

УДК 539.217.5:546.28:544.169

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗНАЧЕНИЙ СОПРОТИВЛЕНИЯ И КОЭФФИЦИЕНТА ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПЛЕНОК МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

© 2014 г. Т. В. Семенистая, С. П. Коноваленко*, В. В. Петров

Технологический институт Южного Федерального Университета,
ул. Чехова, д. 2, Таганрог, 347928, Россия,*Таганрогский государственный педагогический институт им. А. П. Чехова,
ул. Инициативная, д. 48, Таганрог, 347936, Россия

Для создания газоаналитических сенсоров традиционно применяют неорганические материалы, но в последнее время интенсивно исследуют пленки электропроводящих полисопряженных органических полимеров, которые с успехом могут быть использованы в качестве газочувствительного слоя. К таким материалам относится полимер полиакрилонитрил (ПАН). Рассмотрены газочувствительные свойства пленок ПАН и медьсодержащего ПАН в рамках метода QSPR (quantitative structure—property relationship). Предложены линейно-регрессионные модели, позволяющие прогнозировать сопротивление, толщину исследуемых пленок и значения коэффициента газочувствительности пленок ПАН и медьсодержащего ПАН на основе дескрипторов, учитывающих технологические и структурные параметры формирования материала чувствительного слоя сенсора газа. Установлено, что построенные модели имеют высокие статистические данные (коэффициент корреляции, коэффициент детерминации, критерий Фишера, объясненная дисперсия) и позволяют с достаточно высокой надежностью в рассматриваемом интервале технологических режимов прогнозировать указанные характеристики полученного материала. На основе результатов моделирования сделан вывод, что для газочувствительности пленок медьсодержащего ПАН определяющими параметрами являются содержание сопряженных связей и толщина пленки, которая, в свою очередь, определяется температурой ИК-отжига и массовой долей модифицирующей добавки. QSPR-подход позволяет получить уравнение с высокими предсказательными возможностями и с ограниченным числом дескрипторов, описывающих главные свойства.

Ключевые слова: нанокompозитные материалы, QSPR, регрессионный анализ, МНК, газочувствительные материалы, металлсодержащие органические полимеры, ИК-отжиг.

Введение

Современное развитие промышленности и связанное с этим загрязнение воздушной среды требует разработки систем контроля и своевременного предупреждения о превышении допустимых норм содержания в воздухе токсичных и горючих газов. Перспективным направлением в этой области является разработка сенсоров газов на основе газочувствительных материалов. Для создания газоаналитических сенсоров традиционно применяют неорганические материалы [1, 2], но в последнее время интенсивно исследуют пленки электропроводящих полисопряженных органических полимеров, которые с успехом могут быть использованы в качестве газочувствительного слоя [3–7]. К таким материалам относится полимер полиакрилонитрил (ПАН), структурная формула одного звена которого выглядит следующим образом: $[-CH_2-CH(CN)-]_n$. Электропроводящие свойства ПАН зависят от структуры материала, которую можно изменить путем термической обработки и ИК-отжигом [8]. Использование разных температур при ИК-отжиге приводит к изменению структуры полимера на молекулярном уровне и формированию полисопряженных участков раз-

ной протяженности в цепи макромолекулы ПАН. После ИК-отжига ПАН формируется материал, обладающий полупроводниковым типом проводимости. Общим свойством структуры электропроводящих полимеров является полисопряжение π -связей основной цепи макромолекулы [9]. Введение солей переходных металлов в небольших концентрациях в состав пленки из полисопряженного органического полимера дает возможность регулировать количество полисопряженных π -связей и, следовательно, его электропроводность, а также изменять газочувствительные свойства [10, 11]. Одним из основных достоинств сенсоров газов на основе пленок электропроводящих полисопряженных органических полимеров является возможность их функционирования при температуре, от 17 до 40 °С. Газочувствительные и электрофизические свойства пленок на основе ПАН зависят от технологических режимов: концентрации модифицирующей добавки, температуры и времени термической обработки [3, 6].

Использование математических методов моделирования позволяет, сведя к минимуму количество экспериментальных исследований, прогнозировать свойства полученного материала, исходя из данных о режимах технологи-

Семенистая Татьяна Валерьевна¹ — кандидат хим. наук, доцент, e-mail: semenistaya@yandex.ru; Коноваленко Светлана Петровна² — кандидат техн. наук, e-mail: svetlana_s12@mail.ru; Петров Виктор Владимирович¹ — зав. кафедрой, доктор техн. наук, e-mail: vvp2005@inbox.ru.

ческого процесса формирования чувствительного слоя.

В последнее время метод QSPR (*quantitative structure—property relationship*) используют, в частности, для предсказания физико–химических свойств соединений, например для расчета магнитной восприимчивости [12, 13]. Свойства материала, как правило, определены его структурой. Нахождение количественного соотношения «структура—свойство» помогает понять, как структура влияет на свойства соединений (в нашем случае — на электрофизические и газочувствительные свойства).

Цель работы — выбор оптимальных дескрипторов для QSPR–моделирования электрофизических свойств и газочувствительности пленок на основе медьсодержащего ПАН.

Экспериментальная часть

Пленки ПАН и медьсодержащего ПАН получали по методике, описанной в работе [3]. Ранее были изучены электропроводящие свойства и определены газочувствительные характеристики исследуемых образцов пленок [3, 14]. Электропроводящие свойства пленок ПАН/Cu измеряли при помощи нанесенных поверхностных контактов.

Для измерения толщины пленок методом фото­литографии формировали ступенчатую структуру. Контроль толщины образцов пленок проводили методом атомно–силовой микроскопии в полуконтактном режиме (сканирующий зондовый микроскоп Solver P 47 Pro) в интервале 0,01—0,06 мкм и методом интерференционной микроскопии в белом свете (микроинтерферометр Линника МИИ–4 с объективом с апертурой 0,65; погрешность измерений составляла 10 %) в интервале 0,06—0,87 мкм. В последнем случае среднее значение толщины пленки h определяли по серии из семи—десяти измерений. Определение толщины образцов пленок проводили по величине изгиба интерференционных полос в местах, где была удалена пленка. Значение толщины пленки рассчитывали по формуле [15]:

$$h = 0,27\Delta N,$$

где h — глубина канавки, мкм; ΔN — величина изгиба полосы в долях интервала.

Установлено, что толщина пленки зависит от интенсивности ИК–излучения и массового содержания модифицирующей добавки [16]. Толщина образцов пленок «чистого» ПАН составила 0,01—0,03 мкм. Введение небольших количеств Cu (0,2—1 % (масс.)) повышало толщину до 0,14 мкм. Толщина пленок, полученных из пленкообразующих растворов с концентрацией Cu от 3 до 10 % (масс.), составляла от 0,11 до 0,6 мкм (рис. 1).

Установлено, что с повышением температуры ИК–отжига толщина полученных пленок уменьшалась. По мере увеличения температуры ИК–

излучения происходит уплотнение пленок, видимо, за счет преобразования надмолекулярной структуры макромолекулы ПАН или изменения первичной структуры ПАН в процессе карбонизации [8—10].

Измерение сопротивления полученных пленок медьсодержащего ПАН проводили на тераомметре Е6–13А.

Доказано, что сопротивление образцов ПАН изменяется в широких пределах в результате ИК–отжига в различных режимах [9]: от $6,1 \cdot 10^3$ до $2,7 \cdot 10^{11}$ Ом [11].

Введение хлорида меди в исходный пленкообразующий раствор приводит к увеличению проводимости пленки после термической обработки. Присутствие небольших количеств соединений меди (до 3 % (масс.) Cu) в образцах ПАН снижает сопротивление пленок более чем в 10 раз по сравнению с «чистым» ПАН. В то время как присутствие больших количеств соединений меди (5—10 % (масс.) Cu) в пленке уже незначительно влияет на ее сопротивление (рис. 2) [16].

Определение коэффициента газочувствительности образцов (отклик на детектируемый газ) проводили в измерительной камере при плотно закрытой крышке, оснащенной штуцерами для ввода и вывода газа. Продувку камеры воздухом после подачи газа осуществляли насосом. Отклик чувствительного элемента оценивали с помощью коэффициента газочувствительности S , который рассчитывали как

$$S = \frac{R_o - R_g}{R_o}, \text{ при } R_o > R_g,$$

где R_o , R_g — сопротивление пленки на воздухе и в атмосфере детектируемого газа соответственно.

Газочувствительность полученных образцов пленок исследовали по отношению к диоксиду азота. Воздействие газа–окислителя NO_2 на образец приводит к уменьшению сопротивления пленки ПАН,

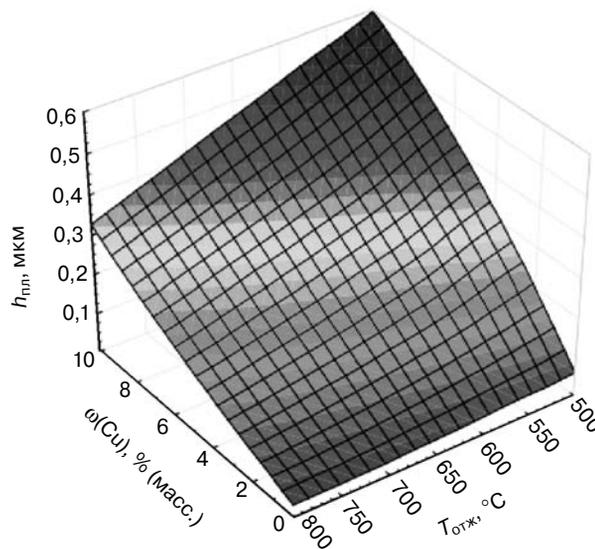


Рис. 1. Зависимость толщины пленок $h_{пл}$ ПАН/Cu от содержания меди $\omega(\text{Cu})$ и температуры ИК–отжига $T_{отж}$

что указывает на p -тип проводимости материала на основе ПАН [17]. Исследование газочувствительности полученных образцов показало, что отклик сенсорного элемента наблюдается сразу после поступления газа в измерительную камеру.

Экспериментально установлена зависимость значения коэффициента газочувствительности пленок ПАН и пленок медьсодержащего ПАН от температуры ИК-отжига (рис. 3) в процессе формирования материала чувствительного слоя [3]. Коэффициент газочувствительности увеличивается при повышении содержания меди в образцах, отожженных при 500 °С, и уменьшается для образцов, отожженных при 600 и 700 °С (см. рис. 3). Варьируя указанные выше параметры, получали пленки ПАН с различной газочувствительностью.

Для построения QSPR-модели в качестве дескрипторов выбрали следующие параметры: температура и продолжительность ИК-отжига, массовое содержание меди в составе пленок ПАН, относительное содержание сопряженных связей в полимере пленки, концентрация детектируемого газа. При обработке экспериментальных данных использовали метод наименьших квадратов (МНК) для установления зависимости:

- между электросопротивлением и технологическими параметрами формирования материала на основе пленок медьсодержащего ПАН;
- между толщиной полученных пленок и технологическими параметрами;
- между коэффициентом газочувствительности пленок ПАН и пленок медьсодержащего ПАН от температурно-временного режима формирования материала, массового содержания меди в составе пленок ПАН, относительного содержания сопряженных связей в полимере пленки, концентрации детектируемого газа.

Моделирование проводили с использованием метода МНК, который был реализован при помощи пакета программ Maple 12.

Результаты и их обсуждение

При построении QSPR-модели руководствовались тем, что газочувствительность полученного материала можно оценить при детектировании газовой примеси по изменению электрофизических характеристик полупроводника. Значение коэффициента газочувствительности пленки ПАН/Cu обусловлено изменением ее сопротивления в зависимости от сформированной структуры ПАН/Cu после ИК-отжига и концентрации детектируемого газа. В качестве чувствительного слоя используют материал, электропроводность которого определяется его структурой, формируемой под воздействием температуры во время ИК-отжига. Поскольку сопротивление чувствительного слоя служит выходным аналитическим сигналом сенсора, необходимо

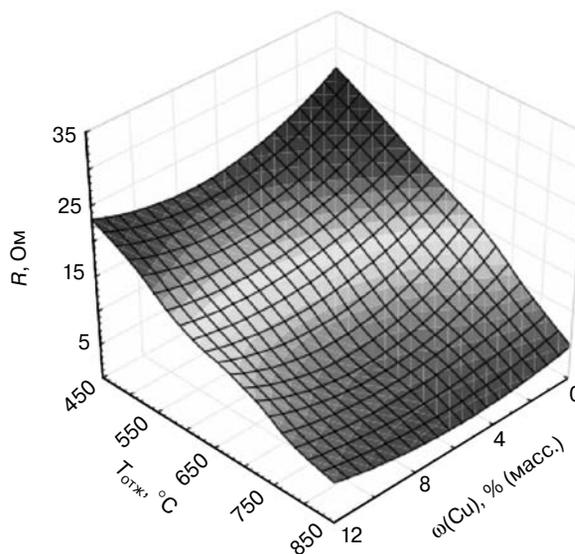


Рис. 2. Зависимость сопротивления R пленок ПАН/Cu от содержания меди $\omega(\text{Cu})$ и температуры ИК-отжига $T_{\text{отж}}$

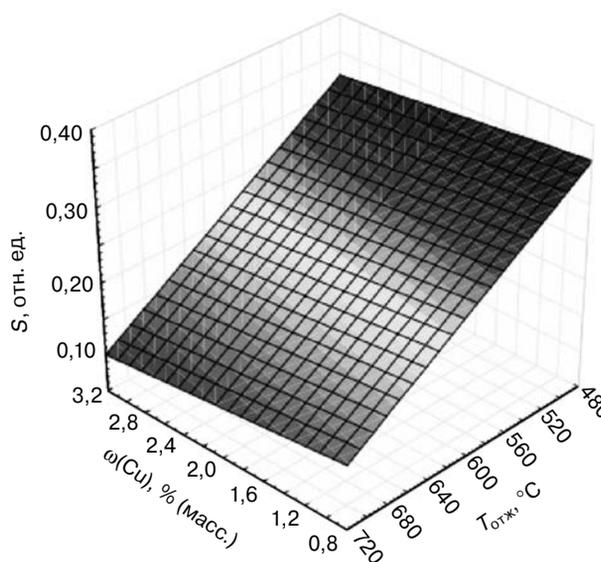


Рис. 3. Зависимость коэффициента газочувствительности пленок S от температуры ИК-отжига $T_{\text{отж}}$ и массовой доли Cu $\omega(\text{Cu})$

выявить параметры процесса формирования электропроводящего материала для построения искомой корреляции структура—свойство.

Таким образом, коэффициент газочувствительности — расчетная величина и функция, зависящая от сопротивления образца. Для получения контролируемых значений коэффициента газочувствительности необходимо формировать материал пленки с полупроводниковым типом проводимости. Следовательно еще на стадии планирования эксперимента важной задачей является определение исходных технологических параметров для получения таких пленок.

Предположено, что на значение сопротивления оказывают существенное влияние три дескриптора: температура и продолжительность ИК-отжига, а также массовое содержание модифицирующей добавки (Cu). Время отжига оказалось статистиче-

ски незначимо в QSPR-модели, так как оно всегда оставалось фиксированным (5 мин). Таким образом, получена QSPR-модель для предсказания сопротивления пленок медьсодержащего ПАН, обладающая достаточно хорошей прогнозирующей способностью. Данная модель построена на двух дескрипторах:

$$\ln R = -0,05T - 0,51m + 34,87, \quad (1)$$

где T — температура ИК-отжига, °C; m — содержание Си в составе пленки, % (масс.).

Объем выборки составлял $n = 24$, коэффициент корреляции — $r = 0,93$, коэффициент детерминации — $R^2 = 0,96$, критерий Фишера — $F = 139,76$, объясненная дисперсия — $v = 0,90$. Все коэффициенты уравнения (1) статистически значимы и находятся в пределах $[-0,057; -0,044]$, $[-0,721; -0,303]$, $[30,503; 39,245]$ соответственно.

Коэффициент детерминации R^2 , описывающий связь между зависимой и независимыми переменными QSPR-модели и содержащий информацию о том, насколько хорошо модель подходит под исходные данные, достаточно высок, т. е. данная модель не объясняет всего лишь 4 % зависимости. Высокое значение критерия Фишера показывает, что между $\ln R$ и дескрипторами имеется статистическая связь. Рассмотренные выше статистические данные говорят о высоком соответствии между моделью и описываемой ею реальной системой.

Корреляция между экспериментальными ($R_{\text{эксп.}}$) и расчетными ($R_{\text{расч.}}$) значениями сопротивлений, представленная на рис. 4 ($R^2 = 0,79$), описывается уравнением

$$\ln R_{\text{эксп.}} = 0,81 \ln R_{\text{расч.}} + 1,41. \quad (2)$$

В результате обработки экспериментальных данных с использованием МНК [18] построена QSPR-модель для прогнозирования толщины полученных образцов пленок медьсодержащего ПАН:

$$h = 0,0004T + 0,042m + 0,33. \quad (3)$$

где T — температура ИК-отжига, °C; m — содержание Си в составе пленки, % (масс.).

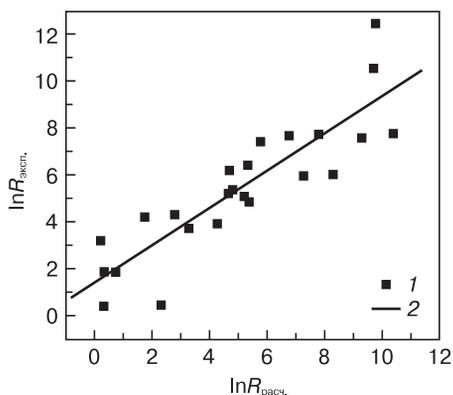


Рис. 4. Разброс экспериментальных (1) и расчетных (2) значений логарифма сопротивления пленок медьсодержащего ПАН

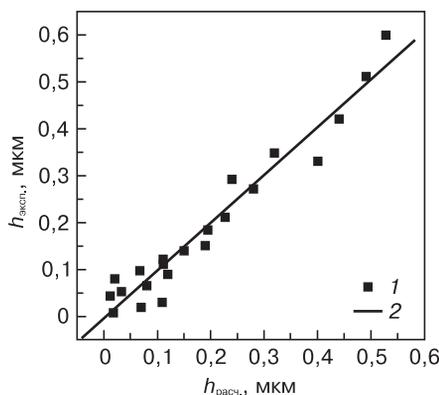


Рис. 5. Разброс экспериментальных (1) и расчетных (2) значений толщины пленок медьсодержащего ПАН

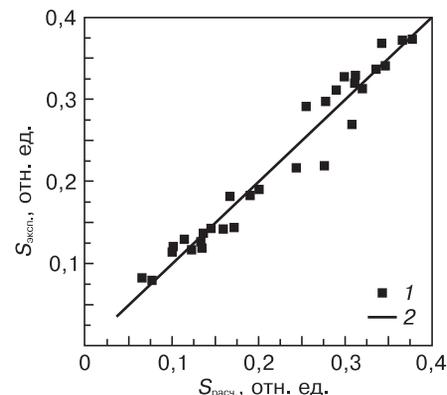


Рис. 6. Разброс экспериментальных (1) и расчетных (2) значений коэффициента газочувствительности пленок медьсодержащего ПАН

Объем выборки составил $n = 24$, коэффициент корреляции — $r = 0,97$, коэффициент детерминации — $R^2 = 0,94$, критерий Фишера — $F = 170,11$, объясненная дисперсия — $v = 0,89$. Все коэффициенты уравнения (3) статистически значимы и находятся в пределах $[-0,00059; -0,00028]$, $[0,0369; 0,0468]$, $[0,2231; 0,4309]$ соответственно.

Статистические характеристики модели, построенные с учетом параметров формирования пленки (температуры ИК-отжига и массовой доли модифицирующей добавки), имеют неплохую прогнозирующую способность. На рис. 5 показана корреляция между расчетными значениями толщины пленки и экспериментальными данными ($R^2 = 0,95$):

$$h_{\text{расч.}} = 0,93h_{\text{эксп.}} + 0,01. \quad (4)$$

Из рис. 5 видно, что корреляционная прямая практически совпадает с графиком, который имеет тангенс угла наклона, равный 1, и большинство точек находится либо на прямой $y(x) = x$, либо очень близко к ней. Следовательно, можно утверждать, что применяемый аддитивный метод может быть использован для предсказания толщины образцов, что позволит сузить область поиска изначально задаваемых технологических параметров при создании чувствительного слоя сенсора.

Из уравнений (1) и (3), видно, что и сопротивление, и толщина пленок зависят от одних и тех же дескрипторов: массовой доли модифицирующей добавки и температуры ИК-отжига.

Таким образом, для прогнозирования газочувствительности полученных образцов пленок ПАН и медьсодержащего ПАН построена QSPR-модель, основанная на результатах обработки экспериментальных данных с помощью МНК.

При построении QSPR-модели для прогнозирования газочувствительности сенсорных элементов на первом этапе работ использовали технологические (температура ИК-отжига, массовая доля модифицирующей добавки, толщина пленки, концентрация детектируемого газа) и структурные (содержание сопряженных связей — $C = C$ —, $C = N$ — [16])

Технологические параметры формирования материала пленок медьсодержащего ПАН и характеристики полученных образцов пленок [16]

| $T_{\text{отж}},$ °C | $\omega(\text{Cu}),$ % (масс.) | $h_{\text{пл}},$ мкм | Содержание сопряженных связей, % (1600 см ⁻¹) | $R, \text{ Ом}$ |
|-------------------------|--------------------------------------|-------------------------|---|------------------|
| 500 | 1 | 0,14 | 4,5 | $2,0 \cdot 10^9$ |
| 500 | 3 | 0,29 | 8 | $4,2 \cdot 10^8$ |
| 600 | 1 | 0,12 | — | $5,0 \cdot 10^7$ |
| 600 | 3 | 0,19 | 11 | $4,2 \cdot 10^7$ |
| 700 | 1 | 0,10 | 10 | $1,5 \cdot 10^5$ |
| 700 | 3 | 0,14 | 15,5 | $1,5 \cdot 10^4$ |

дескрипторы. Сначала было сделано предположение, что газочувствительность зависит от трех дескрипторов: температуры ИК-отжига, массовой доли Cu и содержания сопряженных связей k . Для данной модели квадрат коэффициента корреляции составил $R^2 = 0,89$. С целью улучшения статистических характеристик ввели в качестве дескриптора концентрацию детектируемого газа N . При исследовании этих зависимостей были выявлены уравнения, отвечающие наиболее тесной корреляционной связи между выбранными дескрипторами и коэффициентом газочувствительности: для этой модели $R^2 = 0,80$. В итоге пришли к QSPR-модели, для которой значимыми оказались следующие дескрипторы: N — концентрация детектируемого газа, ppm; k — содержание сопряженных связей —C=C—, —C=N—, % [14, 16]; h — толщина пленки, мкм (таблица).

Уравнение построенной модели выглядит следующим образом:

$$S = 0,0003N - 0,0034k + 0,77h + 0,18. \quad (5)$$

Объем выборки составил $n = 30$, коэффициент корреляции — $r = 0,98$, коэффициент детерминации — $R^2 = 0,96$, критерий Фишера — $F = 188,56$, объясненная дисперсия $v = 0,90$. Последний коэффициент уравнения (5), т. е. свободный член, статистически незначим.

Таким образом, исключая последнее слагаемое в уравнении (5), получим следующую QSPR-модель:

$$S = 0,0003N - 0,0026k + 0,8109h. \quad (6)$$

Объем выборки составил $n = 30$, коэффициент корреляции — $r = 0,99$, коэффициент детерминации — $R^2 = 0,98$, критерий Фишера — $F = 183,804$, объясненная дисперсия — $v = 0,90$. Все коэффициенты уравнения (6) статистически значимы.

На рис. 6 приведена корреляция между экспериментальными и расчетными значениями коэффициента газочувствительности пленок медьсодержащего ПАН. Эта зависимость характеризуется высоким значением квадрата корреляции $R^2 = 0,96$.

В целом, прогностическая ценность уравнений QSPR обусловлена рядом общих проблем, касаю-

щихся принципов подготовки материала для анализа математическими методами. Это связано с тем, что сами подходы к изучению взаимосвязи структура—свойство основаны на использовании и экспертной оценке существующих знаний о физико-химических свойствах исследуемых материалов. А это, в свою очередь, зависит от современного уровня знаний, точек зрения, предположений, которые могут быть верными и неверными.

Заключение

С помощью метода МНК получены адекватные статистические QSPR-модели и определены дескрипторы, влияющие на значения толщины, сопротивления и коэффициента газочувствительности пленок ПАН и медьсодержащего ПАН. Установлено, что построенные модели имеют высокие статистические данные (коэффициент корреляции, коэффициент детерминации, критерий Фишера, объясненная дисперсия) и позволяют с достаточно высокой надежностью в рассматриваемом интервале технологических режимов прогнозировать указанные характеристики полученного материала. На основе результатов моделирования сделан вывод, что для газочувствительности пленок медьсодержащего ПАН определяющими параметрами являются содержание сопряженных связей и толщина пленки, которая, в свою очередь, определяется температурой ИК-отжига и массовой долей модифицирующей добавки. QSPR-подход позволяет получить уравнение с высокими предсказательными возможностями и с ограниченным числом дескрипторов, описывающих главные свойства.

Показано, что полученные QSPR-модели имеют практическое значение для технологии формирования пленок ПАН, так как позволяют прогнозировать их свойства.

Библиографический список

1. Петров, В. В. Исследование физико-химических и электрофизических свойств, газочувствительных характеристик нанокompозитных пленок состава $\text{SiO}_2\text{—SnO}_x\text{—CuO}_y$ / В. В. Петров, Т. Н. Назарова, Н. Ф. Копылова, О. В. Заблуда, И. Кисилев, М. Брун // Нано- и микросистемная техника. – 2010. – № 8. – С. 15–21.
2. Петров, В. В. Формирование тонких газочувствительных оксидных пленок смешанного состава, легированных серебром / В. В. Петров, Т. Н. Назарова, А. Н. Королев, А. Т. Козаков, Н. К. Плуготаренко // ФизХОМ. – 2005. – № 3. – С. 58–62.
3. Аль-Хадрами, И. С. Исследование газочувствительных свойств медьсодержащего полиакрилонитрила / И. С. Аль-Хадрами, А. Н. Королев, Т. В. Семенистая, Т. Н. Назарова, В. В. Петров // Изв. вузов. Электроника. – 2008. – № 1. – С. 20–25.
4. Waghuley, S. A. Application of chemically synthesized conducting polymer-poly pyrrole as a carbon dioxide gas sensor / S. A. Waghuley, S. M. Yenorkar, S. S. Yawale, S. P. Yawale // Sensors and Actuators B. – 2008. – V. 128. – P. 366–373.
5. Semenistaya, T. V. Nanocomposite of Ag-polyacrylonitrile as a selective chlorine sensor / T. V. Semenistaya, V. V. Petrov, P. Lu // Adv. Mater. Res. – 2013. – V. 804. – P. 135–140.
6. Бедная, Т. А. Влияние модифицирующих добавок на газочувствительность нанокompозитных материалов на основе полиакрилонитрила / Т. А. Бедная, С. П. Коноваленко, Т. В. Семенистая, А. Н. Королев // Перспективные материалы. – 2012. – № 5. – С. 39–44.

7. Бедная, Т. А. Газочувствительные элементы сенсора диоксида азота и хлора на основе кобальтсодержащего полиакрилонитрила / Т. А. Бедная, С. П. Коноваленко, Т. В. Семенистая, В. В. Петров, А. Н. Королев // Изв. вузов. Электроника. – 2012. – № 4(96). – С. 66—71.
8. Тугов, И. И. Химия и физика полимеров / И. И. Тугов, Г. И. Кострыкина. – М.: Химия, 1989. – 432 с.
9. Jing, M. Chemical structure evolution and mechanism during pre-carbonization of PAN-based stabilized fiber in the temperature range of 350—600 °C / M. Jing, C. Wang, Q. Wang, Y. Bai, B. Zhu // *Polymer Degradation and Stability*. – 2007. – V. 92. – P. 1737—1742.
10. Инокути, Х. Электропроводность органических полупроводников / Х. Инокути, Х. Акамагу. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. – 214 с.
11. Аль-Хадрами, И. С. Исследование электропроводности ИК-пиролизованного медьсодержащего полиакрилонитрила / И. С. Аль-Хадрами, А. Н. Королев, Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева, Т. В. Семенистая // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. 2008. – № 1. – С. 14—17.
12. Zefirov, N. S. Fragmental Approach in QSPR / N. S. Zefirov, V. A. Palyulin // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* – 2002. – V. 42, N 5. – P. 1112—1122.
13. Жохова, Н. И. Фрагментные дескрипторы в QSPR: применение для расчета магнитной восприимчивости / Н. И. Жохова, И. И. Баскин, В. А. Палюлин, А. Н. Зефирова, Н. С. Зефирова // Журн. структурной химии. – 2004. – Т. 45, № 4. – С. 660—669.
14. Земцов, Л. М. Химические превращения полиакрилонитрила под действием некогерентного инфракрасного излучения / Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева // *Высокомолекул. соед.* – 1994. – Т. 36, № 6. – С. 919—924.
15. Аппельт, Г. Введение в методы микроскопического исследования / Г. Аппельт. – М.: Медгиз. 1959. – 425 с.
16. Аль-Хадрами И. С. Разработка технологии изготовления и исследование сенсорных элементов на основе полиакрилонитрила и соединений меди: дис. ... канд. техн. наук. – Таганрог, 2008.
17. Лу, П. Получение чувствительных элементов сенсоров газов на основе пленок полиакрилонитрила и серебросодержащего полиакрилонитрила и определение их характеристик / П. Лу, Ю. А. Горбатенко, Т. В. Семенистая, Е. В. Воробьев, А. Н. Королев // Нано- и микросистемная техника. – 2011. – № 9. – С. 5—12.
18. Химмельблау, Д. Анализ процессов статистическими методами / Д. Химмельблау. – М.: Мир, 1973. – 958 с.

Статья поступила в редакцию 2 апреля 2012 г.

ISSN 1609–3577 *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2014, vol. 17, no. 2, pp. 116–121.

Modelling of Resistance and Gas-Sensitivity Coefficient of Copper-Containing Polyacrylonitrile Films

Tatiana Valerievna Semenistaya¹ — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor (semenistaya@yandex.ru); Svetlana Petrovna Konovaleva² — Cand. Sci. (Eng.) (svetlana_s12@mail.ru); Viktor Vladimirovich Petrov¹ — Head of Department, Dr. Sci. (Eng.).

¹Technological institute of Southern Federal University, 2 Chekhov Str., Taganrog 347928, Russia

²Taganrog State Pedagogical Institute, 48 Initsiativnaya Str., Taganrog 347936, Russia

Abstract. We consider the properties of gas sensitive films of polyacrylonitrile (PAN) and copper-containing PAN in the framework of QSPR (Quantitative Structure–Property Relationship). We propose linear regression models to predict the resistance, the thickness of the studied films and the gas sensitivity coefficients of PAN and copper-containing PAN films based on descriptors that take into account the technological and structural parameters of the material forming the gas sensitive layer of the sensor.

Keywords: nanocomposite materials, QSPR, regression analysis, LSM, gas-sensing materials, metal-containing organic polymers, IR-pyrolysis.

References

- Petrov V. V., Nazarova T. N., Kopylova N. F., Zabluda O. V., Kisilev I., Bruns M. Study of physical and chemical, electrophysical properties and gas sensitive characteristics of SiO₂–SnO_x–CuO_y nanocomposite films. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*. 2010, no. 8, pp. 15—21. (In Russ.)
- Petrov V. V., Nazarova T. N., Korolev A. N., Kozakov A. T., Plugotarenko N. K. Formation of gas sensitive thin oxide films of mixed composition doped with silver. *FizKhOM*. 2005, no. 3, pp. 58—62. (In Russ.)
- Al'-Khadrami I. S., Korolev A. N., Semenistaya T. V., Nazarova T. N., Petrov V. V. Research of gas sensitive properties of CU-containing IR-pyrolyzed polyacrylonitril. *Izvestiya vuzov. Elektronika*. 2008, no. 1, pp. 20—25. (In Russ.)
- Waghuley S. A., Yenorkar S. M., Yawale S. S., Yawale S. P. Application of chemically synthesized conducting polymer-polypyrrole as a carbon dioxide gas sensor. *Sensors and Actuators B*. 2008, vol. 128, pp. 366—373.
- Semenistaya T. V., Petrov V. V., Lu P. Nanocomposite of Ag-polyacrylonitrile as a selective chlorine sensor. *Advanced Materials Research*. 2013, vol. 804, pp. 135—140.
- Bednaya T. A., Konovaleva S. P., Semenistaya T. V., Korolev A. N. Influence of modifying additives on gas-sensitivity of nanocomposite materials based on polyacrylonitrile. *Perspektivnye materialy*. 2012, no. 5, pp. 39—44. (In Russ.)
- Bednaya T. A., Konovaleva S. P., Semenistaya T. V., Korolev A. N., Petrov V. V., Korolev A. N. Gas sensitive sensor elements and nitrogen dioxide of the cobalt-based chlorine polyacrylonitrile. *Izvestiya vuzov. Elektronika*. 2012, no. 4(96), pp. 66—71. (In Russ.)
- Tugov I. I., Kostrykina G. I. *Khimiya i fizika polimerov* [Chemistry and Physics of Polymers]. Moscow: Khimiya, 1989. 432 p. (In Russ.)
- Jing M., Wang C., Wang Q., Bai Y., Zhu B. Chemical structure evolution and mechanism during pre-carbonization of PAN-based stabilized fiber in the temperature range of 350—600 °C. *Polymer Degradation and Stability*. 2007, vol. 92, pp. 1737—1742.
- Inokuti Kh., Akamatu Kh. *Elektroprovodnost' organicheskikh poluprovodnikov* [The electrical conductivity of organic semiconductors]. Moscow: Izd-vo inostr. lit-ry., 1963. 214 p. (In Russ.)
- Al'-Khadrami I. S., Korolev A. N., Zemtsov L. M., Karpacheva G. P., Semenistaya T. V. The electrical conductivity of the copper-containing IR pyrolyzed polyacrylonitrile. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2008, no. 1, pp. 14—17. (In Russ.)
- Zefirov N. S., Palyulin V. A. Fragmental Approach in QSPR. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 2002, vol. 42, no. 5, pp. 1112—1122.
- Zhokhova N. I., Baskin I. I., Palyulin V. A., Zefirov A. N., Zefirov N. S. Fragmental descriptors in QSPR: Application to magnetic susceptibility calculations. *Zhurnal strukturnoi khimii* = *Journal of Structural Chemistry*. 2004, vol. 45, no. 4, pp. 660—669. (In Russ.)
- Zemtsov L. M., Karpacheva G. P. Chemical transformations of polyacrylonitrile under the action of incoherent infrared radiation. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* = *Polymer Science*. 1994, vol. 36, no. 6, pp. 919—924. (In Russ.)
- Appel't G. *Vvedenie v metody mikroskopicheskogo issledovaniya* [Introduction to microscopic examination]. Moscow: Medgiz, 1959. 425 p. (In Russ.)
- Al'-Khadrami I. S. *Razrabotka tekhnologii izgotovleniya i issledovanie sensorykh elementov na osnove poliakrilonitрила i soedinenii medi* [Development of manufacturing techniques and research of touch elements on the basis of polyacrylonitrile and copper compounds]: dis. ... kand. tekhn. nauk. Taganrog, 2008.
- Lu P., Gorbatenko Yu. A., Semenistaya T. V., Vorob'ev E. V., Korolev A. N. Fabrication of gas sensors sensing elements based on polyacrylonitrile films and argentiferous polyacrylonitrile films determining their characteristics. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*. 2011, no. 9, pp. 5—12. (In Russ.)
- Khimel'blau D. *Analiz protsessov statisticheskimi metodami* [Analysis of statistical methods]. Moscow: Mir, 1973. 958 p. (In Russ.)

Received April 2, 2012