дифрей-401”

Рентгенофазовый анализ (РФА) позволяет определять фазы на основе дифракционной картины. Рассеяние волн на решетке при фиксированных углах падения и длинах волн - дифракция, а пики рассеивания наблюдаются при выполнении условия Вульфа – Брэгга [128,129]:

$$2d \cdot \sin 2\theta = n\lambda, \quad (3)$$

где d – интервал между ближайшими кристаллографическими плоскостями, м;

θ – угол, под которым отмечается дифракция, градусы;

n – порядок дифракции;

λ – длина волны монохроматических рентгеновских лучей, приходящих на кристалл.

Для получения результатов РФА использовалась установка “Дифрей-401”, представлена на рисунке 30 [129].



Рисунок 30 – Установка РФА “Дифрей-401”

В основном схема дифрактометра состоит из компонентов, представленных на рисунке 31 [129].

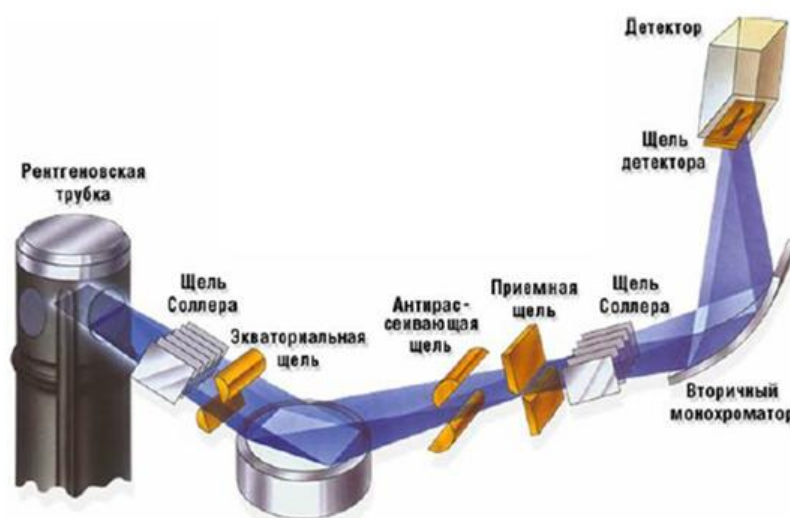


Рисунок 31 – Принципиальная схема дифрактометра

Также основным элементом установки РФА является гониометр, детектор и источник рентгеновского излучения. С помощью гониометра определяется угол брэгговского отражения и затем этот сигнал фиксируется, в результате получается непрерывный спектр, управление происходит, как и в предыдущих описанных методах через компьютер.

В данном исследовании использовались следующие параметры сканирования образцов: использовалось $\text{CrK}\alpha$ -излучение с фокусировкой по Брегу-Брентано в диапазоне $14 - 140^\circ$, скорость сканирования составила $4^\circ/\text{мин.}$, а шаг – $0,025^\circ$.

Данный метод также позволяет проводить количественный и качественный анализ. Межплоскостные расстояния d_{hkl} и интенсивность полученные из анализа рентгеновского спектра дают представление о кристаллической фазе, то есть проводится качественный анализ. Межплоскостные расстояния относятся к определенным кристаллическим решеткам, поэтому если в образце есть другие фазы, то у каждой будет дифракционная картина. А при количественном можно определить средние размеры кристаллитов в образцах и количество фаз [129].

Упорядоченные и неупорядоченные фазы присутствуют в СПАН. Тепловая обработка СПАН способствует уменьшению упорядоченной фазы. Для СПАН можно выделить два пика упорядоченной фазы (рисунок 32), для исследования был выбран более интенсивный пик с $d_1 = 0,520 \text{ нм.}$

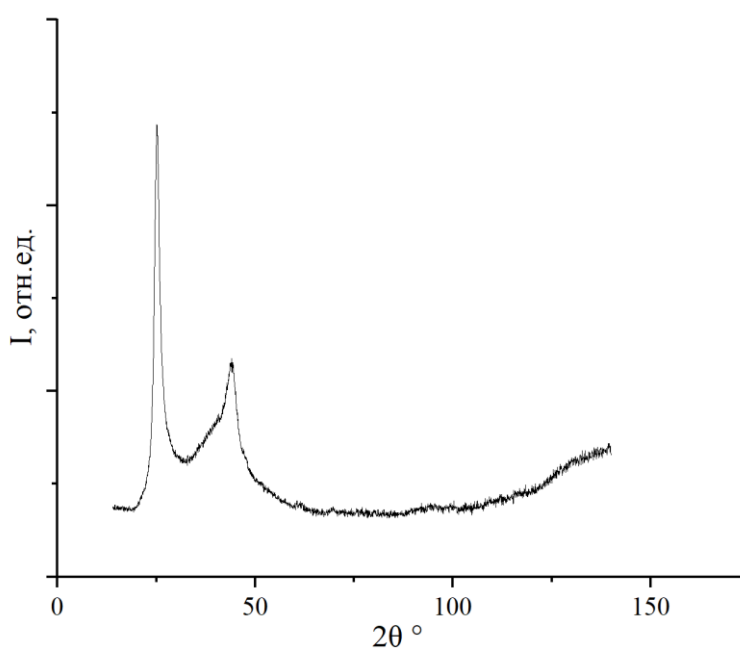


Рисунок 32 – Кривая РФА для СПАН

По данным РФА возможно провести расчеты средних размеров кристаллитов, используя уравнение Дебая-Шерера [130]:

$$L_c = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos(\theta)}, \quad (4)$$

где L_c – размер частиц, $\text{\AA}$;

k – константа, 0,89;

B – полуширина дифракционного угла, который соответствует максимуму;

λ – длина волны $\text{CrK}\alpha$ излучения, 2,2897 Å;

θ – дифракционный угол, °.

2.7 Метод определения удельного сопротивления “ВИК УС 07” и вычисление энергии ширины запрещенной зоны пленок

Для измерения удельного электрического сопротивления (ρ) использовался четырёхзондовый метод измерения ВИК УС 07, принцип которого описан в работе [131]. Основным принцип, который заложен в этот метод, это растекание тока в месте контакта зонда с полупроводником. Как и следует из названия в измерении участвуют четыре зонда, по крайним пропускается ток, а между двумя другими измеряется разность потенциалов. Измеренное значение напряжения и сила тока используются при расчетах ρ :

$$\rho = 2\pi \cdot s \cdot \frac{U}{I} \cdot k, \quad (5)$$

где U – измеренное между средними зондами напряжение, В;

I – сила тока, пропущенного через образец, А;

s – расстояние между зондами, см;

k – поправочный коэффициент, зависящий от геометрических размеров.

Прибор производит вычисление по приведенной выше формуле. Далее зная удельное электрическое сопротивление можно вычислить электропроводность (σ), используя формулу:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}, \quad (6)$$

В процессе тепловой обработки СПАН происходит изменение удельного сопротивления, в результате изменившейся структуры. И СПАН из диэлектрика превращается в полупроводник, а одной из главных характеристик полупроводника является энергия ширины запрещенной зоны. Для определения энергии ширины запрещенной зоны существует метод, в котором необходимо исследовать зависимость удельного сопротивления от температуры образца, температура фиксировалась с помощью цифрового термометра ТМ902С. Таким образом, совмещая четырёхзондовый метод и нагревание образца, получаем зависимость вида [132-133]:

$$\ln(\sigma) = f\left(\frac{1}{T}\right), \quad (7)$$

Исходя из построенного графика (7) рассчитывается тангенс угла наклона и вычисляется энергия ширины запрещенной зоны по формуле [132-134]:

$$E_g = 2k \cdot |\operatorname{tg}(\alpha)|, \quad (8)$$

где $\operatorname{tg}(\alpha)$ – тангенс угла наклона логарифмической кривой на графике;

k – постоянная Больцмана, Дж/К.

2.8 Способ инфракрасной обработки с помощью лампы ИКЗ КЭЛЗ 250

Тепловая обработка СПАН с помощью ИК осуществлялась в следующих условиях, представлено на рисунке 33.

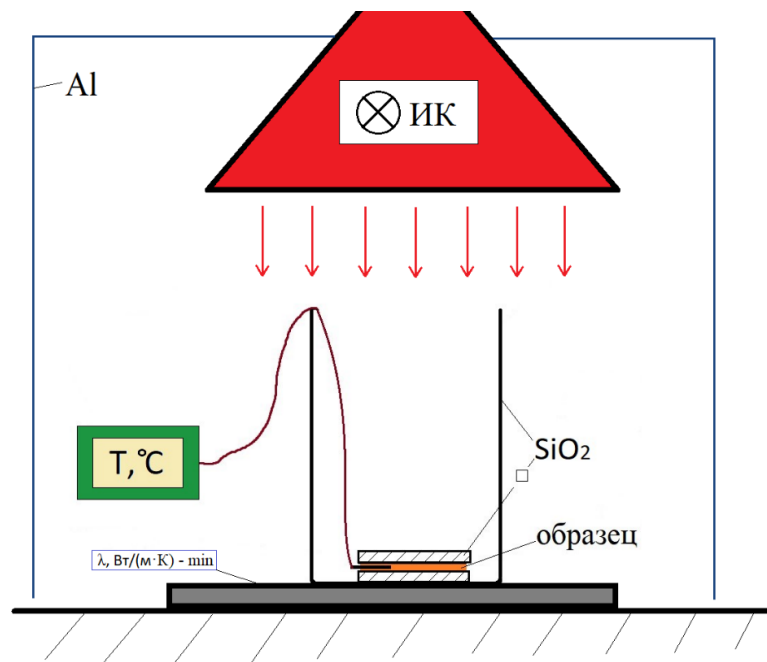


Рисунок 33 – Способ обработки СПАН с помощью ИК

Для подготовки к термообработке СПАН равномерно распределялся по тонкой (25x25x0,5 мм) пластине, затем сверху прижимался такой же пластиной и между этими пластинами непосредственно в контакт с обрабатываемым образцом помещалась термопара, с помощью которой регистрировалась температура образца. Данные пластины находились в стеклянном стакане для уменьшения градиента температуры окружающего образец воздуха и поверхности образца, таким образом удастся стабильно поддерживать нужную температуру

тепловой обработки. Как описывалось ранее для ИК обработки использовалась лампа с пиком интенсивности излучения на длине волны 1,1 мкм. Спектр излучения лампы представлен на рисунке 34. Таким образом удавалось поддерживать скорость нагрева 10 °С/мин, как и при кондуктивной тепловой обработке.

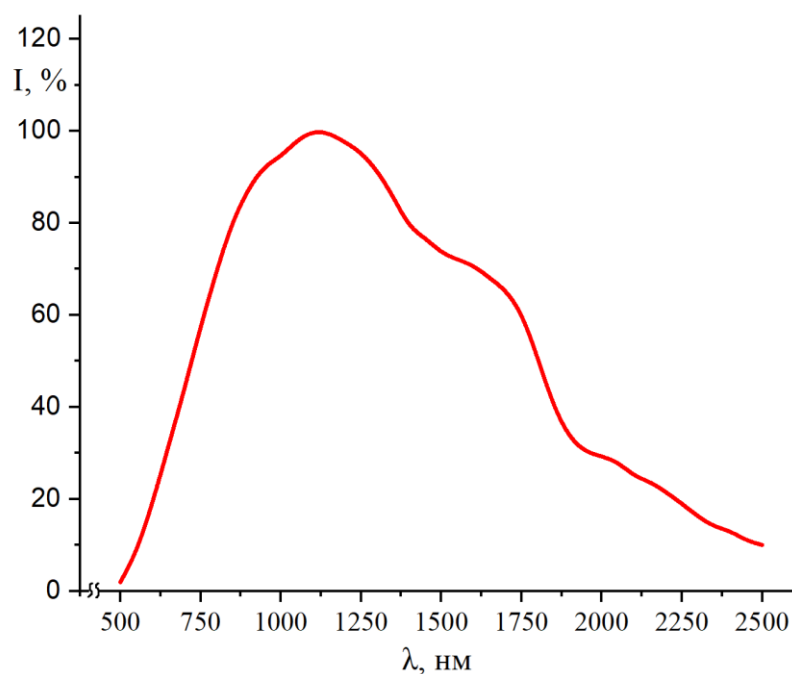


Рисунок 34 – Спектр излучения лампы ИКЗ КЭЛЗ

2.9 Установка для инфракрасного нагрева ULVAC “QHC-P610CP”

Карбонизация СПАН является второй стадией тепловой обработки после стадии окислительной стабилизации, и проводилась она на автоматизированной установке “QHC-P610CP” (ULVAC RIKO, Япония), схема реактора представлена на рисунке 35.

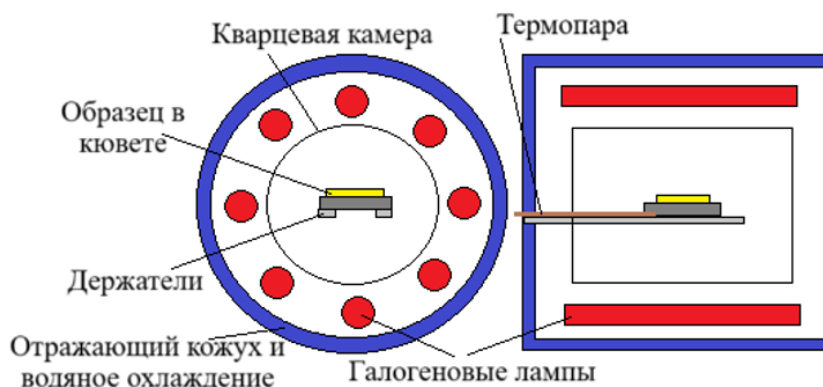


Рисунок 35 – Схема реактора установки “QHC-P610CP”

Установка соединена с компьютером, с помощью которого контролируется ИК – нагрев (точность измерения температуры $\pm 0,1$ °C). Нагрев проходил при $P < 10$ Па. Галогенные лампы имеют пик излучения в области 1 мкм. Данная установка позволяет задавать определенную скорость нагрева и максимальную температуру выдержки, которая контролируется хромель-алюмель термопарой. В основе технологии получения углеродного наноматериала лежит процесс самоорганизации молекулярной структуры СПАН. При воздействии ИК излучения вероятно увеличивается реакционная способность возбужденных молекул, за счет уменьшения энергии активации разрыва связей C-H и переносом протона к атому N. ИК обработка полимера может описываться квантово-механической теорией кинетики реакций [135].

2.10 Метод измерения влажности с помощью гигрометра “Xiaomi”

Измерения проводились в изолированной ёмкости под стеклянным лабораторным колпаком 200x300 мм. Измерения сопротивления (R) сенсора проводились мультиметром DT9208A, а влажность окружающей среды измерялась гигрометром Xiaomi Mijia Temperature and Humidity Monitor. Аналогично проводились измерения с помощью четырёхзондового метода измерения ВИК УС 07 для определения зависимости удельного сопротивления пленки от влажности окружающей среды.

В гигрометре измеряется относительная влажность, которая описывается формулой:

$$\varphi = \frac{p_{\text{п}}}{p_{\text{н.п.}}} \cdot 100\%, \quad (9)$$

где $p_{\text{п}}$ – парциальное давление водяного пара, в воздухе при данной температуре

$p_{\text{н.п.}}$ – давление насыщенного пара при той же температуре, что и $p_{\text{п}}$.

Таким образом представленные здесь методы исследования и получения позволяют всесторонне рассмотреть особенности синтеза углеродного нанокристаллического материала, для создания технологии изготовления полупроводникового материала из СПАН. Также в работе в качестве дополнения использовались результаты, полученные с помощью масс спектроскопии “Finnigan MAT 95 XL”, сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S800, а толщина УНМ измерялась на микроскопе МИИ-4.

Глава 3. Исследование свойств стабилизированного сополимера акрилонитрила

3.1 Оптические свойства для пленок сополимера акрилонитрила

Результаты для всех температур обработки представлены на одном рисунке 36, для сравнения. Проведенный анализ кривых, полученных с помощью УФ спектрометра, показал, что пленки обладают пиком в области 200 – 210 нм, который образуется за счёт $\pi \rightarrow \pi^*$ – поглощением нитрильных групп сополимера акрилонитрила (СПАН) основной структурой, а при повышении температуры тепловой обработки, образуются новые центры поглощения смещенные в видимую область поглощения.

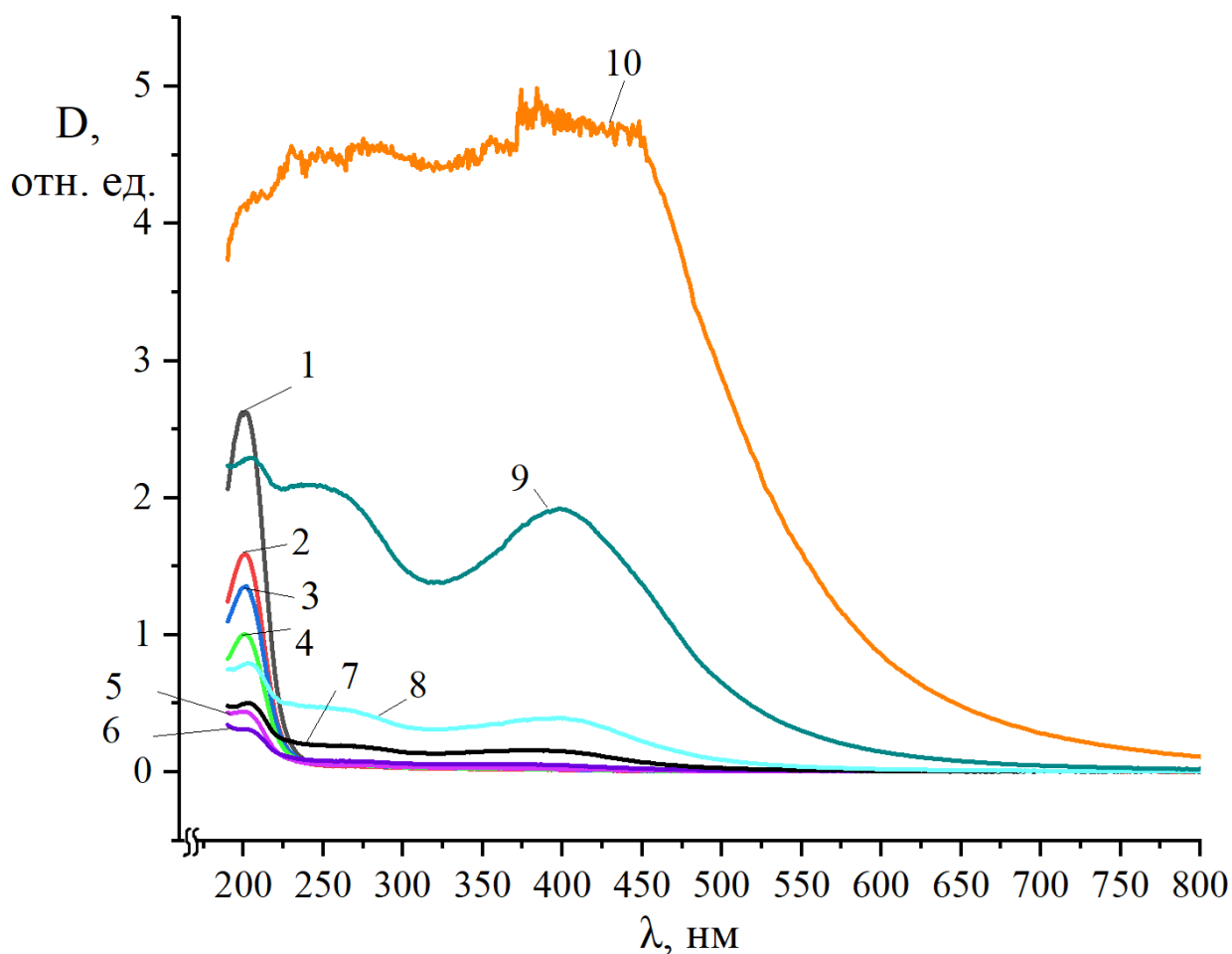


Рисунок 36 – УФ спектры пленок СПАН, стабилизированные при T , °C: 1) исходная, 60; 2) 80; 3) 100; 4) 120; 5) 150; 6) 180; 7) 200C; 8) 220; 9) 250; 10) 280

Анализ данных ИКС для образца, обработанного при 280 °С, показал, что колебания на кривой связаны с недостаточным отраженным сигналом, то есть поглощение пленкой излучения увеличилось ввиду изменившейся структуры, и прошедшее излучение очень мало, чтобы прибор смог обработать сигнал более качественно. Это также свидетельствует об увеличении плотности материала [136]. Изменение цвета происходило от прозрачного до темно-коричневого при 280 °С. Более детально анализ данных УФС представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Данные УФ спектроскопии для пленок СПАН

Пленка T, °С	$\lambda_{\max 1}$, нм	D, отн.ед.	$\lambda_{\max 2}$, нм	D, отн.ед.	$\lambda_{\max 3}$, нм	D, отн.ед.
Исходная	201	2,618	-	-	-	-
80	201	1,588	-	-	-	-
100	201	1,353	-	-	-	-
120	201	1,005	-	-	-	-
150	201	0,441	-	-	-	-
180	202	0,313	260	0,08	370	0,063
200	203	0,503	260	0,198	378	0,165
220	203	0,795	248	0,477	396	0,394
250	204	2,291	243	2,097	398	1,926

Тепловая обработка при невысоких температурах до 180 °С способствует уменьшению оптической плотности (D) пика (таблица 4), вероятно это вызвано удалением остаточного растворителя из СПАН и как следствие уменьшением толщины пленки. Полное удаление растворителя происходит при 180 °С, и при этой температуре происходит сдвиг основного пика от 201 до 202 нм, а затем и на $\lambda_{\max} = 203$ нм, при этом оптическая плотность минимальна и D = 0,313 отн.ед. Тепловая обработка при 250 °С вызывает смещение $\lambda_{\max} = 204$ нм, и увеличивает D до 2,291 отн.ед., изменения в данном случае связаны с образованием межмолекулярных связей и ассоциатов. В совокупности с увеличением количества циклических структур происходит увеличение плотности материала [136]. Межмолекулярные связи могут образовываться ввиду вынужденного противодействия механическим напряжениям в пленке, а механические напряжения возникают в результате поверхностного натяжения из-за усадки полимера в процессе тепловой обработки. Также при 180 °С происходит изменение цвета пленки, при этом зарождается новый пик $\lambda_{\max} = 370$ нм на по данным ИКС, который принимает свое положение на

$\lambda_{\text{max}} = 396$ нм при 220 °С, формирование данной области поглощения связано с образованием сопряженных связей, которые изменяют цвет в видимой области спектра [137].

Стоит отметить, что изменение цвета идет очень плавно с подъемом температуры, и видимое изменение заметно при температурах более 150 °С. Расширение сопряженной области нитрильной группы, вызванное прямой связью, усиливает π – поглощение, как видно по таблице при 180 °С формируется еще один пик, который связан с образованием сопряженных связей, которые приводят к образованию циклической структуры и могут иметь конечные атомы О или связи N-H, О-H [137], все эти структуры будут поглощать в области 260 нм.

Таким образом, увеличение температуры обработки более 180 °С смещает область поглощения излучения пленкой СПАН в сторону более длинных волн, и становится визуально заметно изменение цвета, этому способствует образование циклической структуры, так при 250 °С отчетливо виден пик на 398 нм, а область поглощения расширяется вплоть до 700 нм, что захватывает более половины всего видимого диапазона. При 180 °С наблюдается минимальная D для пика в области 202 нм, это может свидетельствовать о полном удалении растворителя ДМФА. А дальнейшее увеличение D до 2,291 в этой области связано с образованием межмолекулярных связей и образовании ассоциатов. Представленные в этом разделе результаты, опубликованы в [138].

3.2 Химическая структура образцов стабилизированного сополимера акрилонитрила

3.2.1 Химические связи в стабилизированных пленках сополимера акрилонитрила

Тепловая обработка СПАН запускает реакции преобразования: циклизацию, дегидрирование, окисление, сшивание. Первая реакция модифицирует $\text{C}\equiv\text{N}$ в $\text{C}=\text{N}$, далее $\text{C}\equiv\text{N}$ будет обозначаться как CN, процессы окисления изменяют полосу 1735 см^{-1} , но она также присутствует на исходном спектре СПАН, так как присутствие сомономеров вносит в нее вклад. Результаты ИК спектроскопии были проанализированы с помощью отношений D/D пиков в одном спектре и D/D в спектре сравниваемого образца, чтобы убрать погрешность, вносимую измерением.

Анализируя данные инфракрасной спектроскопии пленок (рисунок 37), было выявлено наличие полосы поглощения с пиком на $\nu = 1665\text{ см}^{-1}$, который образуется за счет колебаний карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ в амиде, подтверждением является ИК спектр диметилформамида [139]. Поэтому проследив изменения этой полосы возможно подтвердить уменьшение ДМФА в пленках.

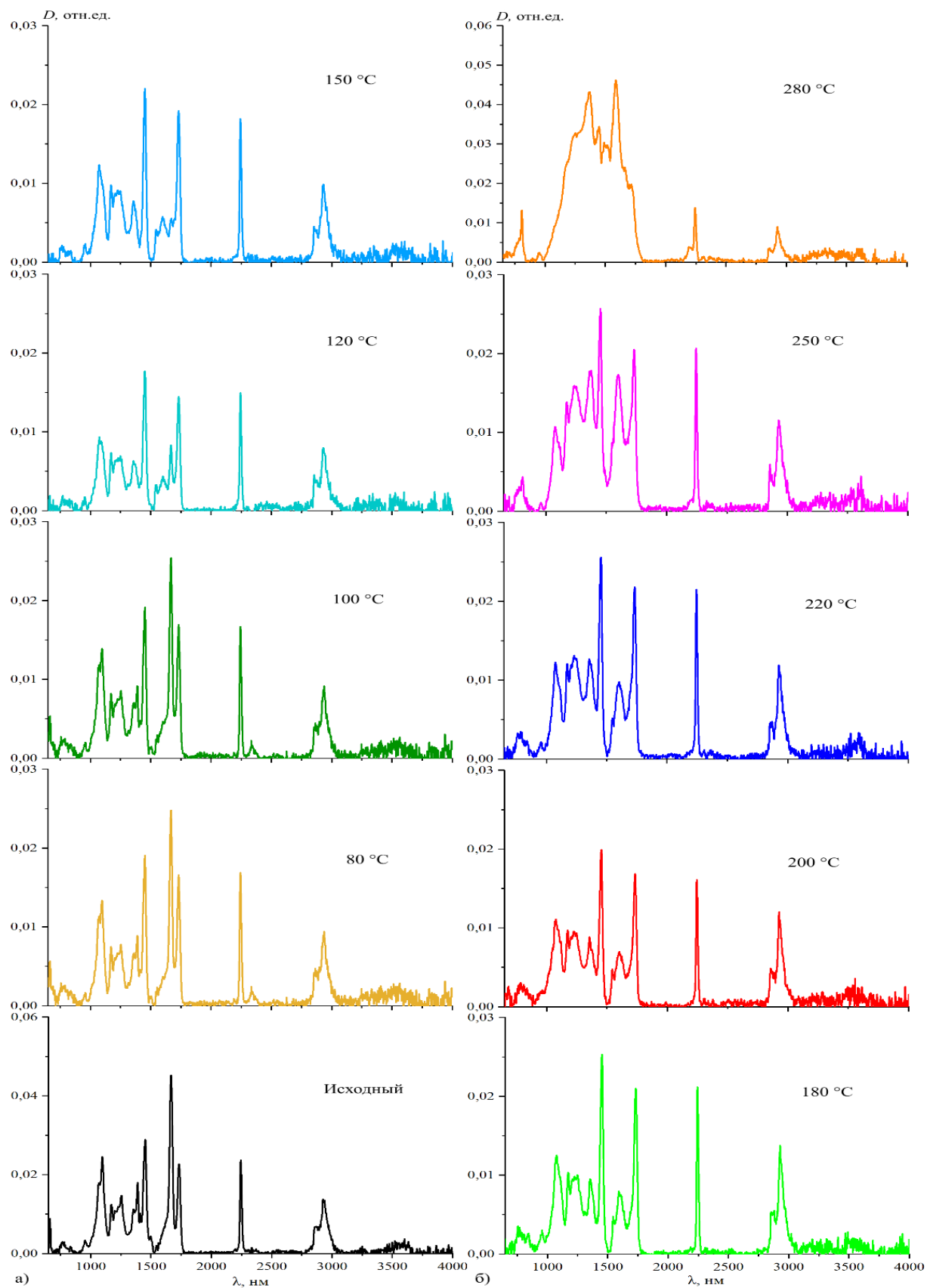


Рисунок 37 – ИК спектры пленок СПАН стабилизированных при Т: а) исходный, 80, 100, 120, 150 °C; б) 180, 200, 220, 250, 280 °C

Анализ группы C=O проводился по отношению $D(C=O)/D(CN)$, которое изменилось от 1,9 до 0,3, для исходного и СПАН обработанного при 150 °С соответственно, данное уменьшение также как УФС подтверждает удаление растворителя из пленки. Дальнейшее повышение температуры обработки, способствует увеличению нового пика в области 1590 – 1600 см^{-1} , что перекрывает практически полностью исчезнувшую полосу поглощения на 1665 см^{-1} , после 200 °С отчетливо проявляется пик на 1594 см^{-1} который характеризует систему сопряженных связей функциональных групп -C=N, C=C. Процессы циклизации синтезируют циклические структуры, в результате этого процесса функциональные группы -C≡N (CN) ($\nu = 2240 \text{ см}^{-1}$) модифицируются в -C=N ($\nu = 1594 \text{ см}^{-1}$). Более подробно анализ данных ИК спектров пленок представлен в таблице 5. Обозначение CH относится к полосе поглощения -CH- в CH_2 , расположенной на 1451 см^{-1} и отвечающей за деформационные колебания [100].

Таблица 5 – Данные ИК спектроскопии плёнок СПАН

Т обработки плёнки, °С	$D(\text{CH}_2)/D(\text{CN})$	$D(\text{CO})/D(\text{CN})$	$D(\text{C=N/C=C})/D(\text{CN})$	$D(\text{C=O})/D(\text{CN})$
Исходный	1.220	0.958	0.235	1.909
80	1.132	0.999	0.252	1.469
100	1.145	1.306	0.279	1.521
120	1.184	1.374	0.294	0.557
150	1.211	1.088	0.319	0.308
180	1.196	0.992	0.377	-
200	1.236	1.046	0.435	-
220	1.189	1.015	0.456	-
250	1.243	0.994	0.839	-
280	2.483	1.427	3.334	-

Процессы циклизации влияют на полосы поглощения группами C=N и C≡N, поэтому проследив изменения $D(\text{C=N/C=C})/D(\text{CN})$ от температуры тепловой обработки, можно увидеть влияние температуры на активность данного процесса. Отношение $D(\text{C=N})/D(\text{CN})$ увеличивается при увеличении температуры, причем для всех температур обработки, что свидетельствует о том, что данный процесс является одним из основных при модификации полимера. В процессе тепловой обработки происходит миграция атома Н, что влияет на образование сопряженных связей C=N, при этом по данным ИК спектроскопии изменяется отношение $D(\text{CH}_2)/D(\text{CN})$ (таблица 5), изменения полосы поглощения -CH- в CH_2 , расположенной на 1451 см^{-1} характеризуют

процесс дегидрирования. Как видим по таблице 5 изменение $D(\text{CH}_2)/D(\text{CN})$ идет быстрее при температурах менее $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ чем для $D(\text{C}=\text{N}/\text{C}=\text{C})/D(\text{CN})$, что также вероятно связано с влиянием остаточного растворителя в пленках СПАН. Но отдельно стоит рассмотреть температуры более $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, при тепловой обработке $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ резко увеличивается $D(\text{C}=\text{N}/\text{C}=\text{C})/D(\text{CN})$ от 0,377 до 0,456, для 180 и $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно. Режим обработки при $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, а особенно $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ способствует активному удалению нитрильной группы, за счет влияния процессов окисления, при этом по данным ИКС для образца полученного при $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ полоса поглощения нитрильной группы частично остается, что свидетельствует о диффузных ограничениях в полимере, которые появились вследствие неоднородности процессов модификации на поверхности и в объеме [104]. Образование структуры ядро-оболочка и влияние кислорода на этот процесс обсуждалось в разделе 1.5.1.

Увеличение межмолекулярных связей, которое обнаружено по УФС подтверждается на ИКС. Происходит появление пика (рисунок 38), полосы $D(-\text{C}=\text{N}\cdots\text{H}-\text{C}-)$ на $2185 - 2195\text{ см}^{-1}$, которая относится к колебаниям $\text{C}=\text{N}$ в связи $-\text{C}=\text{N}\cdots\text{H}-\text{C}-$ [137].

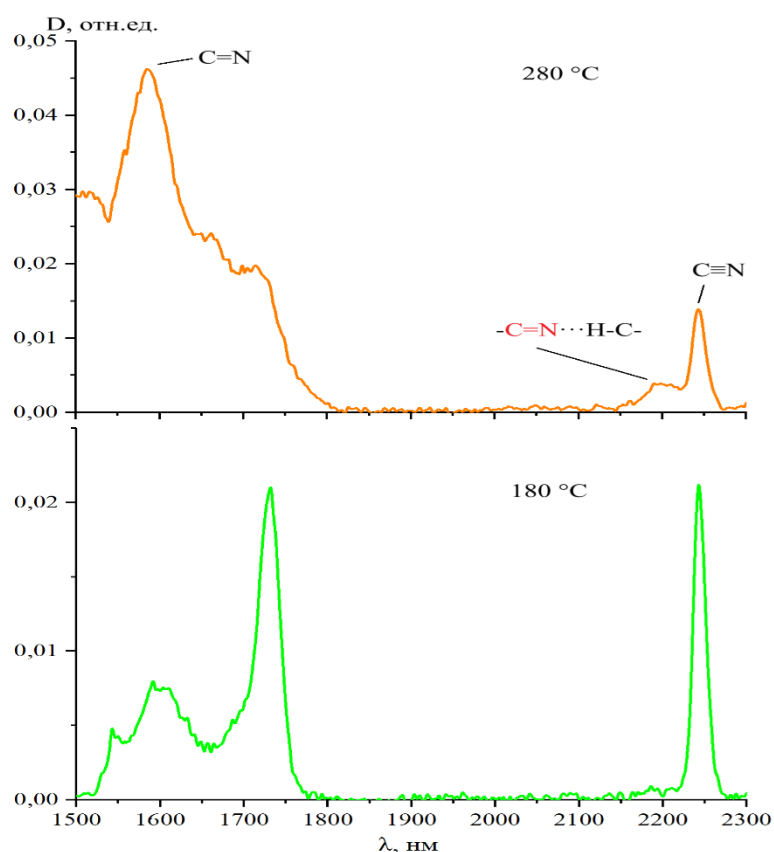


Рисунок 38 - ИК спектры пленок СПАН, стабилизированных при $T\ 180$ и $280\text{ }^{\circ}\text{C}$

По данным ИК спектроскопии представленным на рисунке 38, увеличивается отношение $D(-\text{C}=\text{N}\cdots\text{H}-\text{C}-)/D(\text{CN})$ от 0,043 до 0,281, для образца СПАН при 180 и $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно.

Схематически расположение таких групп можно представить следующим образом (рисунок 39).

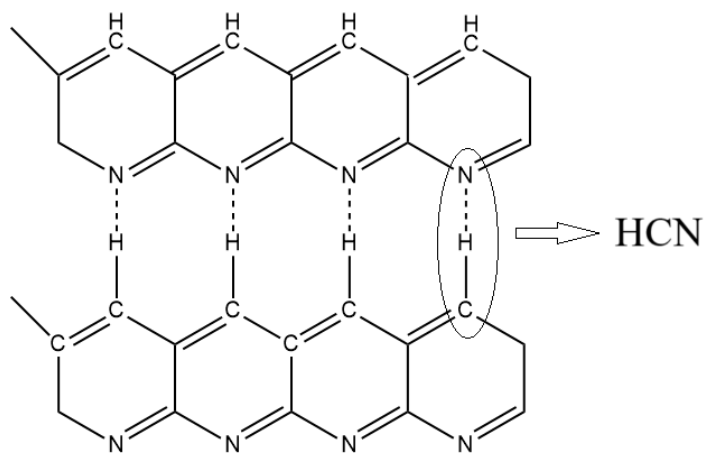


Рисунок 39 – Схематическая модель расположения водородных связей

Таким образом, анализ данных ИК спектроскопии стабилизированных пленок СПАН показал, до 180 °С происходит удаление остатков ДМФА, что подтверждается уменьшением отношения $D(C=O)/D(CN)$ от 1,9 до 0,3, для исходного и СПАН обработанного при 150 °С соответственно. Также увеличение межмолекулярных связей отмечается после 180 °С, происходит увеличение $D(-C=N\cdots H-C-)/D(CN)$ от 0,043 до 0,281, для образца СПАН при 180 и 280 °С соответственно. Эффект ядро-оболочка объясняет наличие функциональных нитрильных групп $-C\equiv N$ ($\nu = 2240 \text{ см}^{-1}$) после обработки при 280 °С, причем после 250 °С происходит резкое уменьшение этих групп, что отражается увеличением $D(C=N/C=C)/D(CN)$ от 0,839 до 3,3341, для СПАН обработанного при 250 и 280 соответственно [138].

3.2.2 Превращения химической структуры сополимера акрилонитрила

Анализ результатов ИК спектроскопии для СПАН был проведен таким же образом, как и для пленок СПАН, спектры ИК приведены на рисунке 40.

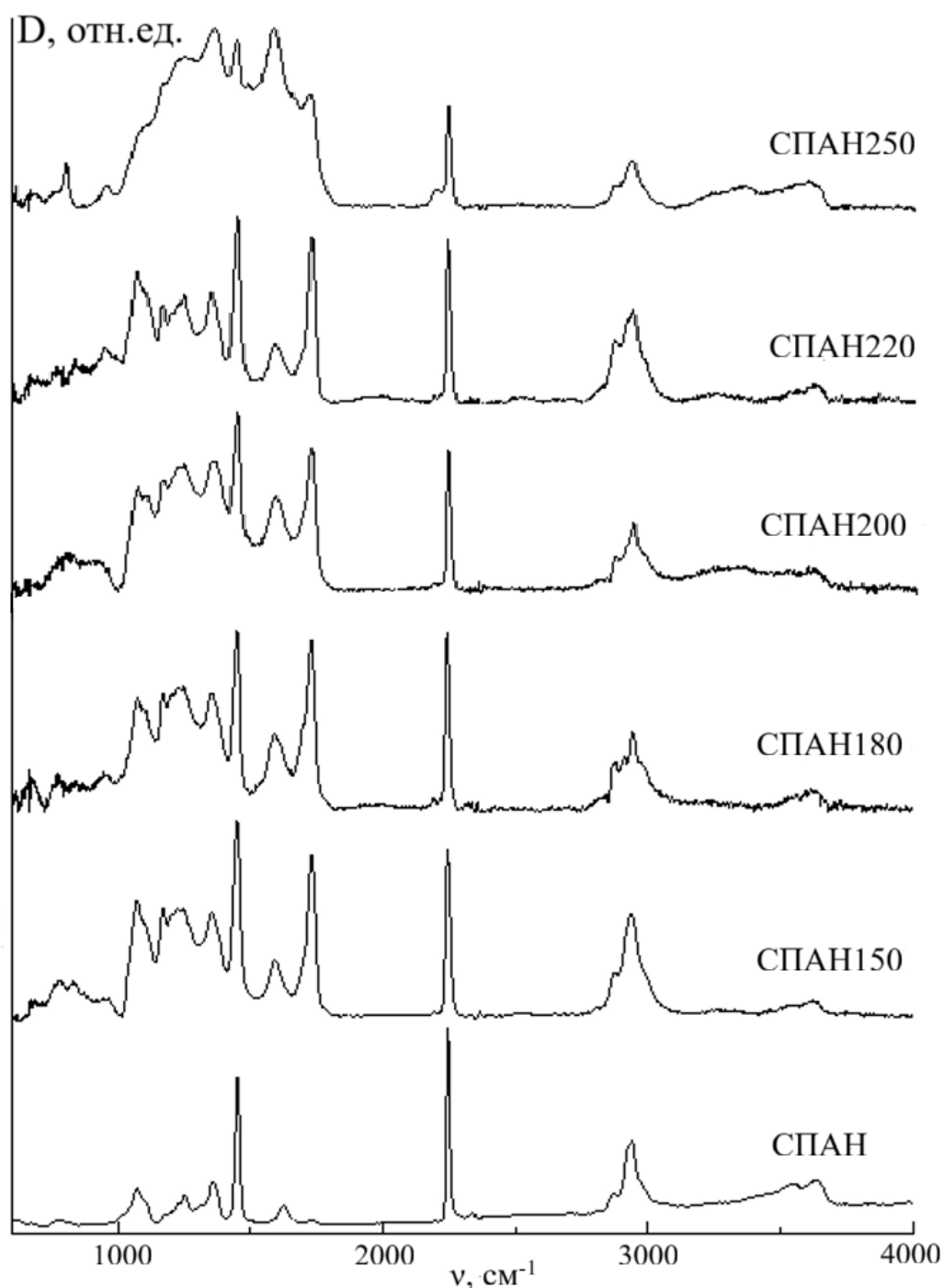


Рисунок 40 – ИК спектры СПАН

По рисунку 40, можно видеть постепенное уменьшение интенсивности полосы $\nu(\text{CN})=2245 \text{ см}^{-1}$, как обозначалось ранее, это группа характеризует исходную структуру СПАН. Также можем видеть увеличение полосы $\nu(\text{C=O}) (\text{CO}) = 1732 \text{ см}^{-1}$, соответствует колебаниям связи C=O метилакрилата, и характеризует процессы окисления. Для более достоверной оценки было проведено построение кривых $D(\text{C=N/C=C})/D(\text{CN})$, $D(\text{CO})/D(\text{CN})$ и $D(\text{CH}_2)/D(\text{CN})$ (рисунок 41).

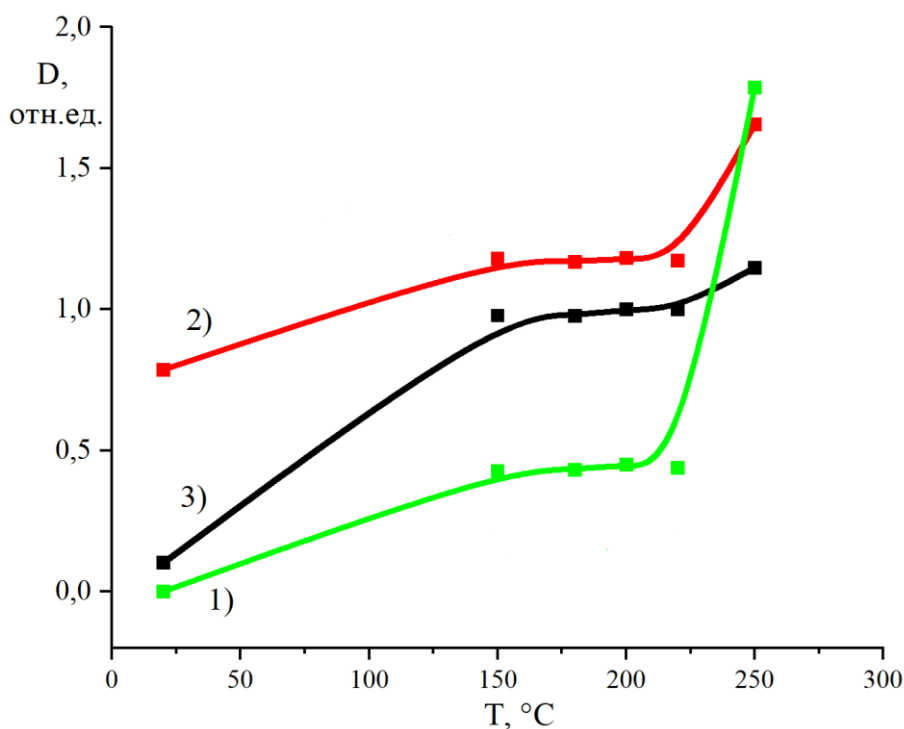


Рисунок 41 – Сравнение D разных полос поглощения: 1 - $D(C=N)/D(CN)$; 2 - $D(CH_2)/D(CN)$; 3 - $D(CO)/D(CN)$

Нагрев до 150 °C увеличивает отношение $D(C=N/C=C)/D(CN)$ от 0 до 0,426, для исходного и СПАН150 соответственно, что характеризует процесс циклизации. При этом отношение $D(CH_2)/D(CN)$ изменяется от 0,786 до 1,180, для исходного и СПАН150 соответственно, данное увеличение показывает прохождение процессов дегидрирования. Сравнив эти два изменения, более полные данные представлены в таблице 6, можно отметить, что процесс модификации в полимере инициируется реакциями циклизации нитрильных групп.

Таблица 6 – Отношение D пиков ИК спектров функциональных групп от температуры обработки

Образец	$D(CH_2)/D(CN)$	$D(CO)/D(CN)$	$D(C=N/C=C)/D(CN)$
Исходный	0,786	0,101	0
СПАН150	1,180	0,978	0,426
СПАН180	1,167	0,977	0,432
СПАН200	1,182	1,000	0,450
СПАН220	1,173	1,000	0,439
СПАН250	1,656	1,148	1,787

Также при нагреве увеличивается отношение $D(CO)/D(CN)$ от 0,101 до 0,978 для исходного и СПАН150 соответственно, что характеризует процессы окисления. Как видим после

150 °С эти изменения практически останавливаются и даже при 250 °С идут медленнее других процессов, что может быть связано также со структурой ядро-оболочка. И стоит отметить, что присутствие сопряженных связей катализирует процессы окисления [104], поэтому реакции циклизации и окисления зависимы друг от друга. Процесс циклизации увеличивает подвижность атома водорода, что может приводить к его отрыву от третичного атома углерода и перемещению к нитрильной группе, что может привести к водородной связи с этой группой. Такая связь будет способствовать сопряжению новых групп, при миграции водорода по сопряженным связям $C=N$.

Как видим, D нитрильной группы СПАН постоянно изменяется при повышении температуры, что и согласуется с процессами циклизации, но также эти группы могут расходоваться на процессы межмолекулярного сшивания, что увеличивает количество связей между цепочками молекул. Можно рассмотреть изменения, вызванные образованием водородных связей, как и в пленках СПАН. По данным ИК спектроскопии, происходит увеличение $D(-C=N\cdots H-C-)/D(CN)$ от 0,101 до 0,369, для образца СПАН при 180 и 250 °С соответственно. Данные изменения свидетельствуют об увеличении межмолекулярных связей.

Таким образом, процесс модификации в полимере инициируется процессами циклизации, нагрев до 150 °С увеличивает отношение $D(C=N)/D(CN)$ от 0 до 0,426, для исходного и СПАН150 соответственно, а $D(CH_2)/D(CN)$ тоже увеличивается от 0,786 до 1,180, для исходного и СПАН150 соответственно. Различие с результатами ИК спектров пленок СПАН вероятно связано с наличием остаточного ДМФА в структуре. Также при нагреве увеличиваются процессы окисления, что видно по увеличению отношения $D(CO)/D(CN)$ от 0,101 до 0,978 для исходного и СПАН150 соответственно. Результаты, описанные в данном разделе опубликованы в [9, 72, 138,140].

3.3 Кинетика химических превращений сополимера акрилонитрила

Полученные данные позволили сравнить такие параметры как: изменение массы – Δm , температуру пика реакции – $T_{п}$, тга, температуру начала реакции – $T_{н}$, тга, для образцов полученных при разных температурах. Также были вычислены кинетические данные: E_a и k_0 , способ вычисления представлен во втором разделе данной работы. Результаты представлены на рисунке 42 и в таблице 7 [72].

По результатам представленным на рисунке 42, можем видеть, что изменения начинаются при температурах более 250 °С, а наибольшая интенсивность этих изменений достигается при температурах более 280 °С, что соответствует температурам разложения и плавления СПАН, которые зависят в сополимерах от дополнительных компонентов включенных в основную структуру. Также можно проследить смещение пика реакции в сторону увеличения температуры

для образцов, обработанных при большей температуре. Такое смещение привело к тому, что для образца, обработанного при 250 °С, невозможно определить температуру пика, так как она сместилась в область более чем 350 °С, что выходит за пределы проводимого измерения. Постепенное модифицирование структуры на поверхности, которое также стимулируется наличием кислорода, образует на поверхности слой с углеродом sp^2 типом гибридизации. Данный слой становится более плотным по мере прохождения реакции в глубь, в результате доступ кислорода ограничивается, и процессы, которые инициировались, замедляются, возникает эффект “ядро-оболочка”.

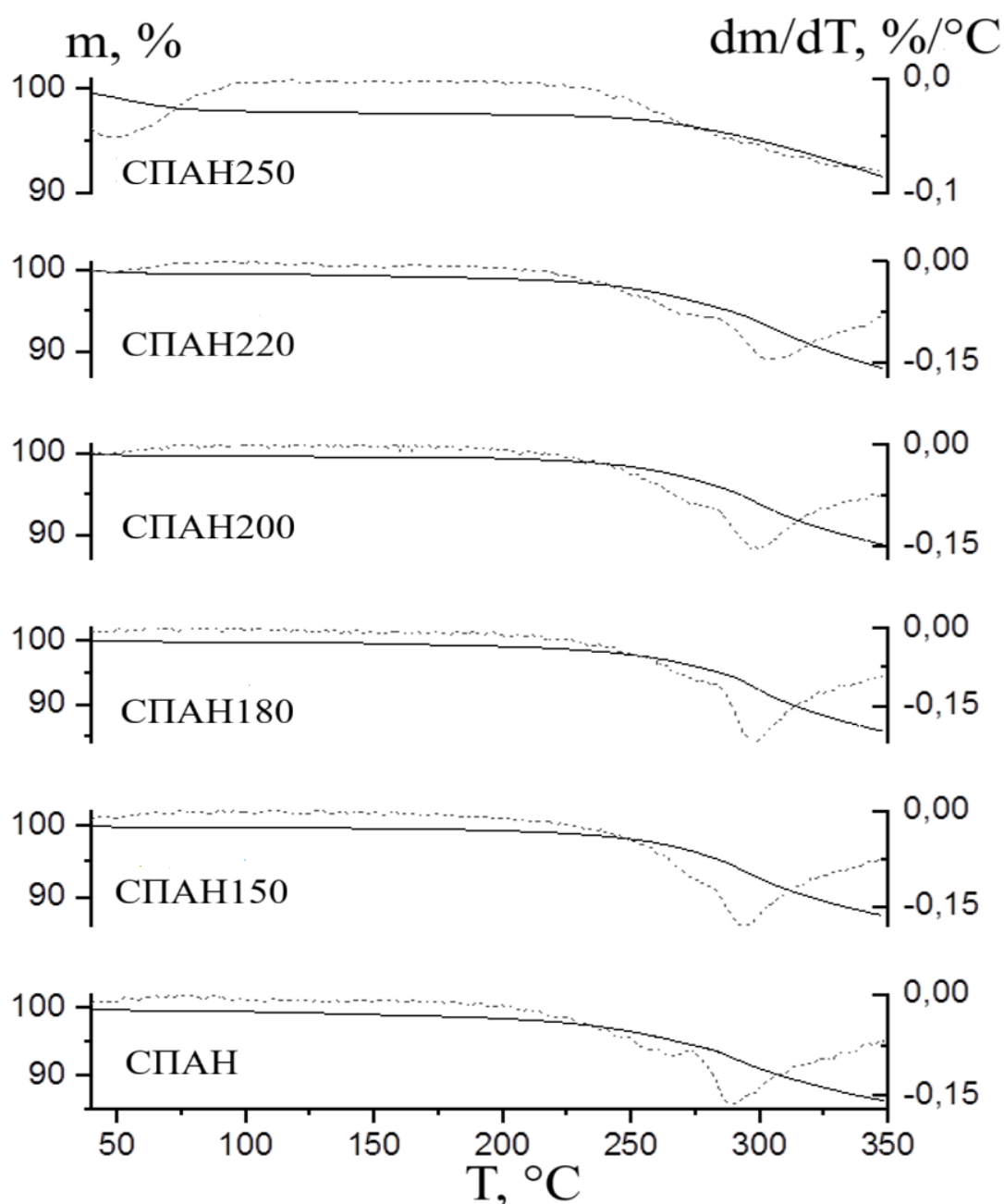


Рисунок 42 – Кривые ТГА: изменения массы и производной от температуры тепловой обработки

Такой слой замедляет продвижение кислорода от поверхности к центру, что лимитируется процессами диффузии. Такой эффект подтверждают данные представленные в таблице 7.

Таблица 7 – Параметры кривых ТГА стабилизированных при разной температуре образцов

№ образца	$T_{Н, ТГА}, ^\circ\text{C}$	$T_{П, ТГА}, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \%$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$k_0, \text{мин}^{-1}$
Исходный	283,9	287,0	17,6	90,9	$3,1 \cdot 10^6$
СПАН150	254,4	290,7	13,4	72,1	$64,4 \cdot 10^3$
СПАН180	257,9	297,9	12,6	65,6	$9,2 \cdot 10^3$
СПАН200	259,1	298,8	12,0	58,7	$3,3 \cdot 10^3$
СПАН220	260,4	306,3	11,2	53,3	$1,1 \cdot 10^3$
СПАН250	275,0	>350	8,5	-	-

Процессы превращения исходной структуры СПАН лимитируются кинетической стадией. Увеличение температуры обработки до 150°C уменьшает $T_{Н, ТГА}$ от 283 до 254°C , для исходного и обработанного при 150°C соответственно, вероятно, что создание циклической системы связей при этой температуре запускает, инициирует дальнейшие преобразования при нагреве проводимом при ТГА. При этом как видим по таблице уменьшается E_a от 91 до 72 кДж/моль. Дальнейшее увеличение тепловой обработки до 250°C увеличивает $T_{Н, ТГА}$ от 254 до 275°C , энергия активации и k_0 при этой температуре не были определены, потому как отсутствовала температура пика, которая увеличилась более 350°C . Но как видим по образцу СПАН220 показатель k_0 уменьшается от $3,1 \cdot 10^6$ до $1,1 \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$, что связано с диффузными ограничениями. При этом структура становится более термостабильной уменьшается Δm от 17,6 до 11,2, для исходного и СПАН220 соответственно, а при 250°C , до 8,5. Также модификация структуры замедляется и увеличивается $T_{П, ТГА}$ от 287 до более 350°C .

Таким образом данные ТГА показали, что температура обработки 150°C позволяет создать структуру при которой происходит активное инициирование дальнейшей модификации при нагреве, при этом уменьшается $T_{Н, ТГА}$ от 283 до 254°C , для исходного и обработанного при 150°C . С возрастанием температуры обработки до 220°C повышается термостабильность полимера и образуется структура “ядро-оболочка”, на это указывает увеличение $T_{П, ТГА}$ от 287 до 306°C и уменьшение k_0 от $3,1 \cdot 10^6$ до $1,1 \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$ для исходного и СПАН220 соответственно, также увеличивается температура $T_{Н, ТГА}$ от 254 до 275°C для СПАН150 и СПАН250 соответственно. Результаты, представленные в данном разделе, публиковались в [9, 59, 72, 140, 141].

3.4 Термохимические параметры сополимера акрилонитрила

Анализ результатов ТГА показал, что тепловая обработка на воздухе приводит к инициированию процессов циклизации, что позволяет проходить процессам образования сопряженных связей быстрее. Протекание этих процессов также отражается и в методе ДСК, поэтому было проведено сравнение параметров: температуры начала ($T_{н, ДСК}$) и пика реакции ($T_{п, ТГА}$) и величины экзотермического эффекта (ΔH). Результаты представлены на рисунке 43 и таблице 8 [72].

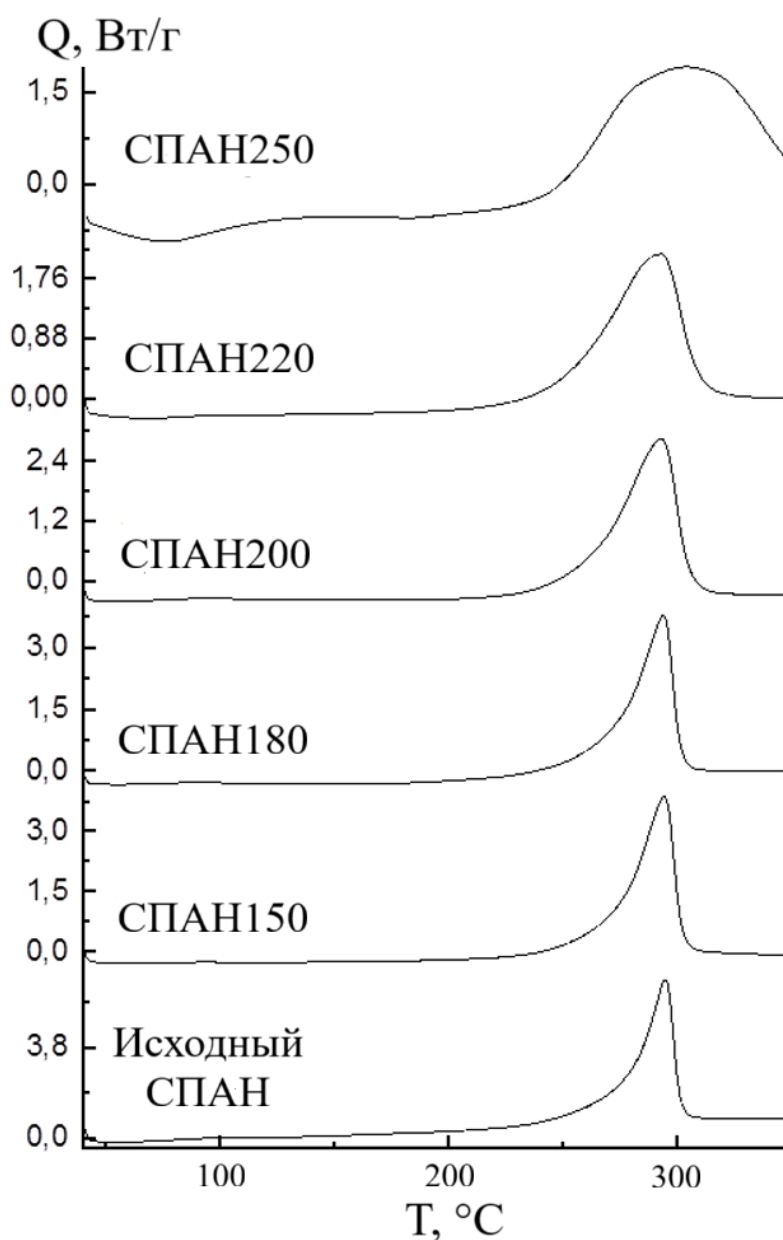


Рисунок 43 – Данные метода ДСК образцов СПАН

Как видим по рисунку 43, пик, характеризующий экзотермическую реакцию, происходящую в СПАН, изменяет свою форму и смещается. При этом $T_{п, ТГА}$ уменьшается от 294,9 до 292,8 для исходного и СПАН220 соответственно, что свидетельствует о том, что образующаяся полисопряженная система способствует инициированию последующей циклизации. Дальнейшее увеличение до 250 °С увеличивает $T_{п, ТГА}$ до 300 °С, что свидетельствует о повышении термостабильности полимера и возникновении диффузных ограничений, при этом экзотермический пик уширяется. Более полные данные представлены в таблице 8. Также стоит отметить начальный эндотермический эффект, который вероятно связан с сорбцией воды на окисленной структуре СПАН.

Таблица 8 – Данные результатов ДСК метода для образцов СПАН от температуры обработки

№ образца	$T_{ндск}, ^\circ\text{C}$	$T_{пдск}, ^\circ\text{C}$	$ \Delta H , \text{Дж/г}$
Исходный	276,5	294,9	425
СПАН150	271,3	294,4	557
СПАН180	269,8	293,9	581
СПАН200	259,9	292,9	591
СПАН220	250,2	292,8	524
СПАН250	243,1	300,5	394

Модификация структуры уменьшает $T_{н, дск}$ от 276,5 до 243,1 °С для исходного и СПАН250 соответственно, что свидетельствует о сдвиге температуры образования сопряжённой структуры в область меньших температур, при этом увеличивается экзотермический эффект в абсолютном значении от 425 до 557 Дж/г для исходного и СПАН150 соответственно, далее также увеличивается до 591 Дж/г для СПАН200, после чего происходит его уменьшение до 394 Дж/г для СПАН250. Сравнивая изменения $T_{н, дск}$ и $|\Delta H|$ можно предположить, что образующаяся полисопряженная структура инициирует процессы циклизации и с возрастанием температуры этот эффект увеличивается, но диффузные ограничения, оказываемые заметное влияние после 200 °С, лимитируют прохождение данной реакции, что и отражается на ходе изменений рассматриваемых параметров.

Повышение термостабильности СПАН увеличивает $T_{п, дск}$ по ДСК, а также уменьшает Δm по данным ТГА от 17,6 до 11,2 %, для исходного и СПАН220 соответственно, а при 250 °С, до 8,5 %. Но использование температур более 200 °С также усиливает эффект “ядро-оболочка”, что замедляет преобразования в полимере, и способствует удалению функциональных групп СПАН, в том числе необходимых для циклизации групп $\text{C}\equiv\text{N}$.

Тепловой эффект, выраженный экзотермической реакцией на кривой ДСК отражает процесс циклизации, при котором происходит выделение тепла, что хорошо характеризует процессы в СПАН, в результате данного процесса происходит превращение $C\equiv N$ в $C=N$ и образование циклической структуры, схема превращения на рисунке 44(а).

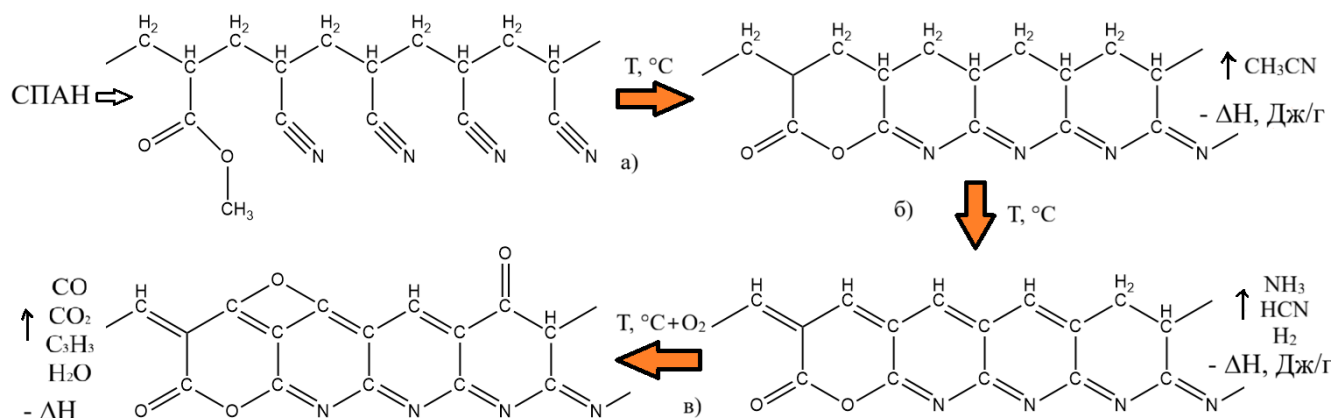


Рисунок 44 – Схема превращений в СПАН: а) процесс циклизации; б) процесс дегидрирования; в) процесс окисления

После запуска процесса циклизации следует процесс дегидрирования и окисления, в результате чего структура модифицируется в структуру, представленную на рисунке 44(в).

Таким образом, тепловая обработка способствует образованию циклической структуры, которая индуцирует дальнейшие преобразования, при этом $T_{н, дск}$ уменьшается от 276,5 до 271,3 $^\circ C$ для исходного и СПАН150 соответственно, и до 259,9 $^\circ C$ для СПАН200, что способствует увеличению теплового эффекта $|\Delta H|$ от 425 до 591 Дж/г для исходного и СПАН200 соответственно. Увеличение температуры тепловой обработки до 250 $^\circ C$ увеличивают термостабильность полимера за счет образования циклической структуры, в результате увеличивается $T_{п, дск}$ от 292,9 до 300,5 $^\circ C$ и уменьшается $|\Delta H|$ от 591 до 394 Дж/г для СПАН200 и СПАН250 соответственно. Но данное увеличение также связано с появлением эффекта “ядро-оболочка”. Результаты, представленные в данном разделе, публиковались в [9, 72, 141].

3.5 Свойства наноструктурированного углеродного материала, определенные с помощью рентгенофазового анализа

Исследование проводилось для основных температур тепловой обработки: 150, 200, 250 $^\circ C$. В структуре исходного сополимера акрилонитрила присутствует упорядоченная и неупорядоченная фаза. По рентгенограмме упорядоченная фаза характеризуется пиками, у

которых $d = 0,525$ и $d = 0,305$ нм [142]. Наибольшую интенсивность имеет первый пик, он характеризует изменения в начальной структуре СПАН при стабилизации полимера. Результаты представлены на рисунке 45.

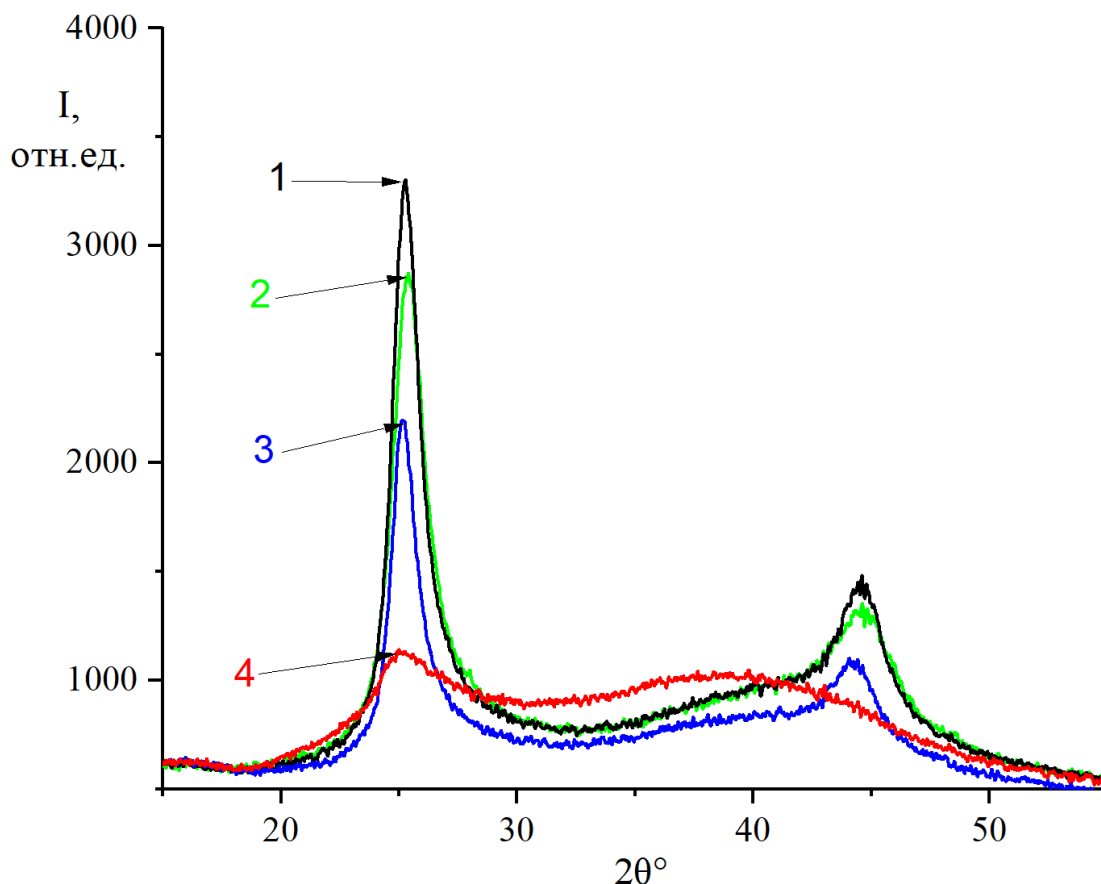


Рисунок 45 – Рентгенограммы стабилизированного СПАН: 1) исходный; 2) СПАН150; 3) СПАН200; 4) СПАН250

Согласно рисунку 45 данных РФА, при повышении температуры до 150 °С происходит уменьшение интенсивности пика основной упорядоченной фазы СПАН ($d = 0,525$ нм), от 3303 до 2865 отн.ед., и при дальнейшем повышении температуры также происходит уменьшение интенсивности пика от 2865 до 1141 отн.ед. для СПАН150 и СПАН250 соответственно. Это свидетельствует о том, что упорядоченная фаза уменьшается, что может быть также результатом межмолекулярного сшивания, которое приводит к образованию связей между цепочками молекул, тем самым изменяя начальную упорядоченность в полимере. Также упорядоченность в СПАН изменяется в результате ухода многих летучих соединений, данные представлены согласно масс-спектропии на рисунке 46. Процессы деструкции способствуют разрыву упорядоченной структуры при обработке при 250 °С, при этом могут теряться разные соединения: H_2 , HCN , CO , N_2 . Также изменяется и второй пик он смещается и изменяется его

форма, уширение пика свидетельствует о переходе структуры в аморфную фазу, при этом даже при 250 °С остаётся упорядоченная часть.

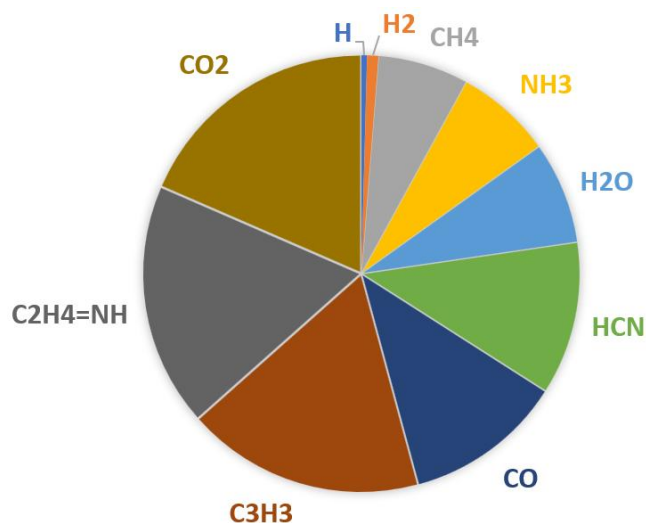


Рисунок 46 – Продукты реакции при стабилизации СПАН

Для образца СПАН150, СПАН200, СПАН250 был вычислен размер кристаллитов используя уравнение Дебая-Шерера, $L_c = 7,5, 9,1, 2,4$ нм, соответственно. Сравнивая с результатами размеров кристаллитов в нанокompозите Fe₃O₄/C [94], можно видеть, что размеры в нанокompозите достигают таких же размеров при температуре тепловой обработки 400 °С, тогда как использование сополимера позволяет получать при 200 °С.

Таким образом, при тепловой обработке при 150 °С происходит изменение структуры СПАН, упорядоченная исходная фаза уменьшается, при этом интенсивность пика ($d=0,525$ нм) уменьшается. При повышении температуры до 250 °С исходная структура еще сохраняется, что подтверждается наличием первого пика по рентгенограмме [59, 72, 94, 138, 140, 143].

3.6 Синергетический эффект инфракрасного нагрева сополимера акрилонитрила при синтезе наноструктурированного углеродного материала

Использование сополимера позволяет увеличить количество групп, которые могут приводить к сшивке структуры в процессе стабилизации, что способствует росту однородности свойств. В основе метода получения наноструктурированного углеродного материала (НУМ) лежит процесс самоорганизации молекулярной структуры СПАН. Как описано выше ИК лампа ИКЗ КЭЛЗ мощностью 250 Вт имеет диапазон излучения от 500 до 2500 нм и пик интенсивности излучения при $\lambda=1,1$ мкм. СПАН активно поглощает в данной области за счёт обертоновых и

комбинационных полос, на рисунке 47 представлен ИК спектр СПАН с диапазоном длин волн в котором происходит излучение лампы.

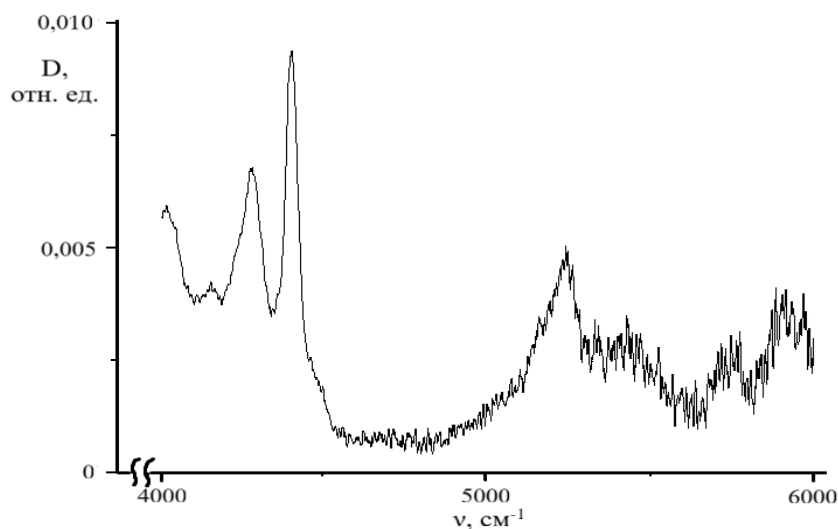


Рисунок 47 – ИК спектр СПАН

Как можно видеть по рисунку 47, СПАН активно поглощает ИК-излучение в области пиков: 4014; 4281; 4402; 5253; 5752 см^{-1} за счёт обертоновых и комбинационных полос. Волновое число 5253 см^{-1} совпадает с комбинированной полосой (ν и δ) колебаний связи О-Н в абсорбированной влаге. Сополимер является гигроскопичным и может проявлять эту полосу, если образец содержит следы воды [144]. За счёт поглощения ИК-излучения в представленных полосах спектра повышается внутренняя энергия образца и происходит разогрев, в результате чего начинаются химические преобразования: циклизация, дегидрирование, окисление. При этом возникает синергетический эффект за счет поглощения в области колебаний связи $\nu(\text{C-H})$ (5752 см^{-1}) в которую входит $-\text{CH}_2-$ и третичная $-\text{CH}-$ группа) основной цепи полимера, что приводит к ускорению превращений в полимере [145].

Также было проведено сравнение данных ИК спектроскопии для кондуктивной тепловой обработки и обработки с помощью инфракрасного излучения, для сравнения было выбрано отношение $D(\text{C=N/C=C})/D(\text{CN})$, так как оно лучше отражает прохождение процессов циклизации. Результаты представлены на рисунке 48 и 49.

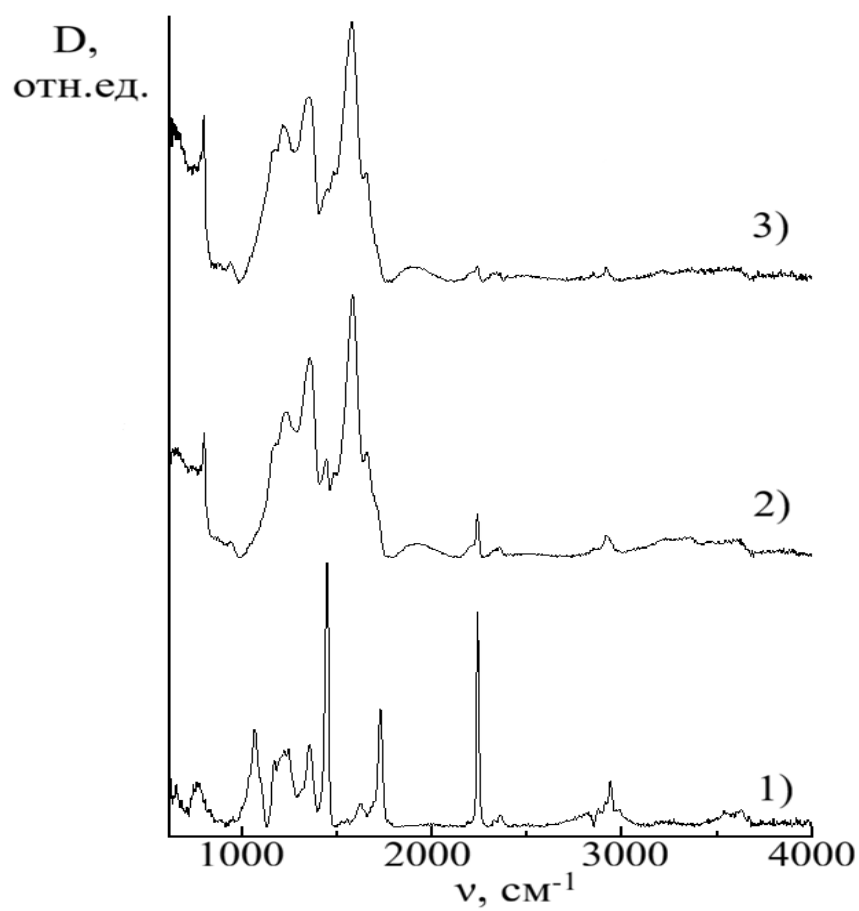


Рисунок 48 – ИК спектры образцов СПАН исходного (1) и после термической обработки с помощью кондуктивного (2) и ИК-нагрева (3)

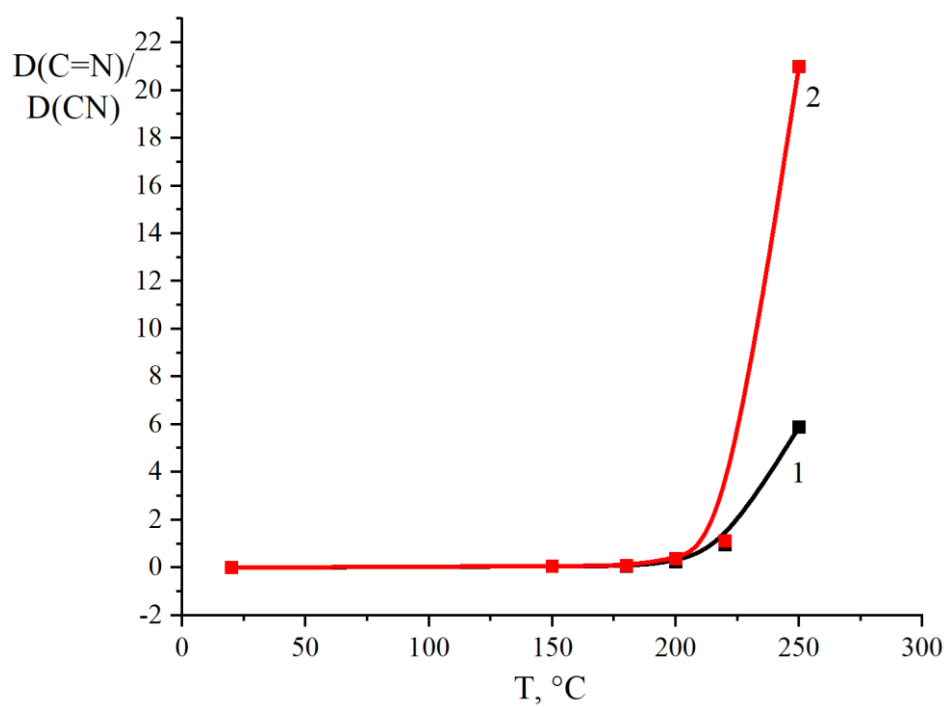


Рисунок 49 – Сравнение $D(C=N)/D(CN)$: 1) кондуктивный нагрев 2) ИК нагрев

Воздействие ИК излучения способствует процессам циклизации, при этом отношение $D(C=N)/D(CN)$ увеличивается быстрее, так при 200 °С оно составляет 0,23 и 0,36, для кондуктивного и ИК нагрева соответственно (таблица 9). Такое различие может быть связано с проникающей способностью инфракрасного излучения и воздействием непосредственно на функциональные группы, которые как можно видеть по ИК спектру СПАН, активно поглощают данное излучение.

Таблица 9. Отношение интенсивностей пиков ИК спектров функциональных групп $D(C=N/C=C)/D(CN)$ от температуры при ИК и кондуктивном нагреве полимера

Т, °С нагрева	D(C=N/C=C)/D(CN)	
	ИК	Кондуктивный
Исходный	0,00	0,00
150	0,06	0,05
180	0,07	0,06
200	0,36	0,23
220	1,12	0,95
250	21,00	5,88

Есть несколько основных факторов которые влияют на превращение в СПАН, это атмосфера в которой происходит нагрев и способ нагрева, они также влияют на образование структуры “ядро-оболочка” поэтому используя ИК нагрев можно изменить влияние одного фактора, в данном случае ввиду проникающей способности ИК нагрева должна повыситься однородность структуры. И сравнивая способ тепловой обработки по $D(C=N)/D(CN)$, видно увеличение процессов образования сопряженной структуры при воздействии ИК излучения, отношение $D(C=N)/D(CN)$ увеличивается от 5,58 до 21 для кондуктивного и ИК нагрева, соответственно для образца обработанного при 250 °С.

Также и метод ТГА показал различие в образцах, подвергнутых тепловой обработке разным видом нагрева, результаты представлены на рисунке 50 и таблице 10.

Экзотермический пик на кривой ДСК возникает раньше, чем пик на дифференциальной термогравиметрической кривой, так как процесс циклизации и не сопровождается потерей массы. Пики дифференциальной термогравиметрической кривой соответствуют активным процессам деструкции и окисления, ускоряемым образованием СПС. При этом в приповерхностном слое превращения происходят быстрее и образуется более плотный слой полимера, имеющего высокую концентрацию углерода с sp^2 -типом гибридизации, который препятствует

проникновению кислорода в объем образца и имеет более высокую теплопроводность, что обеспечивает защиту нижележащего полимера от нагрева. Таким образом, возникающая структура приводит к неоднородным свойствам образца и возникновению эффекта “ядро-оболочка”.

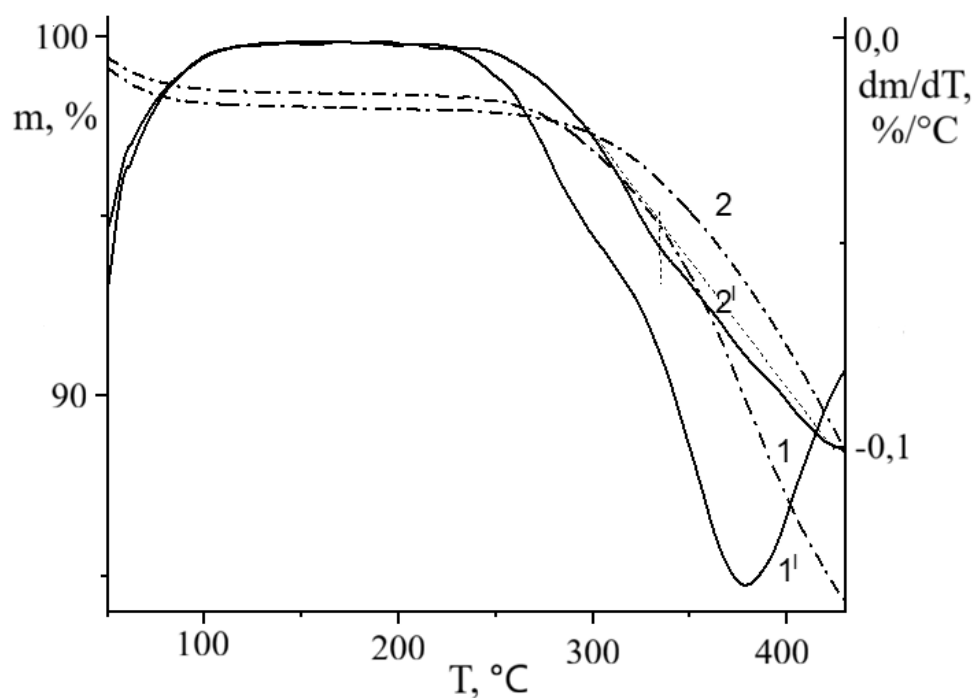


Рисунок 50 – Кривые потери массы (1 и 2) и дифференциальные кривые (1¹ и 2¹) ТГА для СПАН, предварительно подвергнутых кондуктивному и ИК нагреву, соответственно, при 250 °С

Таблица 10 - Сравнение данных ТГА для СПАН после ИК и кондуктивного нагрева

Образец	Δm , %		$T_{п}$, °С	
Исходный	23,11		295,37	
T , °С предварительного нагрева	ИК		Кондуктивный	
	Δm , %	$T_{п}$, °С	Δm , %	$T_{п}$, °С
150	22,83	296,65	22,59	295,90
180	20,93	297,86	19,92	296,20
200	15,79	299,47	19,43	301,63
220	10,39	301,07	17,85	320,32
250	8,61	340,20	12,79	378,95

Как можно видеть по таблице 10, потери массы образцом в результате ТГА уменьшаются при разных видах нагрева, но уменьшение происходит по-разному. СПАН, подвергнутый ИК-нагреву, характеризуется более высокой термостабильностью по сравнению с кондуктивным нагревом, что подтверждается данными таблицы 10. Образцы после кондуктивного нагрева при 250 °С теряют 12,79 % массы, тогда как после ИК-нагрева потеря массы сополимера составляет всего 8,61%. Разница между Δm для разного вида нагрева для при 250 °С составляет 4,2 %. СПАН после ИК-нагрева имеет слабо выраженный пик на дифференциальной термогравиметрической кривой при 340,2 °С. Наоборот, при кондуктивном нагреве наблюдается интенсивный пик при 378,9 °С, соответствующий большому градиенту температуры на поверхности образца, нагретого до 250 °С, который обеспечивает большее смещение $T_{п,ТГА}$. Для ИК и кондуктивного нагрева $T_{п,ТГА}$ смещается до 340,2 и 378,9 °С, соответственно (кривые 1¹ и 2¹, рисунок 50; таблица 10). Также анализ данных ДСК (рисунок 51 и таблица 11), показал следующие результаты.

Таблица 11 - Сравнение данных ДСК для СПАН после предварительного ИК и кондуктивного нагрева

Образец	Т _н , °С		Т _п , °С		-ΔН, Дж/г	
Исходный	273,31		291,26		484,9	
Т, °С предварительного нагрева	ИК			Кондуктивный		
	Т _н , °С	Т _п , °С	-ΔН, Дж/г	Т _н , °С	Т _п , °С	-ΔН, Дж/г
150	272,53	290,61	564,6	272,92	290,97	496,3
180	269,39	288,91	500,0	268,18	289,17	583,3
200	266,69	286,09	465,7	265,47	285,94	543,2
220	256,79	272,37	360,1	264,35	279,50	377,3
250	253,26	291,31	19,8	257,27	304,62	214,4

Предварительный нагрев СПАН на воздухе способствует сокращению индукционной стадии, инициированию циклизации, что ускоряет начало процесса образования сопряженных связей. А увеличение температуры обработки, увеличивает разницу в образовании циклической структуры, которая явно больше для образцов при ИК обработке, что позволяет получить более термостабильный полимер с более развитой системой сопряжения, что отражается на уменьшении $|\Delta H|$ от 484,9 до 19,8 Дж/г, для исходного и СПАН250ИК соответственно. Как видим образец СПАН250ИК, обработанный ИК нагревом, имеет тепловой эффект $|\Delta H| = 19,8$ Дж/г, что свидетельствует о более полном превращении в СПАН.

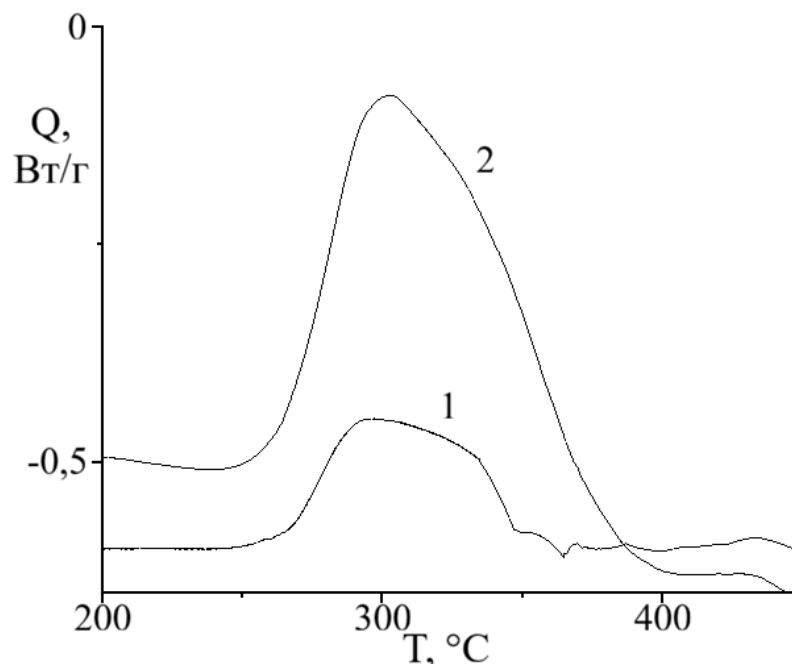


Рисунок 51 – Кривые ДСК для СПАН, предварительно подвергнутых ИК (1) и кондуктивному (2) нагреву при 250 °С

Также, $T_{н, дск}$ образцов подвергнутых ИК нагреву уменьшается и для СПАН200 достигает 266,69 °С, тогда как при обычном нагреве 265,47 °С (таблица 11). Затем $T_{н, дск}$ понижается до 253,26 °С для СПАН250 при ИК нагреве, и учитывая что $|\Delta H|$ для СПАН200 при тепловой обработке ИК до 200 °С меньше чем при кондуктивном нагреве, возможно свидетельствовать о том, что при тепловой обработке ИК до 200 °С достигаются наилучшие условия образования более термостабильной структурой при большем преобразовании исходной. Воздействие ИК вероятно связано с более глубоким проникновением в структуру с самого начала обработки и воздействию непосредственно на функциональные группы полимера, что и подтвердилось ранее в результатах метода ИКС. При этом, следует отметить, что возникновение сопряженной структуры при ИК-излучении начинается при 150 °С (максимальный экзотермический пик $|\Delta H| = 564,6$ Дж/г) по сравнению с кондуктивным нагревом, в условиях которого максимальный экзотермический пик $|\Delta H| = 583,3$ Дж/г наблюдается при 180 °С. Кроме этого, увеличение температуры экзотермического пика ($T_{п, дск}$) при ИК и кондуктивном нагреве до 291,31 и 304,62 °С, соответственно, также определяет рост термической стабильности полимера, прогретого при 250 °С при ИК нагреве

Изменение УФ спектров СПАН после тепловой обработки, которое отражается в сдвиге полосы поглощения в область длинных волн, способствует изменению цвета СПАН. При этом стоит отметить, что изменение цвета СПАН происходит быстрее при ИК нагреве, что

подтверждает синергетический эффект этого нагрева на образование сопряженной системы связей и возникновение полупроводниковых свойств (рисунок 52).

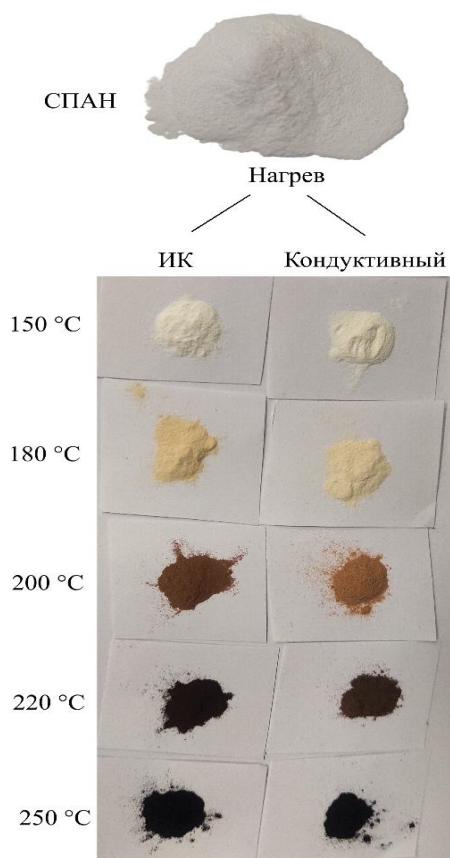


Рисунок 52 – Изменение цвета СПАН при кондуктивном и ИК нагреве

По рисунку 52 можно видеть, что модификация структуры СПАН, по цвету, обычным нагревом при 250 °C соответствует структуре СПАН, обработанного ИК излучением при 200 – 220 °C, что коррелирует с данными метода ДСК.

Таким образом, нагрев с помощью ИК излучения может повысить термостабильность полимера, что доказывается уменьшением Δm от 12,8 до 8,6 %, уменьшением $|\Delta H|$ от 214,4 до 19,8 Дж/г для СПАН250 и увеличением $T_{H, ДСК}$ от 265,5 до 266,7 °C для СПАН200 кондуктивного и ИК нагрева соответственно, а также увеличением $D(C=N/C=C)/D(CN)$ от 5,58 до 21 для СПАН250 и СПАН250ИК соответственно. В основе обработки ИК нагревом находится синергетический эффект, который позволяет уменьшить температуру обработки, что позволит модифицировать нитрильные группы СПАН в сопряженную структуру, а не терять их при высоких температурах тепловой обработки. Публикации, в которых использовалась модификация полимера с помощью инфракрасного нагрева [143, 146].

3.7 Выводы

В данной главе представлены результаты разных методов исследования: УФ-спектроскопия, ИК-спектроскопия, ДСК, ТГА, РФА, а также исследование синергетического эффекта. Исследование проводилось на пленках и порошке СПАН. Исследования стадии стабилизации СПАН показали:

1 модификация структуры начинается с процесса циклизации при 150 °С, происходит увеличение $D(C=N/C=C)/D(CN)$ и $D(CH)/D(CN)$ от 0 до 0,426 и от 0,786 до 1,180, соответственно, по сравнению с исходным СПАН, при этом происходит окисление волокон и $D(CO)/D(CN)$ увеличивается от 0,101 до 0,978, изменение структуры подтверждается РФА, интенсивность пика ($d=0,525$ нм) уменьшается.

2 Процессы модификации исходной структуры СПАН лимитируются процессом диффузии кислорода, более заметно это становится при повышении температуры до 220 °С, это подтверждает уменьшение k_0 от $3,1 \cdot 10^6$ до $1,1 \cdot 10^3$ мин⁻¹, увеличение $T_{п, ТГА}$ от 287 до >350 °С, а температура обработки 200 °С способствует инициированию циклизации и образованию сопряженной структуры в связи с чем увеличивается $|\Delta H|$ от 425 до 591 Дж/г и увеличивается $D(C=N/C=C)/D(CN)$ от 0 до 0,450, для исходного и СПАН200, соответственно.

3. Увеличение температуры предварительной обработки способствует возникновению структуры “ядро-оболочка”, при этом возрастает значение $T_{п, ТГА}$ на кривой ТГА от 287,0 до >350 °С, по ДСК $T_{п, дск}$ увеличивается от 294,9 до 300,5 °С, для исходного и СПАН250, соответственно, при этом после предварительной обработки при 250 и 280 °С, по данным ИК спектроскопии присутствует пик $-C\equiv N$ ($\nu = 2240$ см⁻¹) отвечающий за исходную структуру как и по РФА пик $d = 0,525$ нм также есть, таким образом образовавшаяся оболочка сохраняет от преобразования внутреннюю часть.

4 Показана эффективность ИК нагрева СПАН в результате синергетического эффекта ИК-излучения при 250 °С в течение 1 часа: наблюдается понижение $|\Delta H|$ от 214,4 до 19,8 Дж/г, потери (Δm) от 12,8 до 8,6 %, отношение $D(C=N/C=C)/D(CN)$ увеличивается от 5,58 до 21 для кондуктивного и ИК нагрева, соответственно.

6 Полное удаление остаточного растворителя происходит при температурах обработки более 150 °С в течение 1 часа, что подтверждается уменьшением пика D пика (201 нм) от 2,618 до 0,313 отн.ед. для исходного и обработанного при 180 °С соответственно, также по данным ИК спектроскопии уменьшается полоса поглощения $\nu(C=O) = 1665$ см⁻¹, что отражается изменением $D(C=O)/D(CN)$, от 1,9 до 0,3.

8 Тепловая обработка создаёт условия для образования межмолекулярных связей в СПАН, что подтверждается, по данным ИК спектроскопии, происходит увеличение $D(-C=N\cdots H-C-)/D(CN)$ от 0,043 до 0,281, для образца СПАН при 180 и 280 °C соответственно.

9 Размер кристаллитов увеличивается от 7,5 до 9,1 нм с увеличением температуры тепловой обработки от 150 до 200 °C соответственно.

Таким образом, рассмотренные в данном анализе факторы оказывают существенное влияние на процессы модификации структуры СПАН, реакционную способность [147] на этапе стабилизации и это необходимо учитывать при контролируемом получении необходимых свойств будущего НУМ.

Глава 4. Особенности технологии и свойства наноструктурированного углеродного материала на основе сополимера акрилонитрила

4.1 Стабилизация сополимера акрилонитрила

На этапе стабилизации СПАН выбрана температура 200 °С, так как при этой температуре получаемой с помощью ИК нагрева, согласно данным аналитических методов, результаты которых представлены в главе 3, получается структура наиболее расположенная к дальнейшим преобразованиям, при этом повышение температуры более 200 °С на данном этапе может привести к ненужным потерям нитрильной группы а не преобразованию ее в сопряженную структуру. Так как получали пленку из СПАН, то необходимо было избавиться от остаточного растворителя ДМФА, который присутствует даже после сушки. Как показали данные ИК спектроскопии пленок главы 3, при тепловой обработке 180 °С в течение 1 часа, остатки растворителя полностью удаляются, и он не будет влиять на этап карбонизации. Изменение цвета на этапах стабилизации и карбонизации, показаны на рисунке 53.

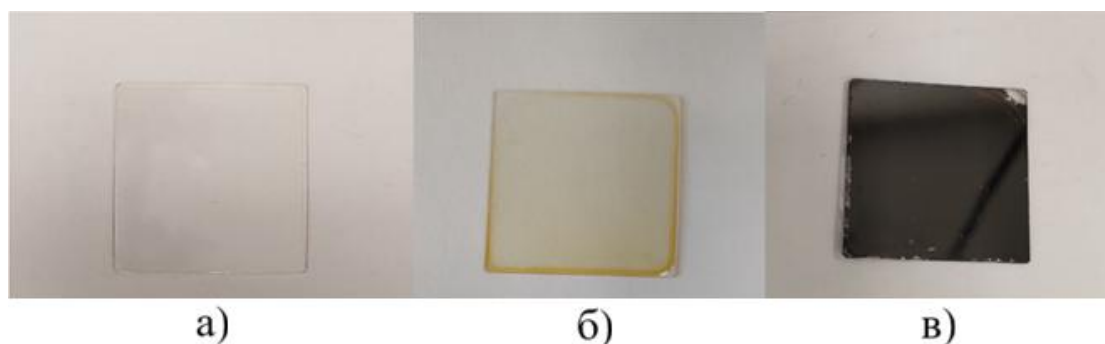


Рисунок 53 – Изменение цвета пленок СПАН на этапах тепловой обработки: а) исходный; б) стабилизация при 200 °С; в) карбонизация при 700 °С

Как можно видеть по рисунку 53 и рисунку 52, цвет СПАН отличается после стадии стабилизации при 200 °С, вероятно насыщенность цвета связана с толщиной образца, измеренная толщина пленки после стадии карбонизации составила 0,5 мкм, это меньше средней толщины СПАН в 20 раз, размеры волокон и порошка СПАН можно оценить по рисунку 54 и 55. Также различие в цвете можно видеть по краям подложки и центре, что также связано с градиентом по толщине.

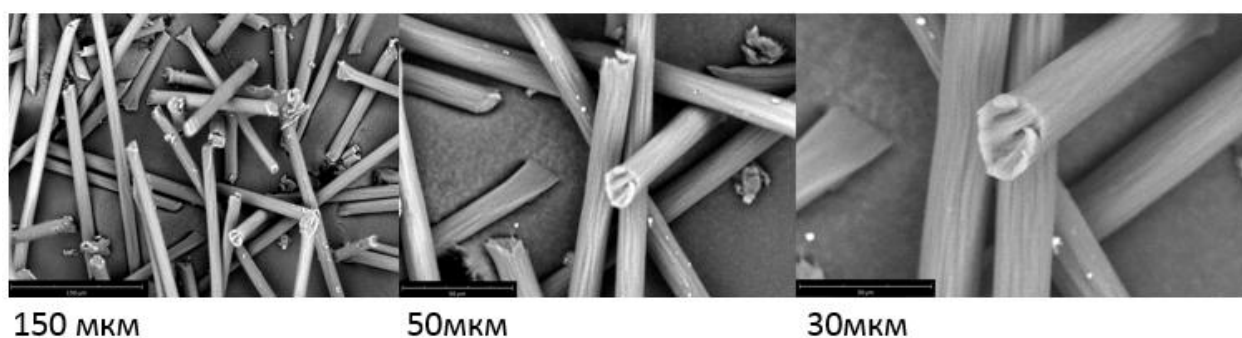


Рисунок 54 – Изображение СЭМ для образца СПАН200

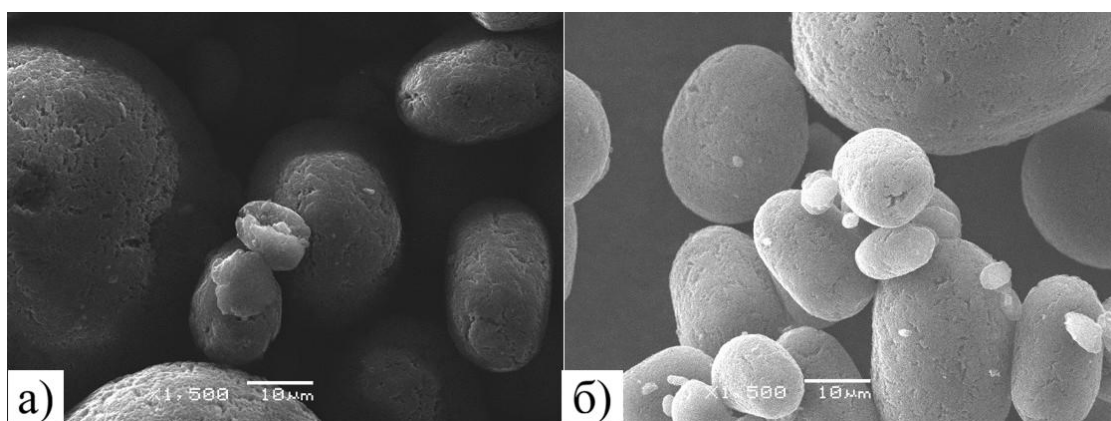


Рисунок 55 – Изображение СЭМ для образцов СПАН: а) СПАН250 б) СПАН800

4.2 Карбонизация сополимера акрилонитрила

Этап карбонизации проводился при разных температурах: 700, 800, 900 °С. При этом цвет после данной стадии не отличался. Черный цвет обусловлен появлением графитоподобной фазы (рисунок 56), которая также способствует уменьшению сопротивления в материале, и повышению электропроводящих свойств НУМ. Увеличение температуры нагрева СПАН способствует изменению содержания кристаллической и аморфной фазы. Изменения в содержании фаз термообработанного СПАН представлены в таблице 12 [59].

Промежуточная (П) – $d_{\max} = 3 \text{ \AA}$. Содержание графитоподобной фазы (Г) ($d(002) = 3,35 - 3,80 \text{ \AA}$) увеличивается от 41 до 66 % при обработке 700 °С, а промежуточная фаза с $d = 3 \text{ \AA}$ полностью исчезает. И полинафтенная (Н) – $d = 4,7 \text{ \AA}$, клатратная структура из нафтенных циклов, которые разделены метиленовыми группами.

Таблица 12 – Данные рентгенографического анализа

Т, °С	t, мин	Фазовый состав СПАН после нагрева, %					Характеристики Г		
		П	Г	Н	У1	У2	$d_{002}^G, \text{\AA}$	$L_c, \text{\AA}$	C_G
200	30	11	41	41	7	-	3,71	21	0,58
200	100	14	42	35	9	-	3,71	22	0,60
600	1/60		63	14	11	12	3,43	27	3,38
700	1/60		66	13	11	10	3,45	25	2,63

По данным рентгенографического анализа (таблица 12), можно видеть, что карбонизация СПАН при 700 °С уменьшает d_{002}^G от 3,71 до 3,45 Å, что способствует росту кристаллитов от 22 до 25 Å. При этом с уменьшением температуры карбонизации от 700 до 600 °С уменьшается и содержание графитоподобной фазы СПАН от 66 до 63 %. Г фаза аморфна, так как фрагменты плоскостей этой структуры смещены относительно друг друга и расположены хаотично, поэтому отсутствует дальний трехмерный порядок.

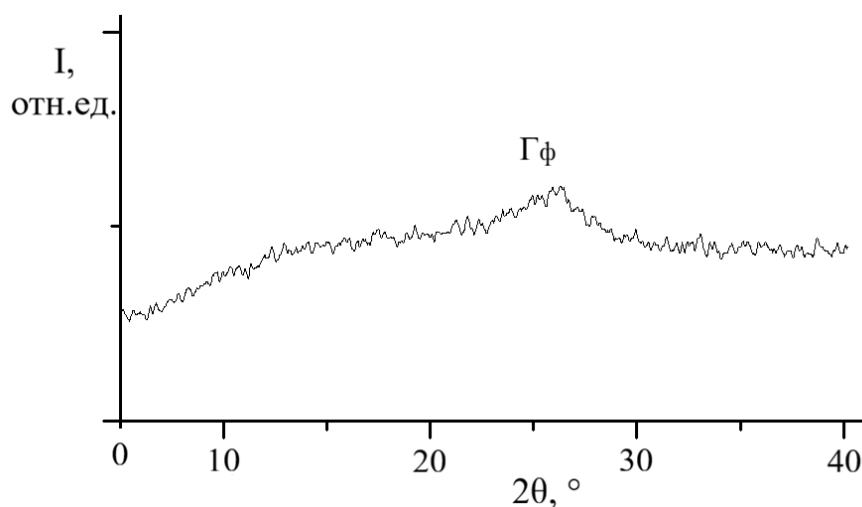


Рисунок 56 – Спектр РФА наноструктурированного углеродного материала

4.3 Основы технологии органического полупроводника на основе наноструктурированного углеродного материала

Учитывая все особенности получения пленок СПАН, стабилизации СПАН, воздействию ИК нагрева, а также карбонизацию СПАН предложен метод получения наноструктурированного углеродного материала (НУМ) из сополимера акрилонитрила (СПАН), представлен на схеме рисунка 57.

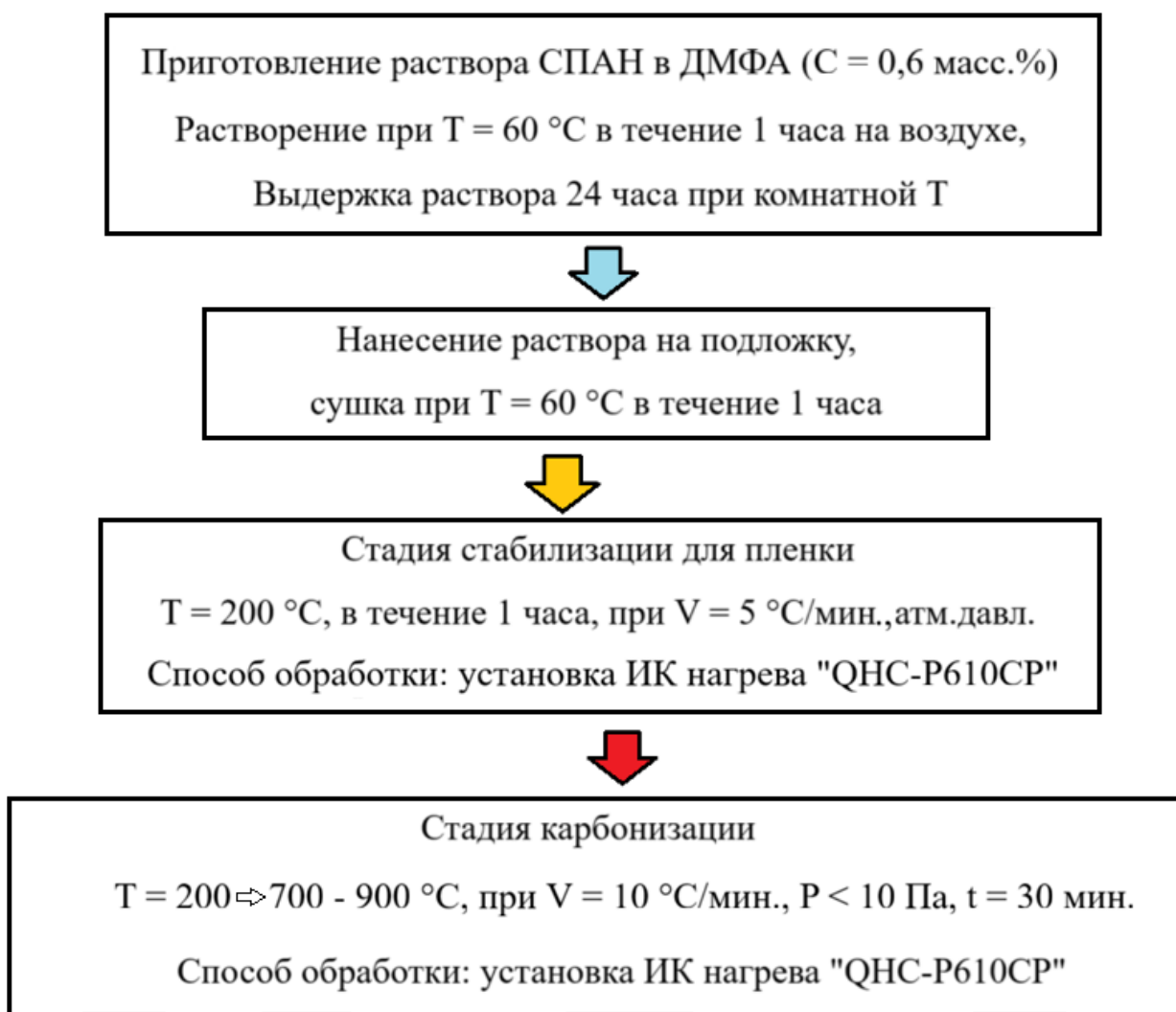


Рисунок 57 – Основы технологии органического полупроводника на основе НУМ

Основы технологии органического полупроводника включают в себя подготовку СПАН и непосредственно параметры синтеза НУМ.

Первый этап является подготовительным, происходит приготовление раствора СПАН в ДМФА с $C = 0,6$ масс.%, повышение температуры до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ способствует более активному растворению СПАН в ДМФА, но при этом данная температура не влияет на фазовый состав и деструкцию СПАН [115], затем раствор стабилизируется при комнатной температуре. Растворение СПАН необходимо для того, чтобы сформировать тонкую пленку. На втором этапе полученный раствор наносят на подготовленную диэлектрическую подложку из кварца методом налива и затем сушат также при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение часа на воздухе. Данный этап позволяет сформировать твердую тонкую пленку СПАН менее 1 мкм .

Следующий этап – окислительная стабилизация. Один из важнейших этапов синтеза наноструктурированного углеродного материала. На данном этапе несколько процессов

превращения формируют структуру СПАН: циклизация, дегидрирование, окисление и сшивание. В ходе этого этапа линейные молекулы СПАН циклизуются и образуются лестничные структуры (нафтиридиновые циклы) [148,85]. Циклическая структура позволяет увеличить термостабильность материала при последующей карбонизации. А система сопряженных связей способствует делокализации электронов и увеличению проводимости материала. С повышением температуры окислительной стабилизации до 200 °С увеличивается термостабильность СПАН, потери массы по данным ТГА уменьшаются от 23,11 до 15,79 %, для исходного и СПАН200ИК соответственно, при этом увеличивается $D(C=N/C=C)/D(CN)$ от 0 до 0,36. По данным масс спектроскопии на этапе окислительной стабилизации происходит выделение низкомолекулярных соединений, одним из таких является HCN, это продукт разрыва цепи и деструкции нитрильных групп. Увеличение температуры до 220 °С ускоряет процесс циклизации, усиливается эффект “ядро-оболочка” [72], но при этом деструкция нитрильных групп также увеличивается, а на данном этапе важно получить наиболее развитую систему сопряженных связей СПАН, то есть преобразовать как можно больше $C\equiv N$ в $C=N$ с получением цикла, при минимальных потерях $C\equiv N$.

Следующий этап – карбонизация, процесс проводился при температурах 700 – 900 °С, скорость нагрева до температуры выдержки составила – 10 °С/мин. Карбонизация способствует изменению в содержании фаз (подраздел 4.2), увеличивается графитоподобная фаза и увеличивается электропроводность. Химическая структура, сформированная на этапе стабилизации относится к классу органических полупроводников – полинафтиридины. Это класс азотсодержащих поли π -сопряженных органических полупроводников с системой полисопряженных связей. Протяженность такой системы напрямую влияет на электропроводность структуры [149]. При карбонизации происходит уменьшение межплоскостного расстояния и рост размеров кристаллитов (раздел 4.2). При этом увеличение содержания графитоподобной структуры, которая состоит из ароматических колец, увеличивает электропроводность материала. Также особенностью органических полупроводников с такой структурой является проявление протонной проводимости, более подробно механизм описан в главе 5.

4.4 Электрофизические свойства наноструктурированного углеродного материала

Результаты электропроводности полученного НУМ в зависимости от температуры карбонизации представлены на рисунке 58.

Удельное сопротивление пленки уменьшается в 100 раз при изменении температуры карбонизации от 700 до 900 °С, при этом электропроводность изменяется от 0,47 до 50,11 См/см,

данный диапазон находится в интервале между диэлектриками и проводниками, то есть относится к полупроводникам.

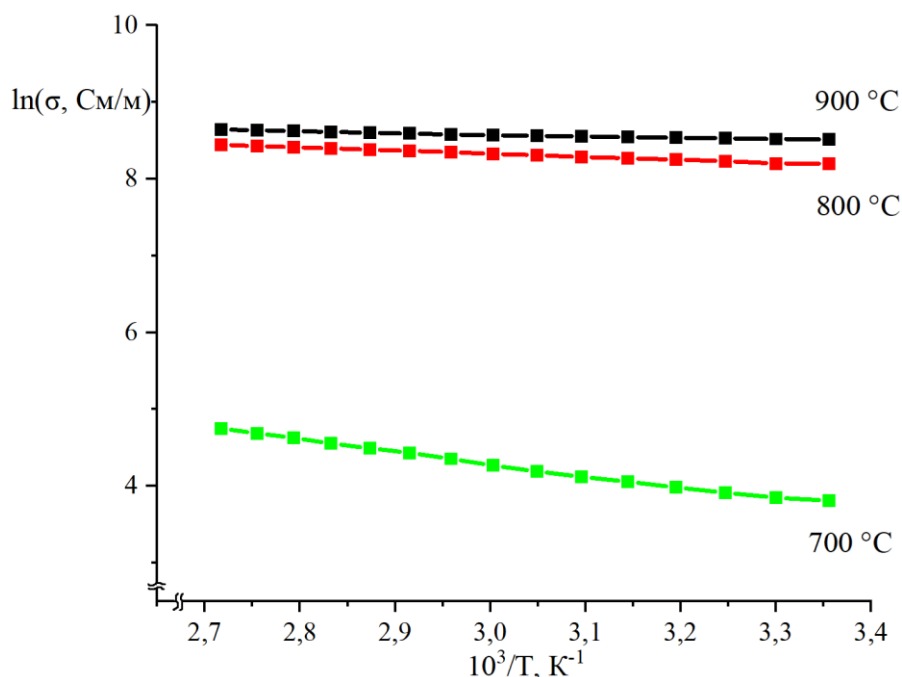


Рисунок 58 - Зависимость электропроводности пленок НУМ от температуры карбонизации: 1) 700 °С; 2) 800 °С; 3) 900 °С

Также по формуле 8, была вычислена E_g для всех пленок, результаты представлены в таблице 13.

Таблица 13 - Зависимость E_g от температуры карбонизации СПАН

T, °С	700	800	900
E_g , эВ	0,254	0,069	0,032

На сегодняшний день активно используются фотоприемники в инфракрасном диапазоне длин волн: 3 - 5 мкм и 8 – 12 мкм [150], и их потребность в области более длинных волн только возрастает. Фотопроводимость полупроводника характеризуется определенной длиной волны, так называемой красной границей фотоэффекта [151], поэтому используя эту связь между E_g и длиной волны, можно получить, что для длины волны в 10 мкм E_g должна находиться в области 0,113 – 0,138 эВ.

Зафиксировав параметры этапа стабилизации СПАН и время карбонизации, и изменяя только температуру карбонизации, предложено уравнение, которое показывает связь между E_g и T карбонизации, эВ:

$$E_g = 8 \cdot 10^{22} \cdot T^{-8,277}, \quad (10)$$

T – температура карбонизации, К.

Таким образом, чтобы получить E_g для представленного выше диапазона необходимо провести карбонизацию при 750 °С. Данный образец был изготовлен и проведены измерения зависимости удельного сопротивления от температуры, результаты представлены на рисунке 59.

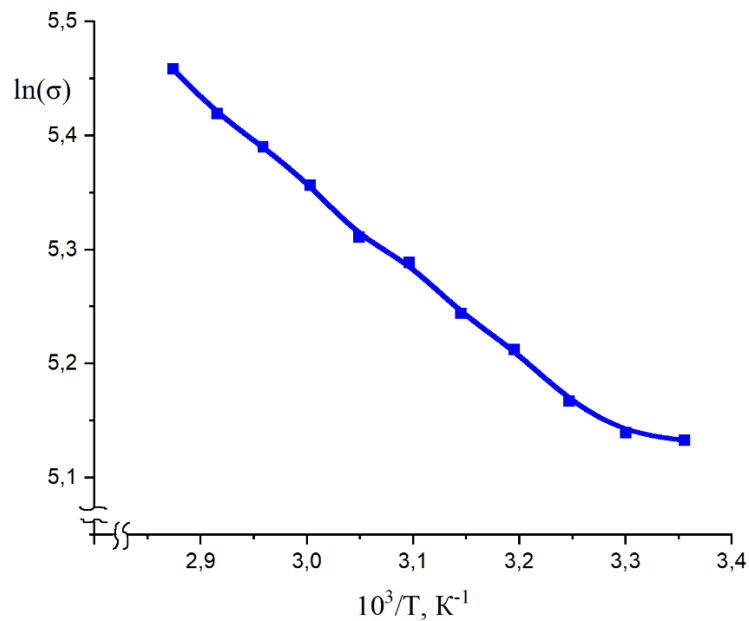


Рисунок 59 – Зависимость электропроводности НУМ, карбонизированного при 750 °С от T

Вычисленная по данным рисунка 59, E_g составила 0,122 эВ, что отличается от теоретически рассчитанного по формуле 10 на 0,002 эВ. Таким образом, разница между экспериментальным и теоретическим значением E_g составила 1,64 %.

Таким образом, представленная схема получения НУМ позволяет получить органический полупроводник свойствами которого возможно контролируемо управлять в следующих пределах: электропроводность (σ) изменяется от 0,47 до 50,11 См/см, а E_g от 0,254 до 0,032 эВ при изменении T карбонизации от 700 до 900 °С. Часть результатов раздела опубликована в [138, 152].

Глава 5. Изготовление и свойства сенсора на влажность на основе наноструктурированного углеродного материала

Для исследования свойств для практического применения был подготовлен НУМ из СПАН, который проходил стадию стабилизации и карбонизации при 200 и 700 °С соответственно. Основные этапы изготовления сенсора на влажность в виде плёнки НУМ представлены на рисунке 57.

Испытания НУМ полученного с использованием определенного режима тепловой обработки [153] на использование в качестве сенсора влажности показали, что удельное сопротивление материала изменяется (рисунок 60) при изменении влажности окружающей среды. Испытания проводили четырехзондовым методом измерения удельного сопротивления ВИК УС 07, при изменении влажности, которая фиксировалась гигрометром Xiaomi Mijia Temperature and Humidity Monitor.

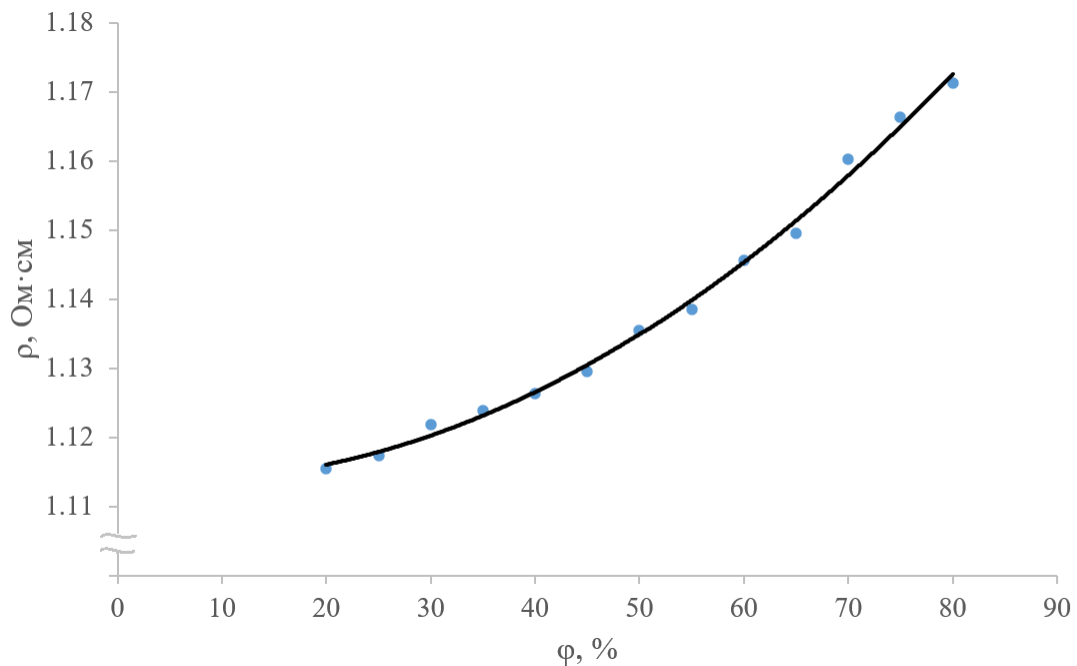


Рисунок 60 – Зависимость ρ пленки НУМ от ϕ окружающей среды

Как обсуждалось в главе 1, электропроводность СПАН может характеризоваться не только электронами. В зависимости от параметров тепловой обработки, в структуре также могут оставаться такие элементы как: азот, водород, которые вносят свой вклад в проводимость материала. Согласно [50] возможно образование протонной проводимости, которая будет конкурировать с электронной проводимостью, понижая общую электропроводность и повышая сопротивление. Атом водорода попадая на поверхность НУМ образует химическую связь с

углеродом, для этого он должен преодолеть энергетический барьер. Квантово-химический расчет в [115] показал, что происходит перенос электронной плотности от Н к поверхностному слою материала и атом Н водорода становится ионом H^+ (протон). И как показало исследование [115] миграция протона вероятна двумя разными путями, каждый из которых эффективен при определенном поверхностном составе материала. Также согласно [116-117] электронная плотность адсорбированных атомов может смещаться на атомы основного материала. С повышением влажности окружающей среды происходит уменьшение электропроводности НУМ, по-видимому при гидратации увеличивается концентрация подвижных протонов, при этом электронная плотность адсорбированных атомов молекул H_2O смещается на атомы основного материала, это сопровождается уменьшением концентрации электронов или дырок, для полупроводника НУМ р-типа происходит нейтрализация акцепторов, снижая число дырок.

Специально для сенсора была изготовлена структура, представленная на рисунке 61(а), данная структура представляет собой диэлектрическую подложку с нанесенными на нее металлическими контактами из меди. На данную структуру наносили исследуемый материал, рисунок 61(б).

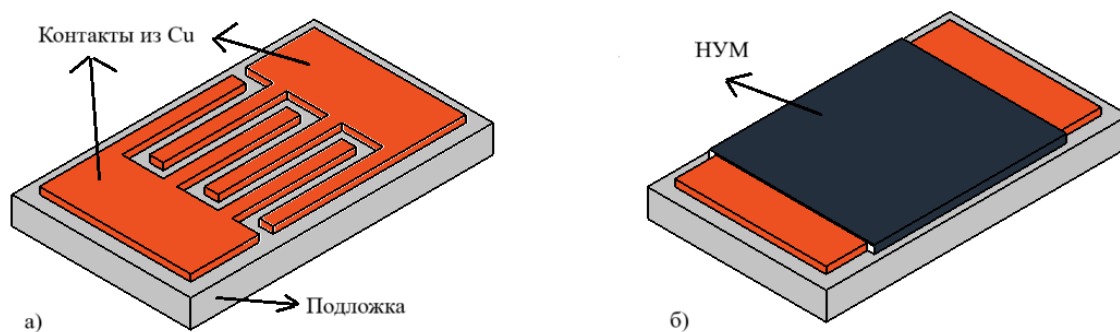


Рисунок 61 – Сенсор на основе НУМ: а) основа для пленки; б) вид сенсора с плёнкой НУМ

Полученная структура показала отличную реакцию на изменение влажности окружающей среды. Изменение сопротивления полученного образца составляло от $4,4 \cdot 10^{11}$ до $7 \cdot 10^6$ Ом, для ф 20 и 100 %. Данная зависимость представлена на рисунке 62.

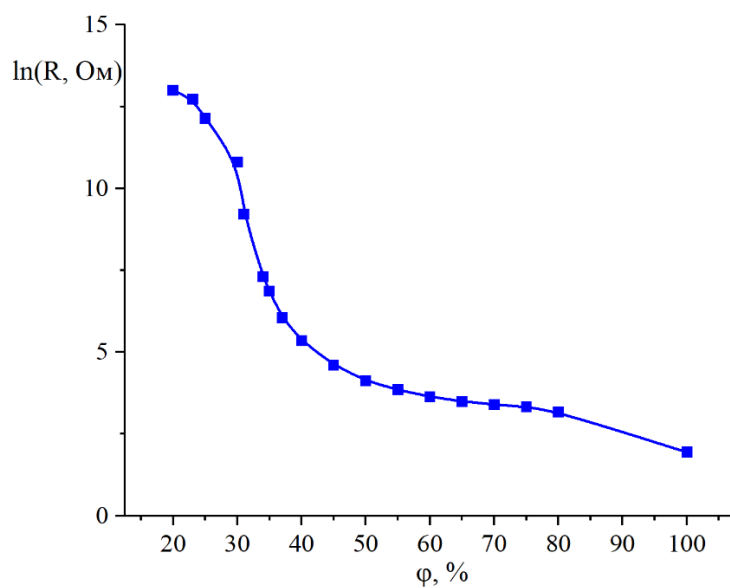


Рисунок 62 – Зависимость сопротивления сенсора на основе НУМ от влажности окружающего воздуха

Таким образом, исследовав стадию стабилизации СПАН и определив свойства после карбонизации возможно контролируемо получать необходимые свойства, например, изменять реакцию сенсора на влажность. Модель сенсора, представленная в данной главе, показала реакцию на влажность окружающей среды φ от 20 до 80 % (Приложение 1).

Общие выводы

Таким образом проведена разработка основ технологии наноструктурированного углеродного материала на основе сополимера акрилонитрила при ИК нагреве. Проведены исследования физических и химических свойств НУМ, влияние условий синтеза на свойства получаемого НУМ. По результатам работы сделаны следующие выводы:

1. Разработаны основы технологии наноструктурированного углеродного материала на основе сополимера акрилонитрила при ИК нагреве, заключающиеся в следующем: выбор исходных реактивов, растворение, сушка пленок, термообработка в реакционной камере установки ИК нагрева.

2. Впервые на основе изучения кинетики и механизма образования НУМ на основе СПАН при ИК-нагреве, содержащим акрилонитрил ($C = 93$ масс.%), метилакрилат ($C=5,7$ мас.%) и 2-акриламид-2-метилпропансульфонат натрия ($C=1,3$ мас.%), установлено, что увеличение температуры предварительной обработки до $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к уменьшению (E_a) и (k_0) по сравнению с исходным полимером от $90,9$ до $53,3$ кДж/моль и от $3,1 \cdot 10^6$ до $1,1 \cdot 10^3$ мин⁻¹, соответственно, что подтверждает возникновение диффузионных ограничений, а температура обработки $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ способствует инициированию циклизации и образованию сопряженной структуры в связи с чем увеличивается $|\Delta H|$ от 425 до 591 Дж/г и увеличивается $D(C=N/C=C)/D(CN)$ от 0 до $0,450$, для исходного и СПАН200, соответственно.

3. При нагреве до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ начинают происходить изменения в структуре, что по данным РФА выражается уменьшением интенсивности пика основной упорядоченной фазы СПАН, которая характеризуется $d = 0,525$ нм, а из ИК спектров следует увеличение отношений $D(C=N/C=C)/D(CN)$, $D(CH)/D(CN)$, $D(CO)/D(CN)$ от 0 до $0,43$ и от $0,79$ до $1,18$, от $0,10$ до $0,97$ соответственно, по сравнению с этими величинами для исходного полимера, показывая, что модификация структуры начинается с реакции циклизации нитрильных групп, за которой следует процесс дегидрирования и окисления.

4. Увеличение температуры предварительной обработки способствует возникновению структуры “ядро-оболочка”, при этом возрастает значение T_p , $T_{га}$ на кривой ТГА от $287,0$ до $>350\text{ }^{\circ}\text{C}$, по ДСК T_p , $ДСК$ увеличивается от $294,9$ до $300,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, для исходного и СПАН250, соответственно, при этом после предварительной обработки при $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, по данным ИК спектроскопии присутствует пик $-C\equiv N$ ($\nu = 2240\text{ см}^{-1}$) отвечающий за исходную структуру как и по РФА пик $d = 0,525$ нм также есть, таким образом образовавшаяся оболочка сохраняет от преобразования внутреннюю часть.

5. Впервые на основе превращений в СПАН показано ускорение превращений при ИК нагреве в результате синергетического эффекта ИК-излучения при $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа:

наблюдается понижение $|\Delta H|$ от 214,4 до 19,8 Дж/г, потери (Δm) от 12,79 до 8,61 %, отношение $D(C=N/C=C)/D(CN)$ увеличивается от 5,58 до 21 для кондуктивного и ИК нагрева, соответственно.

6. Разработаны основы технологии органического полупроводника на основе НУМ со следующими свойствами: электропроводность (σ) - от 0,47 до 50,11 См/см, а E_g - от 0,254 до 0,032 эВ при изменении T карбонизации от 700 до 900 °С; сенсора на основе НУМ для определения влажности в диапазоне ϕ от 20 до 80 %. (Свидетельство о регистрации ноу-хау № 07–219–2025. Акт о применении сенсорного датчика влажности для контроля влажности окружающей среды на производстве ООО ФНПП «Салута-М»).

Список литературы

1. Kim M.I., Park M.S., Lee Y.S. Cellulose-based carbon fibers prepared using electron-beam stabilization // *Carbon*. – 2016. – V. 18. – P. 56 – 61.
2. Беркович А.К. Синтез полимеров на основе акрилонитрила. Технология получения ПАН и углеродных волокон: учеб. пособие / А.К. Беркович, В.Г. Сергеев, В.А. Медведев. – М.: МГУ, 2010.
3. Lewandowska A.E., Soutis C., Savage L., Carbon fibres with ordered graphitic-like aggregate structures from a regenerated cellulose fiber precursor // *Compos. Sci. Technol.* – 2015. – V. 116. – P. 50 – 57.
4. Seung Hwa Yoo, Sejoon Park, Youngkyu P. Facile method to fabricate carbon fibers from textile-grade polyacrylonitrile fibers based on electron-beam irradiation and its effect on subsequent thermal stabilization process // *Carbon*. – 2017. – V. 118. – P. 106 – 113.
5. Rahaman M.S.A., Ismail A.F., Mustafa A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber // *Polymer Degradation and Stability*. – 2007. – V. 92. – P. 1421 – 1432.
6. Szepcsika B., Pukanszky B. The mechanism of thermal stabilization of polyacrylonitrile. // *Thermochimica Acta*. 2019. V. 671. P. 200–208.
7. Стяпшин В. М. и др. Синтез лазерно-индуцированного графена с помощью диодного лазера на длине волны 450 нм // *Квантовая электроника*. – 2025. – Т. 55. – №. 1. – С. 36-44.
8. Rastogi P., Njuguna J., Kandasubramanian B. Exploration of elastomeric and polymeric liquid crystals with photothermal actuation: a review // *European Polymer Journal*. – 2019. – V. 121. – P. 109287.
9. Ситнов М.А., Козлов В.В. Стабилизация полиакрилонитрила на воздухе инфракрасным излучением // *Перспективные научные исследования молодых ученых: сборник статей всероссийской научной конференции (Северодвинск, Ноябрь 2022)*. – СПб.: ГНИИ «Нацразвитие». – 2022. – С. 30-33.
- 10 Свиридов Е. Б., Дубовый В. К. Книга о полимерах: свойства и применение, история и сегодняшний день материалов на основе высокомолекулярных соединений / Сев. (Арктич.) федер. ун-т. - 2-е изд., испр. и доп. - Архангельск: САФУ, 2016. – 392 с.;
- 11 Бисанова С. А. Исторический аспект возникновения и развития промышленного производства полистирола // *Вестник магистратуры*. – 2017. – С. 4 – 9;
- 12 Godara S. S. et al. Review on history and characterization of polymer composite materials // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – V. 44. – P. 2674-2677;
- 13 Yang S. et al. Development and application of carbon fiber in batteries // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – V. 384. – P. 1 – 20.

- 14 Iqbal S., Ahmad S. Recent development in hybrid conducting polymers: synthesis, applications and future prospects // Journal of industrial and engineering chemistry. – 2018. – V. 60. – P. 53 – 84;
- 15 Fitzer E. Pan-based carbon fibers—present state and trend of the technology from the viewpoint of possibilities and limits to influence and to control the fiber properties by the process parameters // Carbon. – 1989. – V. 27. – №. 5. – P. 621-645.
- 16 Wangxi Z., Jie L., Gang W. Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers // Carbon. – 2003. – V. 41. – №. 14. – P. 2805-2812.
- 17 Homayoonnia S., Zeinali S. Design and fabrication of capacitive nanosensor based on MOF nanoparticles as sensing layer for VOCs detection // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2016. – V. 237. – P. 776-786.
- 18 Niu B. et al. Preparation of MOF-199 / polyacrylonitrile nanofiber membrane and its application in the preparation of flexible VOC gas sensors // Microchemical Journal. – 2023. – V. 191. – P. 108815.
- 19 Song L. et al. Comparative study of methanol gas sensing performance for SnO₂ nanostructures by changing their morphology // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2020. – V. 111. – P. 104986.
- 20 Chakraborty B. et al. Understanding the highly selective methanol sensing mechanism of electrodeposited pristine MoS₂ using first principle analysis // IEEE Sensors Journal. – 2021. – V. 21. – №. 15. – P. 16484-16491.
- 21 Phasuksom K., Prissanaroon-Ouajai W., Sirivat A. A highly responsive methanol sensor based on graphene oxide/polyindole composites // RSC advances. – 2020. – V. 10. – №. 26. – P. 15206-15220.
- 22 Wongchoosuk C. et al. Portable electronic nose based on carbon nanotube-SnO₂ gas sensors and its application for detection of methanol contamination in whiskeys // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2010. – V. 147. – №. 2. – P. 392-399.
- 23 Семенистая Т. В. Получение пленок медьсодержащих полиакрилонитрила для химических сенсоров газов и исследование их свойств // Инженерный вестник Дона. – 2008. – №. 2. – С. 197-209.
- 24 Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. Нижний Новгород: Изд.ННГУ, 1993.
- 25 Lakeman C. D. E. et al. Coiled carbon fibers from PAN precursors // Materials Letters. – 1992. – V. 13. – №. 6. – P. 330-335.
- 26 Narita K. et al. A plastic-based bolometer array sensor using carbon nanotubes for low-cost infrared imaging devices // Sensors and Actuators A: Physical. – 2013. – V. 195. – P. 142-147.
- 27 Luo X. et al. Self-powered infrared detector enabled by interfacial anchoring and thermal reinforcement // Nano Trends. – 2024. – V. 8. – P. 100061.

- 28 Wang H. et al. Achieving milliwatt level solar-to-pyroelectric energy harvesting via simultaneous boost to photothermal conversion and thermal diffusivity // *Nano Energy*. – 2023. – V. 108. – P. 108184.
- 29 Kwak D. et al. Investigation of radiation power and carbon evaporation in infrared sensor bolometer // *Fusion Engineering and Design*. – 2024. – V. 203. – P. 114421.
- 30 Kozicki M. et al. Doped polyacrylonitrile fibres as UV radiation sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2015. – V. 213. – P. 234-243.
- 31 Rehan M. et al. Development of multifunctional polyacrylonitrile/silver nanocomposite films: Antimicrobial activity, catalytic activity, electrical conductivity, UV protection and SERS-active sensor // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2020. – V. 9. – №. 4. – P. 9380-9394.
- 32 Hamouche H. et al. Humidity sensor based on keratin bio polymer film // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2018. – V. 282. – P. 132-141.
- 33 Rodahl M., Höök F., Kasemo B. QCM operation in liquids: An explanation of measured variations in frequency and Q factor with liquid conductivity // *Analytical Chemistry*. – 1996. – V. 68. – №. 13. – P. 2219-2227.
- 34 Rianjanu A. et al. Quartz crystal microbalance humidity sensors integrated with hydrophilic polyethyleneimine-grafted polyacrylonitrile nanofibers // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2020. – V. 319. – P. 128286.
- 35 Qi P. et al. High-performance QCM humidity sensors using acidized-multiwalled carbon nanotubes as sensing film // *IEEE Sensors Journal*. – 2018. – V. 18. – №. 13. – P. 5278-5283.
- 36 Ren X. et al. Quartz crystal microbalance sensor for humidity sensing based on layer-by-layer self-assembled PDDAC/graphene oxide film // *IEEE Sensors Journal*. – 2018. – V. 18. – №. 23. – P. 9471-9476.
- 37 Ding X. et al. A QCM humidity sensor based on fullerene/graphene oxide nanocomposites with high quality factor // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2018. – V. 266. – P. 534-542.
- 38 Qi P. et al. Chitosan wrapped multiwalled carbon nanotubes as quartz crystal microbalance sensing material for humidity detection // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2020. – V. 560. – P. 284-292.
- 39 Yao Y. et al. Facile fabrication of high sensitivity cellulose nanocrystals based QCM humidity sensors with asymmetric electrode structure // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2020. – V. 302. – P. 127192.
- 40 Ho C. Y., Wu Y. S. Diamine decorated graphene oxide film on quartz crystal microbalance for humidity-sensing analysis // *Applied Surface Science*. – 2020. – V. 510. – P. 145257.

- 41 Chen Q. et al. High-sensitivity, fast-response quartz crystal microbalance humidity sensors coated with nanodiamond/halloysite nanotube composites // *Microchemical Journal*. – 2024. – V. 200. – P. 110364.
- 42 Tang M. et al. Ultra-sensitive humidity QCM sensor based on sodium alginate/polyacrylonitrile composite film for contactless Morse code communication // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2024. – V. 407. – P. 135429.
- 43 Peng L. M., Zhang Z., Wang S. Carbon nanotube electronics: recent advances // *Materials today*. – 2014. – V. 17. – №. 9. – P. 433-442.
- 44 Arana G., Gamboa F., Avilés F. Piezoresistive and thermoresistive responses of carbon nanotube-based strain gauges with different grid geometric parameters // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2023. – V. 359. – P. 114477.
- 45 Zhang B. et al. Changing the potassium-based activation path to prepare coal-based porous carbon with more graphitic or graphene structures for high-performance organic supercapacitors // *Carbon*. – 2024. – V. 219. – P. 118812.
- 46 Hussain A. et al. Electrospun PEI/PAN membrane for advanced Zn ion hybrid supercapacitors // *Journal of Energy Storage*. – 2024. – V. 84. – P. 110974.
- 47 Hasan I. et al. Decoration of multi-walled carbon nanotubes with nickel oxide quantum dots for high-performance electrochemical supercapacitors // *Diamond and Related Materials*. – 2025. – P. 112096.
- 48 Bezzon V. D. N. et al. Carbon nanostructure-based sensors: a brief review on recent advances // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2019. – V. 2019.
- 49 Наджари Х. и др. Изучение оптических свойств углеродных нанотрубок и их современных приложений // *Качество и жизнь*. – 2018. – №. 2. – С. 57-61.
- 50 Земцов Л. М. и др. Углеродные наноструктуры на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2006. – Т. 48. – №. 6. – С. 977-982.
- 51 Козлов В. В. и др. Протонная проводимость углеродных наноструктур на основе пиролизованного полиакрилонитрила и ее практическое применение // *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. – 2008. – №. 1. – С. 59-65.
- 52 Кожитов Л. В. и др. Новые металлоуглеродные нанокомпозиты и углеродный нанокристаллический материал с перспективными свойствами для развития электроники // *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. – 2015. – №. 3. – С. 59-67.

53 Qin J. et al. Growing carbon nanotubes on continuous carbon fibers to produce composites with improved interfacial properties: A step towards commercial production and application // *Composites Science and Technology*. – 2021. – V. 211. – P. 108870.

54 Peijs T., Kirschbaum R., Lemstra P. J. Chapter 5: A critical review of carbon fiber and related products from an industrial perspective // *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. – 2022. – V. 5. – № 2. – P. 90-106.

55 Копылова Д. С. и др. Болومتر на основе однослойных углеродных нанотрубок и гибридных материалов // *Квантовая электроника*. – 2016. – Т. 46. – №. 12. – С. 1163-1169.

56 Капаев И. В., Саввин В. Л., Казарян Г. М. Численное моделирование транспорта заряженных частиц в графене // *ФИЗИКА И ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОВОЛН. ЭЛЕКТРОДИНАМИКА*. – 2019. – С. 28.

57 Li X. et al. Highly conducting graphene sheets and Langmuir–Blodgett films // *Nature nanotechnology*. – 2008. – V. 3. – №. 9. – P. 538-542.

58 Ono K. et al. Direct evidence for highly developed graphene in PAN-based carbon fibers // *Carbon Trends*. – 2021. – V. 5. – P. 100136.

59 Kozlov V.V., Kostishin V.G., Sitnov M.A., Godaev B.S. Study of the properties of nanocomposites based on thermally-treated-polyacrylonitrile (review). *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. – 2022. – V. 88. – No. 8. – P. 35-46.

60 Shiri M., Hashemifard S. A., Abdi G. The potential of microalgae *Dunaliella salina* to treat shrimp pond wastewater in a PAN/GO membrane bioreactor // *Chemosphere*. – 2023. – V. 318. – P. 138001.

61 Yu S. et al. Electrospun PAN-based graphene/SnO₂ carbon nanofibers as anodic electrocatalysis microfiltration membrane for sulfamethoxazole degradation // *Journal of Membrane Science*. – 2020. – V. 614. – P. 118368.

62 Dai M. et al. Hierarchical configuration design of PAN/Gr@ MWCNTs composite film with superior electromagnetic shielding and excellent joule heating via in-situ sedimentation strategy // *Composites Communications*. – 2025. – V. 53. – P. 102197.

63 Anku W. W. et al. Photocatalytic degradation of pharmaceuticals using graphene based materials // *A new generation material graphene: applications in water technology*. – 2019. – P. 187-208.

64 Беленков Е. А., Грешняков В. А. Классификация структурных разновидностей углерода // *Физика твердого тела*. – 2013. – Т. 55. – №. 8. – С. 1640-1650.

65 Раков Э. Нанотрубки и фуллерены. – Litres, 2017.

66 Кожитов Л.В., Косушкин В.Г., Крапухин В.В., Пархоменко Ю.Н. “Технология материалов микро- и наноэлектроники”. М.: МИСиС. 2007 г. 544 с.

67 Субоч А. С. Свойства, применение, получение фуллеренов. – 2023.

68 Кожитов Л.В., Емельянов С.Г., Косушкин В.Г., Стрельченко С.С., Пархоменко Ю.Н., Козлов В.В. Технология материалов микро- и наноэлектроники. Юго-Зап. гос. университет. Курск, 2012. 862 с.

69 Wu Y. et al. A novel Pebax-C60 (OH) 24/PAN thin film composite membrane for carbon dioxide capture //Separation and Purification Technology. – 2019. – V. 215. – P. 480-489.

70 Shetti N. P. et al. Versatile fullerenes as sensor materials // Materials Today Chemistry. – 2021. – V. 20. – P. 100454.

71 Qian S. et al. Ultrafast optical Kerr effect of the C60-PAN copolymer film //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2000. – V. 61. – №. 7. – P. 1069-1073.

72 Kozlov V.V., Vasilev A.A., Gorichev I.G., Kalashnik A.T., Kostishin V.G., Tabarov F.S., Godaev B.S., Sitnov M.A. Study of the properties for stabilized polyacrylonitrile thermally treated in air. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. – 2021. – V. 87. – No. 7. – P. 30-37.

73 Тарер А. А. Физико-химия полимеров. – Рипол Классик, 1978.

74 Adegbola T. A., Agboola O., Fayomi O. S. I. Review of polyacrylonitrile blends and application in manufacturing technology: recycling and environmental impact // Results in Engineering. – 2020. – V. 7. – P. 100144.

75 Беркович А. К. и др. Синтез полимеров на основе акрилонитрила. Технология получения ПАН и углеродных волокон //М.: МГУ. – 2010.

76 Wang D. et al. Preparation of cellulose acetate-polyacrylonitrile composite nanofibers by multi-fluid mixing electrospinning method: Morphology, wettability, and mechanical properties //Applied surface science. – 2020. – V. 510. – P. 145462.

77 Тимошков П. Н. и др. Существующие и перспективные технологии получения пан-волокон (обзор) //Труды ВИАМ. – 2019. – №. 11 (83). – P. 68-74.

78 Chennam P. K. et al. Synthesis of centrifugally spun polyacrylonitrile-carbon fibers // Journal of Materials Research and Technology. – 2024. – V. 28. – P. 2199-2205.

79 Han J. et al. Electrospun core-shell nanofibrous membranes with nanocellulose-stabilized carbon nanotubes for use as high-performance flexible supercapacitor electrodes with enhanced water resistance, thermal stability, and mechanical toughness //ACS applied materials & interfaces. – 2019. – V. 11. – №. 47. – P. 44624-44635.

80 Shen T. et al. Crystalline and pseudo-crystalline phases of polyacrylonitrile from molecular dynamics: Implications for carbon fiber precursors // Polymer. – 2018. – V. 155. – P. 13-26.

81 Bartczak Z. Deformation of semicrystalline polymers—the contribution of crystalline and amorphous phases // Polimery. – 2017. – V. 62. – №. 11-12. – P. 787-799.

82 Ali A. B. et al. Polyacrylonitrile (PAN) based electrospun carbon nanofibers (ECNFs): Probing the synergistic effects of creep assisted stabilization and CNTs addition on graphitization and low dimensional electrical transport // *Carbon*. – 2021. – V. 172. – P. 283-295.

83 Fennessey S. F., Farris R. J. Fabrication of aligned and molecularly oriented electrospun polyacrylonitrile nanofibers and the mechanical behavior of their twisted yarns // *Polymer*. – 2004. – V. 45. – №. 12. – P. 4217-4225.

84 Arias-Monje P. J. et al. Processing, structure and properties of polyacrylonitrile fibers with 15 weight percent single wall carbon nanotubes // *Polymer*. – 2020. – V. 211. – P. 123065.

85 Rahaman M. S. A., Ismail A. F., Mustafa A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber // *Polymer degradation and Stability*. – 2007. – V. 92. – №. 8. – P. 1421-1432.

86 Soulis S. et al. Impact of alternative stabilization strategies for the production of PAN-based carbon fibers with high performance // *Fibers*. – 2020. – V. 8. – №. 6. – P. 33.

87 Mapazi O. et al. High temperature thermochromic polydiacetylene supported on polyacrylonitrile nanofibers // *Polymer*. – 2018. – V. 149. – P. 106-116.

88 Кожитов Л. В., Козлов В. В., Крапухин В. В. Создание для наноэлектроники новых материалов на основе углеродного нанокристаллического материала и металлополимерных нанокомпозитов // *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. – 2006. – №. 4. – P. 4-10.

89 Zou Y. et al. Influence of pre-oxidation on mechanical properties of single electrospun polyacrylonitrile nanofiber // *Materials Today Communications*. – 2021. – V. 26. – P. 102069.

90 Mondal M. I. H. et al. Carbon fibres and carbon nanofibres—synthesis, structure, and advanced applications // *Technical Organic and Inorganic Fibres from Natural Resources*. – Elsevier Science Ltd, 2025. – P. 353-378.

91 Zeng J. et al. Interaction between thermal stabilization temperature program, oxidation reaction, and mechanical properties of polyacrylonitrile (PAN) based carbon fibers // *Diamond and Related Materials*. – 2024. – V. 141. – P. 110588.

92 Nguyen N. L. T. et al. PAN-precursor to carbon fibre: An investigation of manufacture and material properties for varying comonomer composition // *Polymer Degradation and Stability*. – 2024. – V. 227. – P. 110835.

93 Yoo S. H. et al. Facile method to fabricate carbon fibers from textile-grade polyacrylonitrile fibers based on electron-beam irradiation and its effect on the subsequent thermal stabilization process // *Carbon*. – 2017. – V. 118. – P. 106-113.

94 Козлов В. В., Коровушкин В. В. АНАЛИЗ МАГНЕТИТА В НАНОКОМПОЗИТЕ FE₃O₄/C // *Химический бюллетень*. – 2022. – Т. 5. - № 5. - С. 30-41.

- 95 Wang Y. et al. Structural identification of polyacrylonitrile during thermal treatment by selective ^{13}C labeling and solid-state ^{13}C NMR spectroscopy // *Macromolecules*. – 2014. – V. 47. – №. 12. – P. 3901-3908.
- 96 Jang D. et al. Strategies for the production of PAN-Based carbon fibers with high tensile strength // *Carbon*. – 2022. – V. 186. – P. 644-677.
- 97 Nguyen N. L. T. et al. Using higher rates of stabilization of a wet-spun pan fibre to understand the effect of microstructure on the tensile and compressive properties of carbon fibre // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2024. – V. 187. – P. 108524.
- 98 Nguyen N. L. T. et al. Increasing oxygen diffusion during rapid stabilization of a PAN precursor fibre and its impact on the microstructure and properties of carbon fibre // *Materials Today Communications*. – 2025. – P. 112329.
- 99 Ma Q. et al. The densification mechanism of polyacrylonitrile carbon fibers during carbonization // *New carbon materials*. – 2016. – V. 31. – №. 5. – P. 550-554.
- 100 Choi J. et al. Evolution of structural inhomogeneity in polyacrylonitrile fibers by oxidative stabilization // *Carbon*. – 2020. – V. 165. – P. 225-237.
- 101 Lei S. et al. The formation of conjugated structure and its transformation to pseudo-graphite structure during thermal treatment of polyacrylonitrile: effect of molecular composition and configuration // *High Performance Polymers*. – 2017. – V. 29. – №. 9. – P. 1097-1109.
- 102 Chen L. et al. New insights into orientation differences between skin and core regions of polyacrylonitrile fibers during pre-stabilization with the stretching process // *Polymer*. – 2020. – V. 210. – P. 123043.
- 103 Gao H. et al. Polyacrylonitrile-induced formation of core-shell carbon nanocages: Enhanced redox kinetics towards polysulfides by confined catalysis in Li-S batteries // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – V. 408. – P. 127323.
- 104 Nunna S. et al. Radial structure and property relationship in the thermal stabilization of PAN precursor fibres // *Polymer Testing*. – 2017. – V. 59. – P. 203-211.
- 105 Lee J. E. et al. Radial microstructure development of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fibers // *Carbon*. – 2022. – V. 191. – P. 515-524.
- 106 Ma T. et al. Enhanced graphitization and reduced radial heterogeneity of carbon fibers inheriting from irradiated/thermo-chemically stabilized PAN-fibers // *Polymer*. – 2024. – V. 308. – P. 127347.
- 107 Xue Y. et al. Effect of the oxygen-induced modification of polyacrylonitrile fibers during thermal-oxidative stabilization on the radial microcrystalline structure of the resulting carbon fibers // *Polymer Degradation and Stability*. – 2013. – V. 98. – №. 11. – P. 2259-2267.

108 Meng L. et al. The effect of oxidation treatment with supercritical water/hydrogen peroxide system on intersurface performance for polyacrylonitrile-based carbon fibers // *Applied surface science*. – 2013. – V. 273. – P. 167-172.

109 Zhang C. et al. Hydrogen peroxide modified polyacrylonitrile-based fibers and oxidative stabilization under microwave and conventional heating—The 1st comparative study // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – №. 10. – P. 13385-13392.

110 Mochida I. et al. The introduction of a skin-core structure in mesophase pitch fibers by oxidative stabilization // *Carbon*. – 1990. – V. 28. – №. 1. – P. 193-198.

111 Liu L., Chen H., Pan D. Modification of polyacrylonitrile precursor fiber with hydrogen peroxide // *Fibers and polymers*. – 2012. – V. 13. – P. 587-592.

112 Lv C. J. et al. H₂O₂-assisted preparation of superhydrophilic polyacrylonitrile fabric and its application for the separation of oil/water mixture // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2022. – V. 646. – P. 129004.

113 Kao K., Хуанг В., Высоцкий З. З. Перенос электронов в твердых телах: Электрические свойства органических полупроводников: В 2-х ч.: Пер. с англ. Ч. 1. – Мир, 1984.

114 Байков Ю. М., Егоров В. М. Твердогидроксидные протонные проводники: суперионная проводимость, фазовые переходы, изотопный эффект, самоорганизующаяся микрогетерогенность // *Физика твердого тела*. – 2009. – Т. 51. – №. 1. – С. 33-42.

115 Козлов В. В. Разработка основ технологии новых металлоуглеродных нанокomпозитов и углеродного нанокристаллического материала под действием ИК нагрева полимеров. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. М.: НИТУ “МИСиС”. 2009. 308 с.

116 Иванченко Г. С., Лебедев Н. Г. Проводимость углеродных нанотрубок, обусловленная миграцией протонов по их поверхности // *Физика твердого тела*. – 2009. – Т. 51. – №. 11. – С. 2281-2286.

117 Запороцкова И. В., Перевалова Е. В., Запороцкова Н. П. Протонная проводимость нанотрубок на основе бора // *Физика волновых процессов и радиотехнические системы*. – 2011. – Т. 14. – №. 1. – С. 100-104.

118 Choi B. K., Park Y. H., Gong M. S. Ionic conductivity enhancement in Na₂SO₄–PAN polymer composites // *Materials Science and Engineering: B*. – 2005. – V. 119. – №. 2. – P. 177-181.

119 Якимова Л. С. Метод УФ-спектроскопии и его применение в органической и физической химии: Учебно-методическое пособие. – 2015.

120 Харланов А. Н., Шилина М. И. Инфракрасная спектроскопия для исследования адсорбционных, кислотных и основных свойств поверхности гетерогенных катализаторов // М.: МГУ. – 2011. – 110 с.

- 121 Тарасевич Б. Н. Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии //М.: МГУ. – 2012.
- 122 ГОСТ 29127-91. Пластмассы. Термогравиметрический анализ полимеров. Метод сканирования по температуре. – М.: ИПК издательство стандартов, 2015.
- 123 Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. – М.: Мир, 1972. – Т. 552.
- 124 Розовский А. Я. Гетерогенные химические реакции: кинетика и макрокинетика. – Наука, 1980.
- 125 Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. – Ленинград: Химия, 1990.
- 126 Емелина А. Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия //М.: МГУ. – 2009. – С. 42.
- 127 ГОСТ Р 56757–2015. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). – М.: Стандартиформ, 2016.
- 128 Кузнецова Г.А. Качественный рентгеновский анализ. – И.: ГОУ ВПО ИГУ, 2005. - 28 с.
- 129 Курзина И.А. Рентгеновский анализ нанопорошков / сост. Курзина И.А., Годымчук А.Ю., Качаев А.А. – Т.: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 14 с.
- 130 Изаак Т. И. и др. Состав и свойства нанокompозитов, полученных термическим разложением солей серебра, сорбированных полиакрилатной матрицей //Коллоидный журнал. – 2003. – Т. 65. – №. 6. – С. 788-794.
- 131 Четырехзондовый метод измерения удельного сопротивления полупроводников: методические указания к лабораторной работе / Рязан. гос. радиотехн. ун-т; сост.: Н.В. Вишняков, А.В. Васин, Н.А. Баскаков, В.Г. Литвинов. - Рязань, 2022. - 16 с.
- 132 Шалимова К. В. Физика полупроводников. – 1976.
- 133 Гольдин Л. Л. Руководство к лабораторным занятиям по физике. – 1973.
- 134 Лобацкая Е. М. Материаловедение и конфекционирование. – 2022. – 56 с.
- 135 Нгуен Х. В. и др. Исследование влияния содержания атомов N и H в углеродном материале на стабильность химической структуры с помощью квантово-химического расчета MNDO //Наукоемкие технологии. – 2013. – Т. 14. – №. 10. – С. 44-48.
- 136 Son S. Y., Jo A. Y., Jung G. Y., Chung Y. S., Lee S. Accelerating the stabilization of polyacrylonitrile fibers by UV irradiation // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2019. – V. 73. – P. 47-51.
- 137 Румынская, И. Г., Агранова, С. А., Новоселова, А. В., Романова, Е. П., Френкель, С. Я. Комплексообразование в макромолекулах полиакрилонитрила, модифицированных щелочью // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 1999. – Т. 41. – №. 7. – С. 1195-1199.

138 Ситнов М.А., Козлов В.В., Нечушкин С.Б. Синтез и свойства полупроводника на основе полиакрилонитрила после стадии стабилизации // Электронная техника. Серия 2: Полупроводниковые приборы. – 2025. – № 1. – С. 25-37.

139 Шумилова М. А., Трубачев А. В. О способе координации диметилформамида гадолинием (III) в смешаннолигандном комплексе // Химическая физика и мезоскопия. – 2009. – Т. 11. – №. 3. – С. 329-333.

140 Ситнов М.А. Процессы превращения в полиакрилонитриле при термообработке на воздухе: Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Е.И. Зимакова. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2021.

141 Козлов В.В. Особенности синтеза и свойства стабилизированного термообработанного полиакрилонитрила на воздухе / Козлов В.В., Васильев А.А., Табаров Ф.С., Ситнов М.А. // Юбилейная научная конференция ИНХС РАН [Электронный ресурс] – М. 2024, с. 164.

142 Калашник А. Т. и др. Свойства и структура полиакрилонитрильных волокон //Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2010. – Т. 52. – №. 11. – С. 2038-2043.

143 Ситнов М.А. Нелинейный процесс синтеза углеродного нанокристаллического материала под действием инфракрасного излучения: Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2022» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Е.И. Зимакова. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2022.

144 Moll V., Beć K. B., Grabska J., Huck C. W. Investigation of water interaction with polymer matrices by near-infrared (NIR) spectroscopy //Molecules. – 2022. – Т. 27. – №. 18. – С. 5882.

145 Tsuda Y. Infrared Spectra of Polyacrylonitrile Polymerized by Gamma-irradiation at Low Temperatures //Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1961. – Т. 34. – №. 7. – С. 1046-1048.

146 Ситнов М.А. Модификация нитрильной группы полиакрилонитрила под действием инфракрасного излучения: Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2023» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Е.И. Зимакова. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2023.

147 Nechushkin S.B., Nechushkin Yu.B., Sitnov M.A., Kozlov V.V. Study of thermal transformations and reactivity of polyacrylonitrile in heat treatment processes. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. – 2025. – V. 91. – No. 7. – P. 37-45.

148 Дятлов В. А. Акрилимидобразующие полимеры: синтез, свойства и применение //Москва. – 2015.

149 Дулов А. А. и др. Корреляция электропроводности с протяженностью сопряжения и межмолекулярными барьерами в полиазапорфиновых соединениях. Безметаллические олиго-и

полифталоцианины //Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2005. – Т. 47. – №. 10. – С. 1822-1831.

150 Кульчицкий Н.А., Наумов А.В., Старцев В.В. Охлаждаемые фотоприемные устройства ИК-диапазона на “Квантовых ямах” состояние и перспективы развития // ФОТОНИКА Учредители: АО" Рекламно-издательский центр" Техносфера". – 2022. – Т. 16. – №. 1. – С. 22-37.

151 Киселева Н. Н., Дударев В. А., Коржуев М. А. База данных по ширине запрещенной зоны неорганических веществ и материалов //Материаловедение. – 2015. – №. 7. – С. 3-8.

152 Ситнов М.А. Создание углеродного материала из полиакрилонитрила и влияние фактора механического воздействия на его свойства: Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2024» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Е.И. Зимакова. [Электронный ресурс] – М.: МОО СИПНН Н.Д. Кондратьева, 2024.

153 Свидетельство о регистрации ноу-хау: Козлов В.В., Ситнов М.А. Способ синтеза углеродного наноматериала на основе полиакрилонитрила чувствительного к влажности окружающего воздуха с помощью инфракрасного излучения. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС № 07-219-2025 ОИС от “06” июня 2025 г.

Приложение 1

(АКТ ВНЕДРЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИИ В ООО «ФНПП «Салута-М»)



ООО «ФНПП «Салута-М»

ИНН: 5017086005 КПП: 501701001
143500, Московская обл., г. Истра, ул. Московская, д. 48, пом. III-39, этаж 4
р/с 40702810923710001207 в Филиале "Центральный" Банка ВТБ (ПАО)
БИК 044525411 к/с 30101810145250000411
Тел. 8 (495) 797-92-97
www.saluta.ru. e-mail: info@saluta.ru

УТВЕРЖДАЮ
генеральный директор
ООО ФНПП «Салута-М»
Доктор биологических наук, профессор
Мануйлов Б.М.
«11» 04 2025 г.



АКТ

Внедрения результатов диссертационной работы Ситнова Михаила Андреевича «Разработка основ технологии синтеза нанокристаллического углеродного материала на основе полиакрилонитрила при инфракрасном нагреве»

Наша компания «Салута-М» является ведущим предприятием страны по производству БАДов, лечебных и лечебно-профилактических продуктов на основе сублимированного растительного сырья.

В результате выполненных в рамках диссертационной работы исследований изготовлены опытно-промышленные образцы компактных сенсорных датчиков, позволяющих с высокой точностью контролировать влажность окружающей среды и различных термолабильных материалов, например, свежих образцов растительного сырья.

В период с февраля 2024 года по настоящее время компания «Салута-М» апробировала и использует вышеупомянутые датчики для контроля влажности растительного сырья, поступающего на дальнейшую экстракцию, что позволяет оптимизировать соотношение количеств экстрагента (воды) и обрабатываемого сырья. Кроме этого, датчики влажности установлены в помещениях, где упаковывают сухие сублимированные образцы и необходим точный контроль и регулирование влажности окружающей среды.

Применение предложенных М.А. Ситновым датчиков влажности в условиях компании «Салута-М» позволило в значительной мере повысить культуру производства и стабильность качества готовой продукции.

Технолог ООО ФНПП «Салута-М»

Колесникова Н.А.

Профессор кафедры

«ТМЭ» НИТУ «МИСиС», д.т.н

Козлов В.В.

Аспирант кафедры «ТМЭ» НИТУ «МИСиС»

Ситнов М.А.