

С.П. Коноваленко, Т.В. Семенистая

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНОК КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩЕГО
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА С ПРИМЕНЕНИЕМ QSPR-МЕТОДОЛОГИИ**

Получено более 300 образцов пленок полиакрилонитрила (ПАН) и кобальтсодержащего ПАН с использованием разных температурно-временных режимов ИК-отжига в два этапа. Изучены электрофизические свойства и определены газочувствительные характеристики полученных пленок по отношению к диоксиду азота. Построена QSPR-модель для прогнозирования значений сопротивления газочувствительного материала пленок ПАН и кобальтсодержащего ПАН. Проведена проверка полученной математической модели на контрольной выборке образцов пленок кобальтсодержащего ПАН. Проведена апробация построенной QSPR-модели на пленках медьсодержащего ПАН, полученных в разных температурно-временных режимах ИК-отжига.

Наноккомпозитные материалы; QSPR-методология; газочувствительные материалы; металлсодержащие органические полимеры; ИК-отжиг; полиакрилонитрил.

S.P. Konovalenko, T.V. Semenistaya

**INVESTIGATION OF PROPERTIES OF COBALT-CONTAINING
POLYACRYLONITRILE FILMS USING QSPR-METHODOLOGY**

More than 300 samples of films based on polyacrylonitrile (PAN) and cobalt-containing PAN with different time-temperature modes of IR-pyrolize in two stages were obtained. Electrophysical properties of the films were studied and gas-sensitive characteristics of the films in relation to nitrogen dioxide were determined. To predict values of resistance of the gas-sensitive material of films based on PAN and cobalt-containing PAN QSPR-model was constructed. The resulting mathematical model was checked on testsample of cobalt-containing PAN films. The constructed QSPR-model was tested on sample of copper-containing PAN films which were fabricated at different time-temperature modes of IR-pyrolize.

Nanocomposite materials; QSPR-methodology; gas-sensing materials; metal-containing organic polymers; IR-pyrolize; polyacrylonitrile.

Различные преобразователи неэлектрических величин в электрические прочно заняли свое место в медицине. В последнее время интенсивно исследуют пленки металлсодержащих органических полимеров, которые с успехом могут быть использованы в качестве газочувствительного слоя датчиков [1], одним из основных достоинств которых является возможность их функционирования при температуре диапазона 17–40 °С.

Полиакрилонитрил (ПАН) $[-CH_2 - CH(CN) -]_n$ – представитель класса электропроводящих полимерных материалов, электрическая проводимость которых обусловлена непосредственно их структурой, образуемой в процессе получения полимера. Их характерной особенностью является электронная проводимость, которая обеспечивается химической структурой полимера – системой сопряженных двойных связей.

Область применения газочувствительных датчиков охватывает множество технологических и экологических задач, где необходим постоянный «on-line» контроль в газовой среде. Одним из перспективных направлений является создание на основе газочувствительных сенсоров приборов неинвазивной медицинской диагностики. Так, устройства контроля уровня окиси азота в дыхательных путях страдающих астмой позволит пациентам самостоятельно анализировать свое дыхание и при необходимости принимать минимальное количество профилактических ме-

дикаментов. Такие устройства сначала преобразует монооксид азота, содержащийся в дыхании человека, в диоксид азота, после чего поток воздуха поступает непосредственно на сенсор. Известно, что уровень окиси азота в выдыхаемом воздухе и воспаление в легких часто взаимосвязаны. Высокие показатели окиси азота – признак того, что астма у пациента является неконтролируемой.

В последние годы интенсивное развитие и применение в научных исследованиях вычислительной техники способствовало формированию междисциплинарного научного направления – компьютерного анализа и синтеза химических структур для создания соединений с заранее заданными свойствами. Метод QSPR (Quantitative Structure – Property Relationship) широко используется, в частности, для предсказания физико-химических свойств соединений [2, 3].

Целью данной работы является показать возможность применения метода QSPR для прогнозирования значений сопротивления газочувствительного материала пленок ПАН и пленок кобальтсодержащего ПАН и выбор оптимальных дескрипторов для QSPR-моделирования указанного свойства.

Объектом исследования являются пленки полупроводникового нанокompозитного материала [4], который состоит из ПАН и модифицирующей добавки (содержание кобальта по массе: 0,25 %; 0,5 %; 0,75 %; 1 %). Пленки состава ПАН/Со формировали из пленкообразующих растворов ПАН и CoCl_2 в диметилформамиде на диэлектрической подложке методом пиролиза под действием некогерентного ИК-излучения [5]. ИК-отжиг проводили в камере ИК-излучения в два этапа при неглубоком вакууме ($8 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.). Интенсивность излучения на первом этапе ИК-отжига соответствовала температурам 250 и 300 °С, на втором этапе ИК-отжига – 300 ÷ 500 °С. Время воздействия ИК-излучения при каждой температуре было различным (5 ÷ 20 мин).

Для изучения газочувствительности образцов измеряли сопротивление полученных пленок на тераомметре Е6-13А. Чувствительность пленок оценивали с помощью коэффициента газочувствительности S , который рассчитывается как $S = (R_0 - R_g)/R_g$, при $R_0 > R_g$, где R_0 – значение сопротивления пленки на воздухе, R_g – значение сопротивления пленки в атмосфере детектируемого газа.

На первом этапе построения QSPR-модели создана база данных свойств пленок состава ПАН/Со на основе выполненного эксперимента. Второй этап – разработка математической модели прогнозирования свойств «технологический параметр – сопротивление» и определение статистически значимых дескрипторов, которые могут оказывать влияние на значение прогнозируемого свойства материала. На последнем этапе создания QSPR-модели осуществлена проверка построенной математической модели на контрольной выборке пленок ПАН и пленок кобальтсодержащего ПАН. Для проверки адекватности построенной QSPR-модели проведена ее апробация на образцах пленок медьсодержащего ПАН.

Для построения QSPR-модели в качестве дескрипторов выбраны технологические параметры формирования газочувствительного материала: интенсивность и продолжительность воздействия ИК-излучения первого и второго этапов ИК-отжига, массовая доля содержания кобальта в составе пленок ПАН. С целью установления зависимости между значением сопротивления и технологическими параметрами формирования материала пленок ПАН и пленок кобальтсодержащего ПАН использовали метод наименьших квадратов (МНК). Расчет методом МНК реализован с использованием пакета программ Maple 12.

Значения сопротивления некоторых образцов пленок ПАН и кобальтсодержащего ПАН в зависимости от температурно-временных режимов ИК-отжига, массового содержания металла в пленкообразующем растворе представлены в

табл. 1. Следует отметить, что наряду со всеми представленными технологическими факторами влияние на структуру полимерной матрицы нанокompозитного материала в наибольшей степени оказывает температура второго этапа ИК-отжига, что отражается на значении сопротивления полученных пленок.

Таблица 1

Технологические режимы формирования плёнок ПАН и плёнок кобальтсодержащего ПАН и их газочувствительные характеристики

№	ω (Co), масс. %	$T_1, ^\circ\text{C}$ – t_1 , мин	$T_2, ^\circ\text{C}$ – t_2 , мин	R, Ом	S, отн. ед. с (NO ₂) = 68ppm	$t_{\text{pear.}}^{1)}$, мин
85	0	250–5	450–2	$5,7 \cdot 10^8$	0,71	0,83
94	0	250–15	450–2	$5,3 \cdot 10^8$	0,67	0,58
118	0	300–15	350–2	$3 \cdot 10^{10}$	0,92	0,57
487	0,25	250–5	350–2	$7,5 \cdot 10^9$	0,94	1,00
501	0,25	250–15	450–10	$1,85 \cdot 10^8$	0,81	1,00
513	0,25	250–20	500–10	$11 \cdot 10^7$	0,88	0,17
515	0,25	300–5	350–5	$7,5 \cdot 10^9$	0,92	1,58
618	0,25	300–20	450–10	$5,5 \cdot 10^9$	0,99	2,00
193	0,5	300–5	450–2	$9 \cdot 10^{10}$	0,98	0,50
651	0,75	250–5	350–10	$7 \cdot 10^9$	0,96	2,83
424	1	250–20	350–2	$1,5 \cdot 10^{10}$	0,94	2,00
362	1	300–15	350–5	$6,5 \cdot 10^7$	0,92	0,85
372	1	300–20	350–10	$3,5 \cdot 10^9$	0,89	1,00
452	1	300–20	350–5	$11,5 \cdot 10^9$	0,94	1,00
453	1	300–20	350–10	$2,1 \cdot 10^9$	0,94	1,50

Примечание: образцы, номер которых выделен курсивом, предварительно перед ИК-отжигом подвергали сушке в термошкафу при $T = 160 ^\circ\text{C}$, $t = 30$ мин.

¹⁾ Это время, в течение которого происходило уменьшение сопротивления пленки под воздействием детектируемого газа.

В результате обработки экспериментальных данных, используя МНК [6, 7], построена QSPR-модель для прогнозирования значений сопротивления полученных образцов газочувствительных пленок ПАН и кобальтсодержащего ПАН. На первом этапе работы по построению модели использовали все технологические параметры (дескрипторы), которые могли оказывать влияние на формирование получаемого материала. Особенность данного подхода заключается в том, что заранее неизвестно, сколько и какие именно дескрипторы необходимы для описания заданного свойства. От этого выбора значительно зависит эффективность модели. Дескрипторы могут быть как экспериментальными, так и расчетными. Рассматривали две группы полученных пленок: первая группа характеризуется одинаковой для всех образцов группы температурой первого этапа ИК-отжига, равное $250 ^\circ\text{C}$, вторая группа соответственно $300 ^\circ\text{C}$. С целью выявления статистически значимых дескрипторов для каждой группы отдельно построены уравнения на пяти дескрипторах. Уравнение, построенное для второй группы, подтвердило незначимость влияния техпараметров первого этапа ИК-отжига на изменение структуры формируемого нанокompозитного материала и влияния на его полупроводниковые свойства. Следующим этапом построения QSPR-модели являлось объединение двух уравнений в одно и проверка его на контрольной выборке.

В качестве модельной базы для первой группы выбрано 80 образцов газочувствительных плёнок кобальтсодержащего ПАН. Фиксированным параметром для данной группы является температура первого этапа ИК-отжига, а все остальные дескрипторы принимают различные значения. Уравнение QSPR-модели, построенной на пяти дескрипторах для первой группы, представлено ниже:

$$\ln R = 0,51 \ln T_1 - 0,09 \ln t_1 - 26 \ln T_2 - 0,67 \ln t_2 - 2,43m + 172,28, \quad (1)$$

где T_1 , T_2 – интенсивность ИК-излучения, соответствующая температурам первого и второго этапа ИК-отжига, °С; t_1 , t_2 – время воздействия ИК-излучения на первом и втором этапе ИК-отжига соответственно, мин; m – содержание Со в составе пленки, масс.%.

Объем выборки $n=80$; коэффициент корреляции $r=0,95$; коэффициент детерминации $r^2=0,90$; критерий Фишера $F=135,43$; объясненная дисперсия $v=0,89$. Первый и второй коэффициенты уравнения (1) статистически незначимы, т.е. температура и время первого этапа ИК-отжига не оказывают существенного влияния на сопротивление получаемых материалов. Таким образом, указанные дескрипторы можно исключить из уравнения.

Лучшей прогнозирующей способностью обладает модель, построенная на трех дескрипторах:

$$\ln R = -25,95 \ln T_2 - 0,64 \ln t_2 - 2,44m + 174,46. \quad (2)$$

Объем выборки $n=80$; коэффициент корреляции $r=0,95$; коэффициент детерминации $r^2=0,90$; критерий Фишера $F=231,02$; объясненная дисперсия $v=0,90$. Все коэффициенты уравнения (2) статистически значимы и находятся соответственно – в пределах $[-27,98; -23,93]$, $[-1,09; -0,19]$, $[-3,23; -1,65]$, $[162,04; 186,88]$.

Анализируя статистические данные, видно, что данная модель обладает достаточно большой прогнозирующей способностью.

Для проверки правильности сделанных выводов о выбранных дескрипторах рассмотрена вторая группа образцов с целью исключения возможных статистических ошибок (уравнение 3). Для данной группы также оказались незначимы температура и время первого этапа ИК-отжига. Таким образом, установлено, что изменение температуры первого этапа ИК-отжига не оказывает решающего значения на формирование электропроводящей структуры нанокompозитного материала ПАН/Со, либо оно несущественно. Сопротивление исследуемых пленок зависит от трех дескрипторов:

$$\ln R = -37,16 \ln T_2 - 1,56 \ln t_2 - 4,58m + 245,61. \quad (3)$$

Объем выборки $n=133$; коэффициент корреляции $r=0,96$; коэффициент детерминации $R^2=0,92$; критерий Фишера $F=496,31$; объясненная дисперсия $v=0,92$. Все коэффициенты уравнения (4) статистически значимы.

Полученная модель была проверена на контрольной выборке ($n=23$), для которой коэффициент детерминации оказался $R^2=0,92$, что говорит о совпадении построенной модели и описываемой реальной системой экспериментальных данных.

Далее построение QSPR-модели осуществляли, объединив базы данных двух рассмотренных групп газочувствительных пленок (у одной группы температура первого ИК-отжига 250 °С, а у второй – 300 °С), для установления значимости температуры и времени первого этапа ИК-отжига. В данном случае варьировались все технологические дескрипторы, включая и температуру первого этапа ИК-отжига. Уравнение, построенное на пяти дескрипторах, так же как и уравнение (1), имеет два статистически незначимых дескриптора: температура и время первого этапа ИК-отжига. В результате получена адекватная QSPR-модель для прогнозирования сопротивления газочувствительных пленок кобальтсодержащего ПАН на трех дескрипторах:

$$\ln R = -33,61 \ln T_2 - 1,27 \ln t_2 - 3,05m + 222,38. \quad (4)$$

Объем выборки $n=198$; коэффициент корреляции $r=0,94$; коэффициент детерминации $R^2=0,88$; критерий Фишера $F=495,47$; объясненная дисперсия $v=0,88$. Все коэффициенты уравнения (4) статистически значимы.

Проведена апробация построенной QSPR-модели (уравнение 4) на пленках медьсодержащего ПАН. Для этого в разных температурно-временных режимах двухэтапного ИК-отжига получено около 100 образцов газочувствительных пленок ПАН/Cu. Выборочно прогнозируемые значения сопротивления полученных пленок ПАН/Cu в сравнении с измеренными представлены в табл. 2.

Таблица 2

Теоретические и экспериментальные значения сопротивлений пленок медьсодержащего ПАН

№	ω (Cu), масс. %	$R_{\text{теор.}}$, Ом	$R_{\text{экспер.}}$, Ом	ϵ (откл.)
1	0,25	$2,99 \cdot 10^9$	$2,5 \cdot 10^9$	0,49
2	0,5	$2,29 \cdot 10^6$	$3,1 \cdot 10^6$	0,81
3	0,5	$1,1 \cdot 10^{10}$	$1,36 \cdot 10^{10}$	0,26
4	0,75	$4,97 \cdot 10^9$	$3,4 \cdot 10^9$	1,57
5	0,75	$1,55 \cdot 10^9$	$1,22 \cdot 10^9$	0,33
6	0,25	$2,28 \cdot 10^{10}$	$2,4 \cdot 10^{10}$	0,12
7	0,25	$7,14 \cdot 10^9$	$7,7 \cdot 10^9$	0,56
8	0,5	$1,1 \cdot 10^{10}$	$1,7 \cdot 10^{10}$	0,60
9	0,75	$1,07 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^6$	0,07

Примечание: образцы, номер которых выделен курсивом, предварительно перед ИК-отжигом подвергали сушке в термошкафу при $T = 160$ °С, $t = 30$ мин.

Сравнивая теоретические и экспериментальные значения сопротивлений, видно, что показатель значения степени сопротивления предсказывается уравнением точно, но наблюдаются небольшие расхождения (стандартное отклонение 1,24) в численных значениях сопротивлений. Стандартное отклонение – классический индикатор изменчивости из описательной статистики, вычисляется как корень из суммы квадратов разниц между элементами выборки и средним, деленной на количество элементов в выборке.

Предложена адекватная математическая модель для прогнозирования значения сопротивления органических полимерных полупроводников и оптимальный набор дескрипторов для описания их электрофизических свойств. Построенная модель имеет высокие статистические данные и позволяет с достаточно высокой надежностью прогнозировать указанные характеристики полученного материала.

Все вышесказанное позволяет свести к минимуму количество экспериментальных исследований и прогнозировать свойства полученного материала исходя из данных о режимах технологического процесса формирования чувствительного слоя сенсора. Предложенная QSPR-модель может использоваться для отбора перспективных структур для технологической реализации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аль-Хадрами И.С., Королев А.Н., Семеновская Т.В., Назарова Т.Н., Петров В.В. Исследование газочувствительных свойств медьсодержащего полиакрилонитрила // Известия вузов. Электроника. – 2008. – № 1. – С. 20-25.
2. Zefirov N.S., Palyulin V.A. Fragmental Approach in QSPR // J. Chem. Inf. Comput. Sci. – 2002. – Vol. 42, № 5. – P. 1112-1122.
3. Жохова Н.И., Баскин И.И., Палюлин В.А., Зефирова А.Н., Зефирова Н.С. Фрагментные дескрипторы в QSPR: применение для расчета магнитной восприимчивости // Журнал структурной химии. – 2004. – Т. 45, № 4. – С. 660-669.

4. Королев А.Н., Семенистая Т.В., Аль-Хадрами И.С., Логинова Т.П., Брунс М. Нанокompозитные пленки медьсодержащего полиакрилонитрила: состав, структура, морфология поверхности // Перспективные материалы. – 2010. – № 5. – С. 52-56.
5. Земцов Л.М., Карпачева Г.П. Химические превращения полиакрилонитрила под действием некогерентного инфракрасного излучения // Высокомолекул. соед. – 1994. – Т. 36, № 6. – С. 919-924.
6. Химмельблау Д. Анализ процессов статистическими методами: Пер. с англ. – М.: Мир, 1973. – 957 с.
7. Коноваленко С.П., Исаев П.П. Прогнозирование гидрофобных свойств биофармацевтических препаратов // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2010. – № 9 (110). – С. 131-135.

Статью рекомендовала к опубликованию д.х.н., профессор Т.Б. Бойцова.

Коноваленко Светлана Петровна – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Таганрогский государственный педагогический институт имени А.П. Чехова»; e-mail: svetlana_s12@mail.ru; 347904, г. Таганрог, 9 пер., 5, тел.: 89298200769; кафедра теоретической, общей физики и технологии; аспирантка.

Семенистая Татьяна Валерьевна – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южный федеральный университет»; e-mail: semenistaya@yandex.ru; 347928, г. Таганрог, пер. Некрасовский, 44; тел.: +79515222035; кафедра химии и экологии; к.х.н.; доцент.

Konovaleiko Svetlana Petrovna – Federal State-Owned State-Financed Educational Establishment of Higher Vocational Education «Taganrog state pedagogical institute named after A.P. Chekhov»; e-mail: svetlana_s12@mail.ru; 5, 9 street, Taganrog, 347904, Russia; phone: +79298200769; the department of theoretical, general physics and technology; postgraduate student.

Semenistaya Tatiana Valerievna – Federal State-Owned Autonomy Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”; e-mail: semenistaya@yandex.ru; 44, Nekrasovsky, Taganrog, 347928, Russia; phone: +78634371795; the department of chemistry and ecology; cand. of ch. sc; associate professor.

УДК 620.179.16

М.И. Сластен

О РАСПРОСТРАНЕНИИ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ИМПУЛЬСОВ В СЖАТОМ ПО ДИАМЕТРУ ЦИЛИНДРИЧЕСКОМ ОБРАЗЦЕ

При диагностике остаточных внутренних механических напряжений в монокристаллических слитках акустическим эхо-методом используется форма огибающей серии многократных отражений ультразвукового импульса. Одной из основных трудностей при этом является идентификация напряженного состояния. При наличии остаточных механических напряжений траектория распространения ультразвукового пучка не является прямолинейной и форма огибающей серии многократных отражений отличается от формы убывающей экспоненты. Рассматриваются особенности распространения ультразвукового пучка в сжатом по диаметру цилиндрическом образце из плавленого кварца с параллельными торцевыми гранями. Представлены траектории распространения пучков ультразвуковых волн при различных координатах входа пучков в образец и соответствующие серии многократных отражений.

Акустическая диагностика; остаточные механические напряжения; напряженное состояние; идентификация напряженного состояния; монокристаллические слитки; траектория распространения ультразвукового пучка; серия многократных отражений.