

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

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»

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

МОСКВА - 2026

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

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 приводят 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).

Особенность свойств НУМ на основе сополимера акрилонитрила (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. 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, использующих ИК излучение для синтеза органических полупроводников, 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 от $3,1 \cdot 10^6$ 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 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 (ф, от 20 до 80 %) (свидетельство о регистрации ноу-хау № 07-219-2025);
- разработан сенсор на основе НУМ для определения влажности (ф, 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. Им были проведены расчеты и предложена формула для прогнозирования свойств получаемого НУМ. Также отдельные результаты работы были 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.

Основное содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность темы исследования, выделена научная новизна, основная цель и задачи, теоретическая и практическая ценность, а также изложены основные научные положения, подлежащие защите, показана апробация работы и обоснована степень достоверности результатов.

В **первой главе** основного текста диссертации проведен аналитический обзор литературы, в котором кратко представлены основные направления развития материалов на основе полимеров и появление полиакрилонитрила (ПАН), современное применение материалов на основе ПАН и сополимере акрилонитрила (СПАН), а также применение углеродных материалов на их основе в качестве газочувствительных сенсоров, инфракрасных сенсоров, ультрафиолетовых сенсоров, частотных датчиков для регистрации влажности и использование в структуре суперконденсатора.

Рассмотрены основные виды углеродных материалов, которые могут образоваться при температурном воздействии на ПАН и СПАН. В обзоре описаны основные свойства СПАН и особенности синтеза углеродного наноматериала из него, которые включают в себя стадию стабилизации и стадию карбонизации. Также обозревалось влияние разных факторов на стабилизацию полимера, в том числе одного из основных – кислорода. Отдельно отмечена протонная проводимость СПАН после тепловой обработки.

Во **второй главе** данной работы изложены сведения о материалах используемых для получения образцов, способ тепловой обработки с помощью ИК лампы и описаны методы исследования.

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.). На рисунке 1 представлен СПАН.



Рисунок 1 – 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 °C 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. 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.

Образцы пленок СПАН на кварце исследовались на УФ спектрофотометре “Evolution 300”, для образца сравнения использовалась чистая пластина кварца. Использовался режим “Пропускание”, в диапазоне от 190 до 800 нм, при скорости сканирования 120 нм/мин. В результате получается спектр зависимости оптической плотности (D) в отн.ед. от длины волны излучения. Основной пик поглощения для СПАН находится в области 201 ± 5 нм и отвечает за π - π^* поглощение нитрильных групп СПАН.

ИК-спектроскопия проводилась на спектрометре “IFS 66v”. В работе использовалась установка с кристаллом ZnSe, который имеет область прозрачности от 20000 до 50 см^{-1} , а используемый диапазон составил 650 – 6000 см^{-1} , в таком диапазоне не происходит вклада краевых эффектов в поглощении самого кристалла. Подготовка образцов проведена прессованием с KBr. На полученных ИК спектрах СПАН выделялись несколько основных полос поглощения. Первый самый важный располагается на 2245 см^{-1} и его относят к валентным колебаниям нитрильной группы, далее будет обозначаться (CN). Далее, полосы поглощения $\nu(\text{C}=\text{N})=2940 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{C}-\text{H})=2870 \text{ см}^{-1}$ и $\delta(\text{C}-\text{H})=1451 \text{ см}^{-1}$ относятся соответственно к валентным симметричным, асимметричным колебаниям и деформационным колебаниям $-\text{CH}-$ в CH_2 , последний пик далее обозначен (CH_2). Реакции циклизации способствуют образованию связей $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$, что на спектре отражается $\nu(\text{C}=\text{N}/\text{C}=\text{C})=1590 \div 1600 \text{ см}^{-1}$. Реакции окисления способствуют образованию связей $\text{C}=\text{O}$, что отражается на спектре $\nu(\text{C}=\text{O})=1730 \text{ см}^{-1}$, также данная полоса относится к колебаниям связи метилакрилата, далее обозначается (CO). Также полосы на 3400 и 1630 см^{-1} относят к О-Н группам, что характеризует гидролиз полимера.

Для исследования влияния стадии стабилизации на кинетические параметры синтеза и термические свойства материала использовался метод термогравиметрического анализа (ТГА) при последующей термической обработке в атмосфере N_2 . Исследование проводилось на установке “Discovery”. Для исследования образцов был использован следующий режим: скорость нагревания – 10 °С/мин, температура до 350 °С и масса образцов 2÷4 мг, также продувание атмосферы происходило азотом при скорости 50 мл/мин. Изменение массы, измерялось вычислением разницы между начальной массой в 100 % и массой в конце реакции. Также

используя уравнение Аррениуса, проводилось определение энергии активации и скорости прохождения реакции.

Для нахождения энергии активации (E_a) вначале необходимо было, получить зависимость степени превращения от температуры нагрева, по формуле:

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

где Δm_i – текущее значение изменение массы;

Δm_{max} – максимальное значение изменение массы.

Далее используя тот факт, что происходит линейный подъем температуры, зависимости ТГА исследовались, используя уравнение гетерогенной кинетики первого порядка и вычисляли E_a и постоянную скорости (k_0), по уравнению:

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

где T – температура;

R – универсальная газовая постоянная.

Основные факторы, которые могли бы повлиять на измерения, были одинаковы для измерений разных образцов. Поэтому влияния на результат данные факторы не оказывали. Также размер частиц СПАН был в среднем одинаковым.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) проводилась на установке ДСК “Q20”. 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.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов СПАН проводился на установке “Дифрей-401”. В данном исследовании использовались следующие параметры сканирования образцов: использовалось $\text{CuK}\alpha$ -излучение с фокусировкой по Брегу-Брентано в диапазоне 14 – 140 °, скорость сканирования составила 4 °/мин., а шаг – 0,025 °. По данным РФА проводилось вычисление средних размеров кристаллитов, используя уравнение Дебая-Шерера:

$$L_c = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos(\theta)}, \quad (3)$$

где L_c – размер частиц, Å;

k – константа, 0,89;

B – полуширина дифракционного угла, который соответствует максимуму;

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

θ – дифракционный угол, °.

Для измерения удельного электрического сопротивления НУМ (ρ) использовался четырёхзондовый метод измерения. Электропроводность (σ) вычислялась по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}, \quad (4)$$

В процессе тепловой обработки СПАН происходит изменение удельного сопротивления, так как изменяется структура. И СПАН из диэлектрика превращается в полупроводник, а одной из главных характеристик полупроводника является энергия ширины запрещенной зоны (E_g). Для определения энергии ширины запрещенной зоны использовался 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, получали зависимость вида:

$$\ln(\sigma) = f\left(\frac{1}{T}\right), \quad (5)$$

Исходя из построенного графика (5) рассчитывался тангенс угла наклона и вычислялась энергия ширины запрещенной зоны по формуле:

$$E_g = 2k \cdot |\operatorname{tg}(\alpha)|, \quad (6)$$

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

k – постоянная Больцмана, Дж/К.

Также в работе использовались результаты, полученные с помощью масс спектроскопии “Finnigan MAT 95 XL”, сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), а толщина НУМ измерялась на микроскопе МИИ-4.

В третьей главе представлены основные результаты изучения образцов СПАН после стадии стабилизации.

Основные результаты исследования СПАН с помощью УФ-видимой и ИК спектроскопии представлены на рисунке 2 и 3, соответственно. Анализ данных УФ представлен в таблице 1.

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. По данным ИКС формируется пик на 1594 см⁻¹ который отвечает за систему сопряженных связей функциональных групп -C=N, C=C Полное удаление остаточного растворителя происходит при температурах обработки более 150 °С в течение 1 часа, что подтверждается уменьшением пика D пика (201 нм) от 2,62 до 0,31 отн.ед. для исходного и обработанного при 180 °С соответственно, также по данным ИК спектроскопии это подтверждается изменением полосы поглощения $\nu(\text{C=O}) = 1665 \text{ см}^{-1}$.

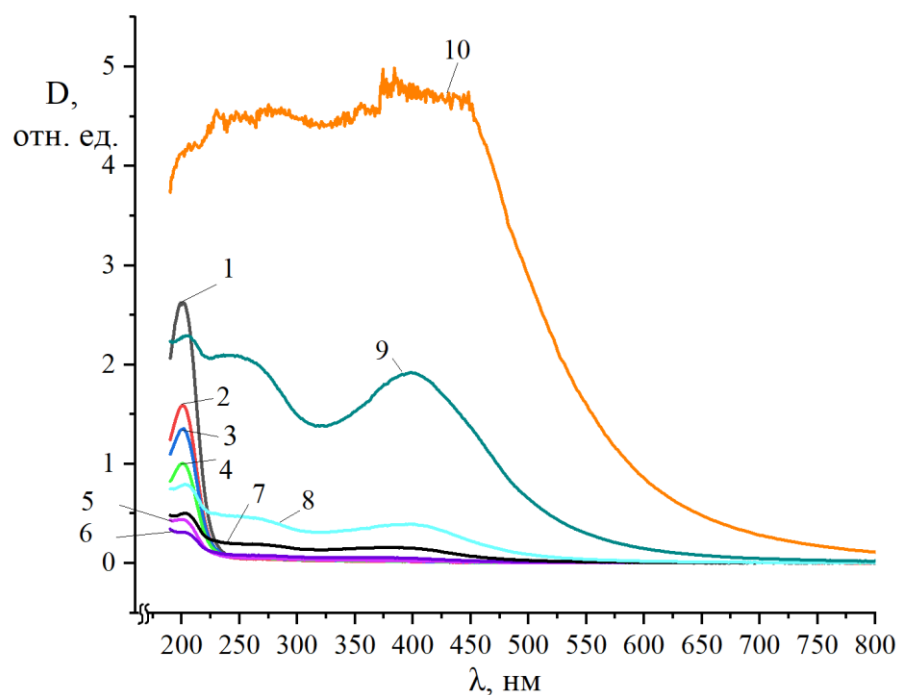


Рисунок 2 – УФ спектры пленок СПАН, стабилизированные при T , °C: 1) исходная, 60; 2) 80; 3) 100; 4) 120; 5) 150; 6) 180; 7) 200; 8) 220; 9) 250; 10) 280

Таблица 1 – Данные УФ спектроскопии для СПАН

Пленка T , °C	$\lambda_{\max 1}$, 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

При 180 °C наблюдается минимальная D для пика 201 нм, который смещается после обработки при 200 °C до 202 нм. А дальнейшее увеличение D до 2,291 и смещение на 204 нм в этой области связано с образованием межмолекулярных связей и образовании ассоциатов. Эти данные также подтверждаются данными ИКС: появление пика, полосы $D(-C=N\cdots H-C-)$ на 2185 – 2195 см^{-1} , которая относится к колебаниям $C=N$ в связи $-C=N\cdots H-C-$, и увеличение отношения

$D(-C=N\cdots H-C-)/D(CN)$ от 0,101 до 0,369 (рисунок 3) с увеличением температуры тепловой обработки от 180 до 250 °С. 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.

Стоит отметить, что изменение цвета идет очень плавно с подъемом температуры, и видимое изменение заметно при температурах более 150 °С. По рисунку 2 можно видеть, что при 180 °С происходит увеличение поглощения в области более 250 нм и при 220 °С формируется еще один пик поглощения, который связан с образованием сопряженных связей, которые приводят к образованию циклической структуры и могут иметь конечные атомы О или связи N-H, O-H, все эти структуры будут поглощать в области 260 нм.

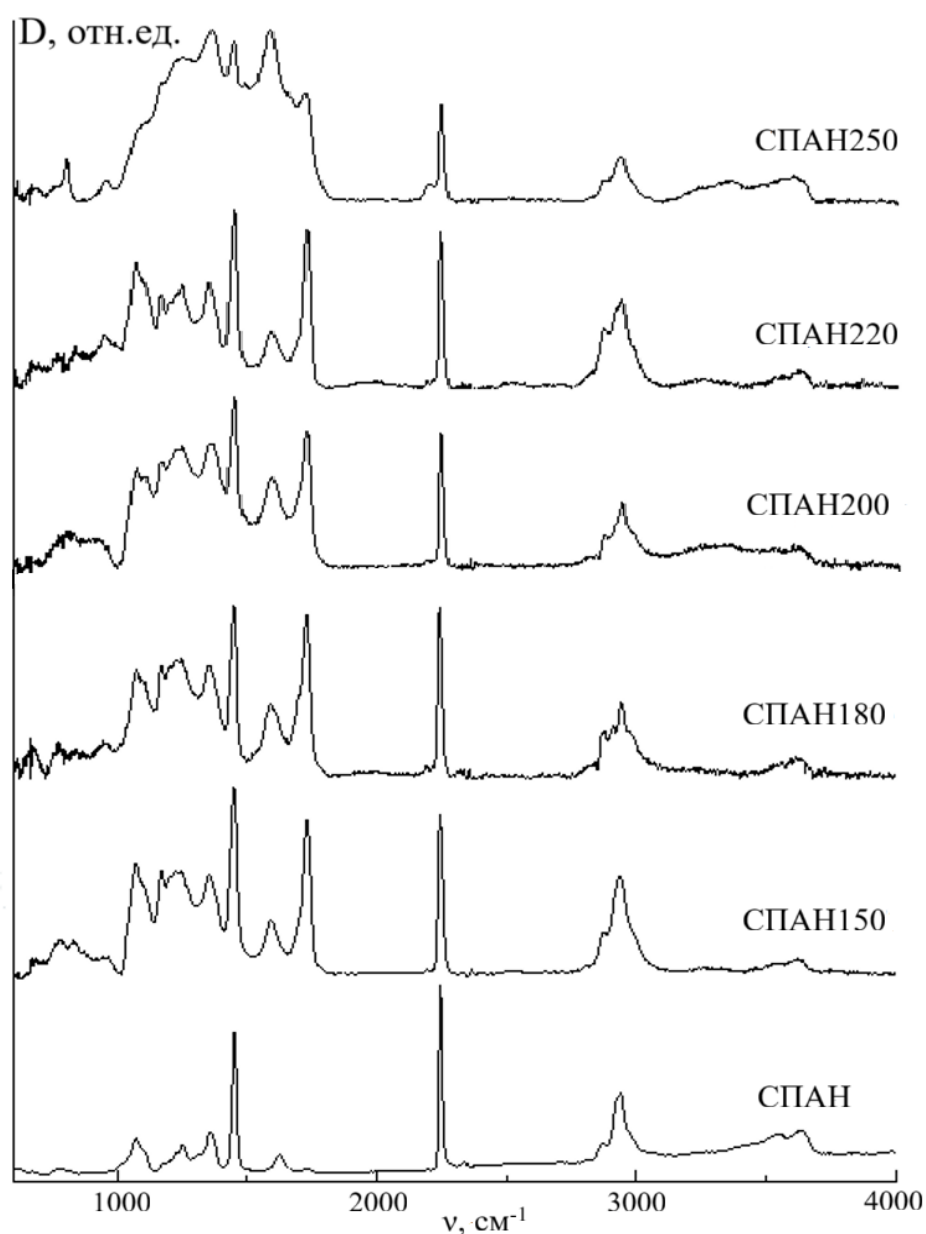


Рисунок 3 - ИК спектры СПАН

При нагревании на воздухе развивается процесс циклизации нитрильных групп, обусловленный отрывом подвижного атома водорода от третичного углерода. Миграция водорода к нитрильной группе приводит к образованию метилениминной группы, связанной водородной связью с нитрильной группой. Образование водородной связи способствует образованию цикла, сопровождающегося миграцией атома водорода вдоль образующейся системы сопряженных связей $-C=N$ ($\nu = 1594 \text{ см}^{-1}$). В результате этого процесса функциональные нитрильные группы $-C\equiv N$ (CN) ($\nu = 2240 \text{ см}^{-1}$) модифицируются в $-C=N$. Образование системы сопряженных связей $-C=C$ обусловлено протеканием реакции дегидрирования. Об уменьшении содержания групп CH_2 свидетельствует уменьшение интенсивности полос валентных и деформационных колебаний связей C-H ($\nu_s C-H = 2940 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as} C-H = 2870 \text{ см}^{-1}$ и $\delta_s C-H = 1450 \text{ см}^{-1}$). Реакции окисления способствуют образованию связей $C=O$, что отражается на спектре $\nu(C=O) = 1730 \text{ см}^{-1}$. Для проведения анализа данных ИКС было проведено сравнение отношений $D(C=N/C=C)/D(CN)$, $D(CO)/D(CN)$ и $D(CH_2)/D(CN)$

Исследование процессов превращения в СПАН показало, что процесс модификации в полимере инициируется процессами циклизации, нагрев до $150 \text{ }^\circ\text{C}$ увеличивает отношение $D(C=N/C=C)/D(CN)$ от 0 до 0,426, для исходного и СПАН150 соответственно, а $D(CH_2)/D(CN)$ изменяется от 0,786 до 1,180, для исходного и СПАН150 соответственно. 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 (таблица 2).

Таблица 2 – 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

Основные результаты ТГА представлены на рисунке 4 и в таблице 3. Процессы превращения исходной структуры СПАН лимитируются кинетической стадией. При повышении температуры до $220 \text{ }^\circ\text{C}$, происходит уменьшение k_0 от $3,1 \cdot 10^6$ до $1,1 \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$, увеличение температуры пика потери массы (T_p , тга) от 287 до $>350 \text{ }^\circ\text{C}$, увеличение температуры пика теплового эффекта (T_p , дск) по данным ДСК от $294,9$ до $300,5 \text{ }^\circ\text{C}$, для СПАН и СПАН250

соответственно, также подтверждается наличием полосы функциональных нитрильных групп – $C\equiv N$ ($\nu = 2240 \text{ см}^{-1}$) для образца обработанного при 250°C (рисунок 3).

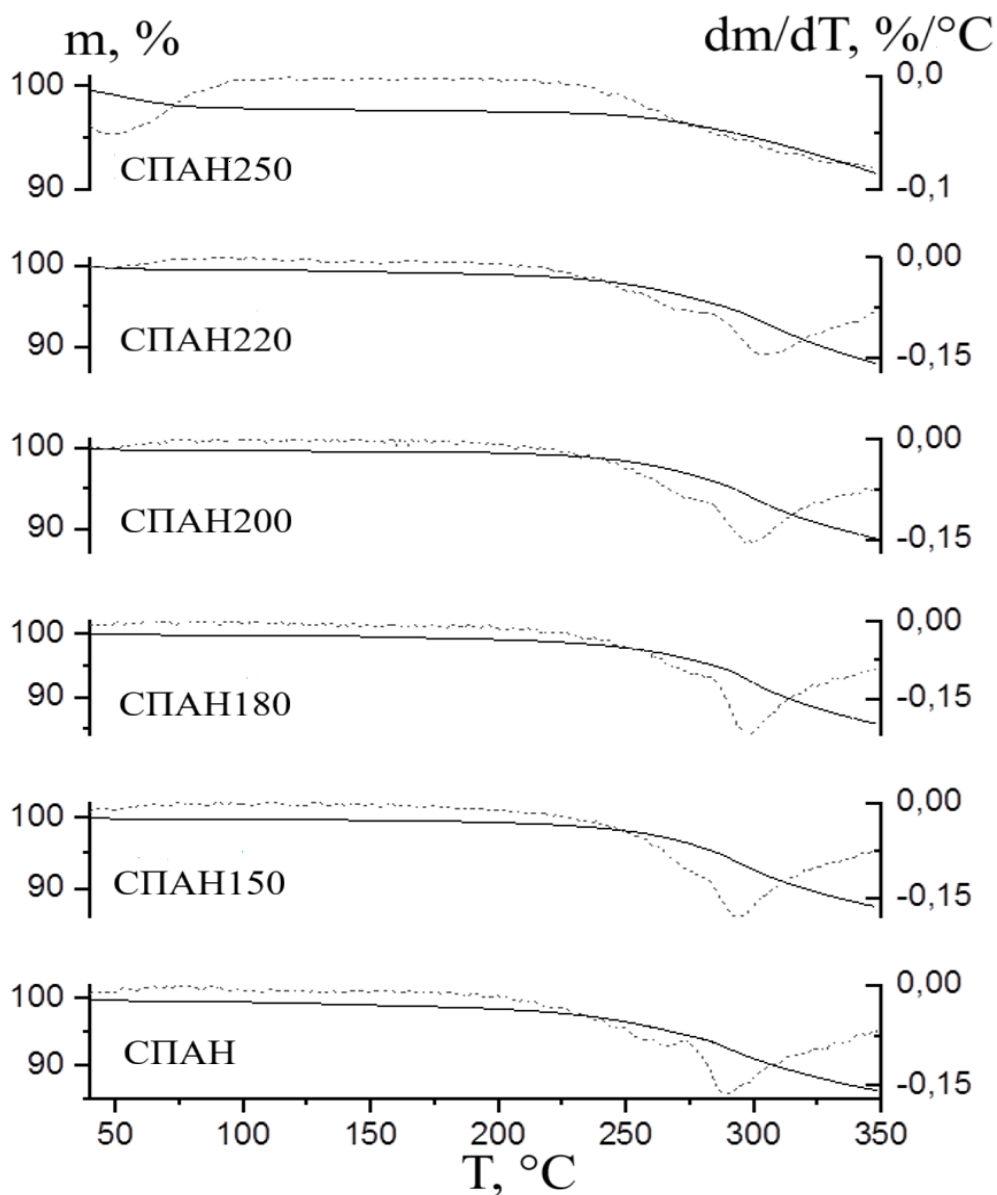


Рисунок 4 - Кривые ТГА: изменение массы и производной от температуры тепловой обработки

Таблица 3 – Параметры кривых ТГА стабилизированных, при T от 150 до 250°C , образцах

№ образца	T_H , ТГА, $^\circ\text{C}$	T_P , ТГА, $^\circ\text{C}$	Δm , %	E_a , кДж/моль	k_o , 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	-	-

Температура обработки 150 °С позволяет создать структуру при которой происходит активное инициирование дальнейшей модификации при нагреве, при этом уменьшается $T_{Н, ТГА}$ от 283 до 254 °С, для исходного и обработанного при 150 °С, и E_a от 91 до 72 кДж/моль. Результаты ДСК (рисунок 5) подтвердили данные метода ТГА.

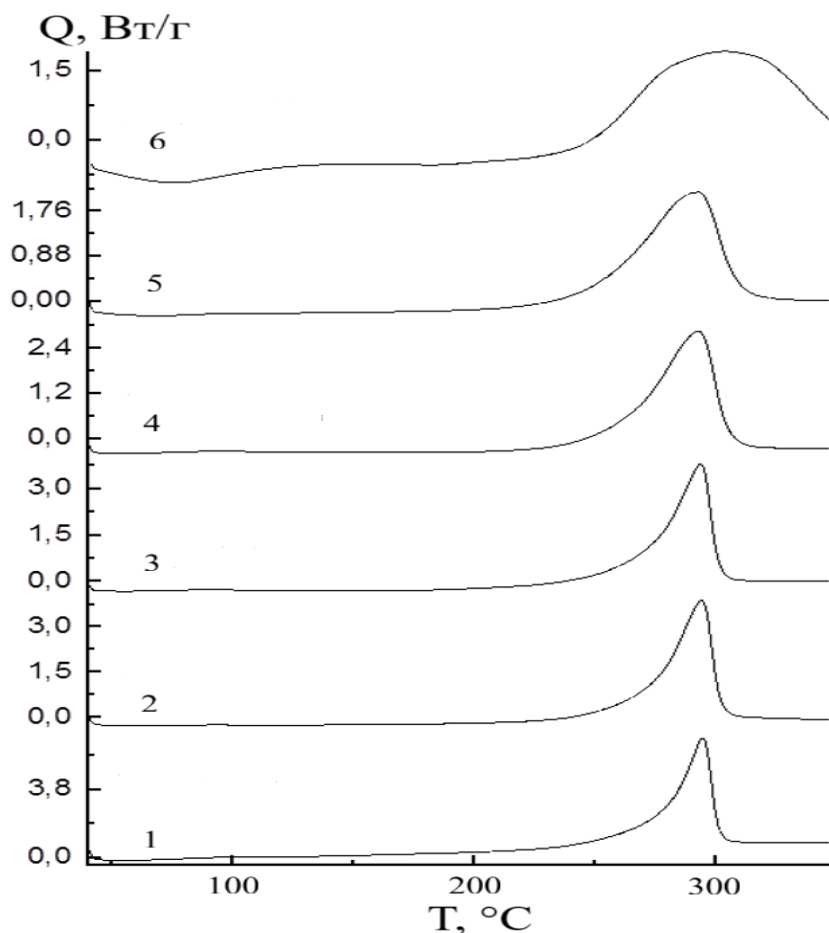


Рисунок 5 – Данные метода ДСК для образцов: 1) исходный; 2) СПАН150; 3) СПАН180; 4) СПАН200; 5) СПАН220; 6) СПАН 250.

Анализ данных ДСК (рисунок 5) показывает, что превращение структуры уменьшает температуру начала пика теплового эффекта ($T_{Н, ДСК}$) 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 $|\Delta H|$ от 425 до 557 Дж/г для исходного и СПАН150 соответственно (таблица 3). При дальнейшем нагреве $|\Delta H|$ 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 полисопряжённая структура инициирует процессы циклизации и с возрастанием температуры этот эффект усиливается. Увеличение до 250 °С изменяет $T_{П, ТГА}$ от 292,8 до 300 °С,

что свидетельствует о повышении термостабильности полимера и возникновении диффузных ограничений, при этом экзотермический пик уширяется. Более полные данные представлены в таблице 4. Также стоит отметить начальный эндотермический эффект, который вероятно связан с сорбцией воды на окисленной структуре СПАН.

Таблица 4 – Данные результатов ДСК метода для образцов СПАН от температуры обработки

№ образца	T_H , ДСК, °C	T_P , ДСК, °C	$ \Delta H $, 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

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

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 (рисунок 6, а).

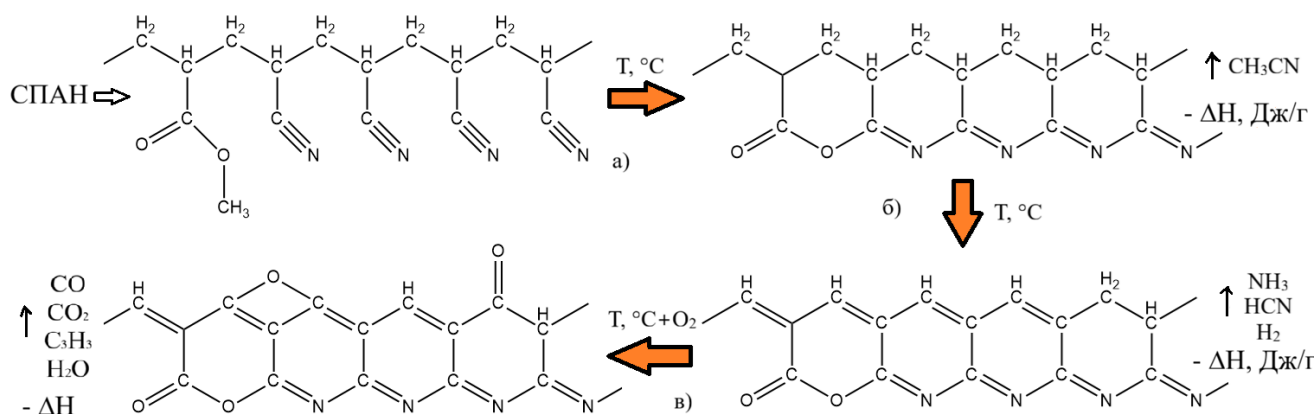


Рисунок 6 – Схема превращений в СПАН: а) процесс циклизации; б) процесс дегидрирования; в) процесс окисления

По результатам масс-спектрометрии с повышением температуры происходит удаление продуктов реакций и изначальных элементов и соединений структуры СПАН: CO_2 , H_2 , H , CH_4 , NH_3 , H_2O , HCN , CO , C_3H_3 , $\text{C}_2\text{H}_4=\text{NH}$. Данные результатов РФА представлены на рисунке 7.

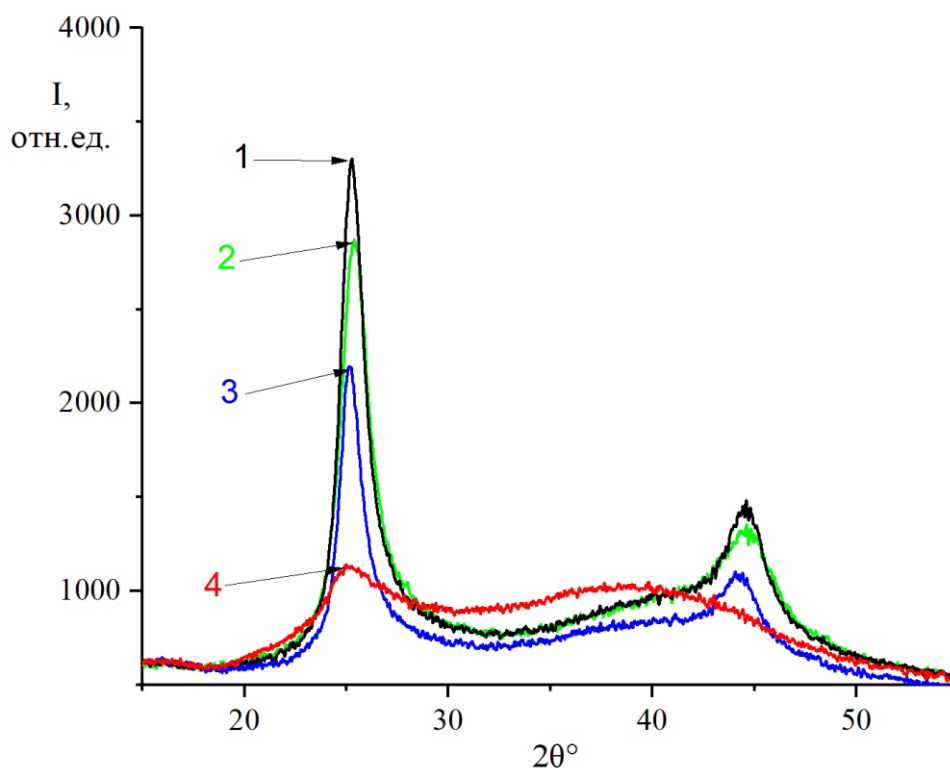


Рисунок 7 – Рентгенограммы стабилизированного СПАН: 1) исходный; 2) СПАН150; 3) СПАН200; 4) СПАН250

В структуре исходного СПАН присутствует упорядоченная и неупорядоченная фаза (рисунок 7). По рентгенограмме упорядоченная фаза характеризуется пиками, у которых $d = 0,525$ и $d = 0,305$ нм. Наибольшую интенсивность имеет первый пик, он характеризует изменения в начальной структуре СПАН при стабилизации полимера. Как можно видеть по рисунку 7, при температурах обработки $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, исходная структура сохраняется, благодаря эффекту “ядро-оболочка”. Вычисленные по уравнению Дебая-Шерера размеры кристаллитов для СПАН250 составили $2,4$ нм. При $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит плавление кристаллитов, структура больше переходит в аморфную фазу, что также подтверждается изменением второго пика, он смещается и изменяется его форма, уширение пика свидетельствует о переходе структуры в аморфную фазу.

В главе 3 также исследовалась эффективность ИК нагрева по сравнению с тепловой обработкой в муфеле (кондуктивный нагрев).

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. Сополимер активно поглощает ИК-излучение в ближней ИК-области 4014; 4281; 4402; 5253; 5752 см^{-1} за счёт обертоновых и комбинационных колебаний связей (рисунок 8). При этом комбинированные полосы 4014 и 4402 см^{-1} включают колебания $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ и скелетные колебания $\text{C}-\text{C}$. Распространенной комбинированной полосой в полимерах с метиленовыми группами является полоса 4281 см^{-1} , которая обусловлена комбинацией валентных и деформационных колебаний связей CH_2 . Волновое число 5253 см^{-1} попадает в ближнюю ИК-область и близко совпадает с комбинированной полосой (ν и δ) колебаний связи $\text{O}-\text{H}$ в абсорбированной влаге. Сополимер является гигроскопичным и может проявлять эту полосу, если образец содержит следы воды.

Активное поглощение ИК-излучения в ближней ИК-области используется при термической стабилизации полимера: поглощённая энергия переходит в тепло, ускоряя химические преобразования (циклизацию, дегидрирование, окисление). При этом ускорение превращения достигается благодаря синергетическому эффекту из-за поглощения в области первых обертонов колебаний связи $\nu(\text{C}-\text{H})$ (5752 см^{-1}), (включающих $-\text{CH}_2-$ и третичную $-\text{CH}-$ группу) в основной цепи полимера.

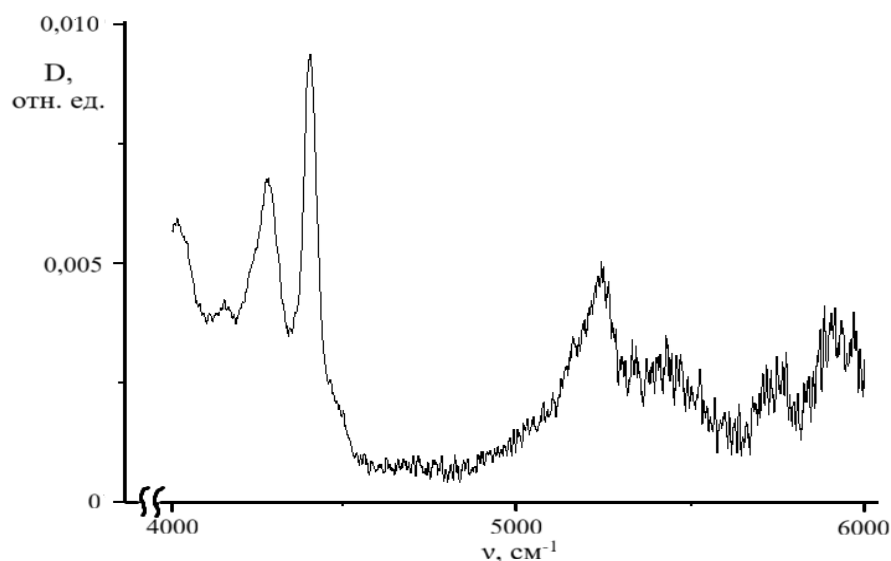


Рисунок 8 – ИК спектр СПАН

На рисунке 9 приведено сравнение данных ИК спектроскопии для кондуктивного нагрева и обработки с помощью инфракрасного нагрева.

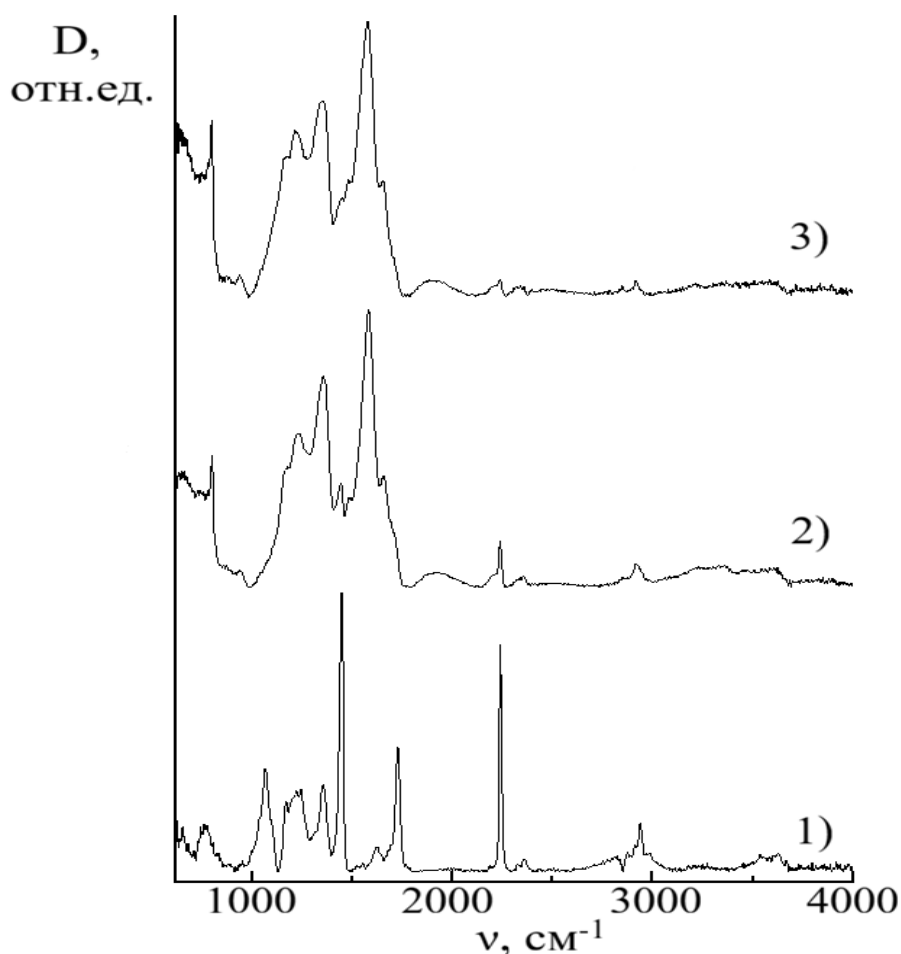


Рисунок 9 – ИК спектры образцов СПАН исходного (1) и после термической обработки с помощью кондуктивного (2) и ИК-нагрева (3)

Для сравнения активности реакций циклизации при разных методах и температурах нагрева СПАН использовали отношения интенсивностей D полос поглощения групп $C=N/C=C$ ($\nu=1596 \text{ см}^{-1}$) к интенсивности нитрильной группы (таблица 5). При нагреве до $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ увеличивается отношение $D(C=N/C=C)/D(CN)$ при ИК-нагреве по сравнению с кондуктивным методом, что показывает преимущество метода ИК-нагрева перед кондуктивным нагревом. Более быстрое превращение при ИК-нагреве происходит при $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$, отношение $D(C=N/C=C)/D(CN)$ увеличивается более, чем в 3 раза, показывая более интенсивный и однородный процесс стабилизации и развития СПС в полимере по сравнению с конвективным нагревом.

Таблица 5. 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 в виду проникающей способности ИК нагрева должна повыситься однородность структуры, результаты исследования методом ТГА представлены в таблице 6 и рисунке 10.

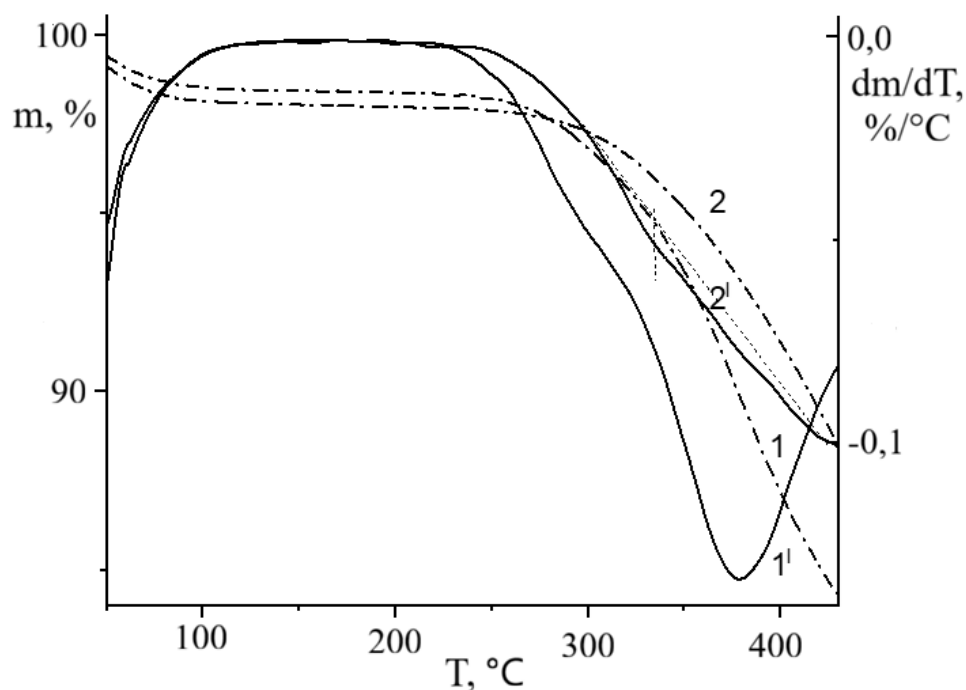


Рисунок 10 – Кривые потери массы (1 и 2) и дифференциальные кривые (1' и 2') ТГА для СПАН, предварительно подвергнутых кондуктивному и ИК нагреву, соответственно, при 250 °С

Экзотермический пик на кривой ДСК возникает раньше, чем пик на дифференциальной термогравиметрической кривой, так как процесс циклизации 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”.

СПАН, подвергнутый ИК-нагреву, характеризуется более высокой термостабильностью по сравнению с кондуктивным нагревом, что подтверждается данными таблицы 6. 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 1^I и 2^I, рисунок 10; таблица 6).

Таблица 6 - Сравнение данных ТГА для СПАН после предварительного 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

Результаты исследования методом ДСК представлены в таблице 7 и рисунке 11.

Таблица 7 - 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. Протекание этих реакций приводит к уменьшению температуры начала (Т_н, дск) процесса образования СПС для ИК и кондуктивного нагрева от 273,31 до 253,26 и 257,27 °С, соответственно (таблица 7). При этом, следует отметить, что возникновение сопряженной структуры при ИК-излучении начинается при 150 °С (максимальный экзотермический пик |ΔН| = 564,6 Дж/г) по сравнению с кондуктивным нагревом, в условиях которого максимальный экзотермический пик |ΔН| = 583,3 Дж/г наблюдается при 180 °С. Кроме этого, увеличение температуры экзотермического пика (Т_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 (таблица 7). ИК-излучение обеспечивает нагрев образца СПАН по всему объему, тогда как эффект “ядро-оболочка”, возникающий при кондуктивном нагреве, препятствует равномерной термической обработке всего объема полимера. В результате количество непрореагировавших CN- групп при ИК нагреве меньше, чем при кондуктивном, что подтверждается приведенными в таблице 7 |ΔН| для кондуктивного (214,4 Дж/г) и ИК-нагрева (19,8 Дж/г).

На рисунке 11 представлены кривые ДСК для СПАН подвергнутых кондуктивному и ИК нагреву.

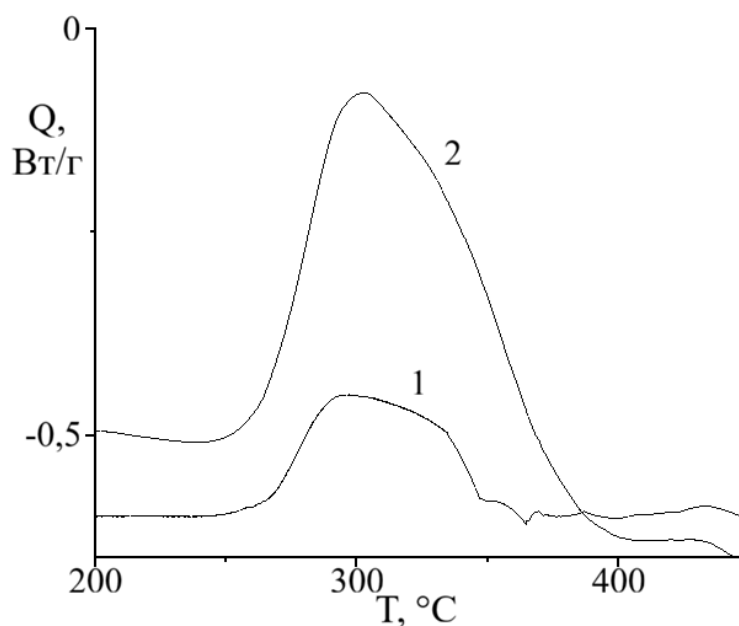


Рисунок 11 – Кривые ДСК для СПАН, предварительно подвергнутых ИК (1) и кондуктивному (2) нагреву при 250 °С

ИК нагрев 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 СПАН250 соответственно. Как видим образец СПАН250, обработанный ИК нагревом, имеет тепловой эффект $|\Delta H| = 19,8$ Дж/г, что свидетельствует о более полном превращении в СПАН. 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 7). Затем $T_{н, дск}$ понижается до 253,26 °С для СПАН250 при ИК нагреве, и учитывая что $|\Delta H|$ для СПАН200 при ИК тепловой обработке до 200 °С меньше чем при кондуктивном нагреве, возможно свидетельствовать о том, что при ИК тепловой обработке до 200 °С достигаются наилучшие условия образования более термостабильной структуры при большем преобразовании исходной.

Изменение УФ спектров СПАН после тепловой обработки, которое отражается в сдвиге полосы поглощения в область длинных волн, способствует потемнению СПАН. При этом стоит отметить, что изменение цвета СПАН происходит быстрее при ИК нагреве, что подтверждает синергетический эффект этого вида нагрева на образование сопряженной системы связей. (рисунок 12).

Более тёмный цвет образца СПАН определяет развитие СПС. По рисунку 12 можно видеть, что цвет образца СПАН, полученного после кондуктивного нагрева при 250 °С соответствует цвету СПАН обработанного ИК излучением при 200 - 220 °С, что коррелирует с данными метода ДСК.

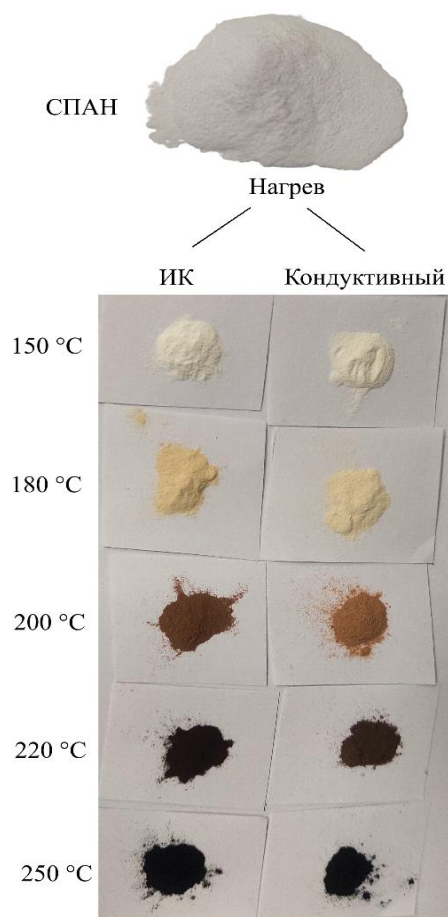


Рисунок 12 – Изменение цвета СПАН при кондуктивном и ИК нагреве

В четвертой главе описываются основы технологии и свойства наноструктурированного углеродного материала (НУМ) на основе СПАН.

Для этапа стабилизации при получении НУМ из СПАН была выбрана температура 200 °С, данная температура по результатам анализа в главе 3 позволяет повысить термостабильность полимера, при этом образуется сопряженная структура связей. Изменение цвета пленки СПАН на разных этапах тепловой обработки показано на рисунке 13.

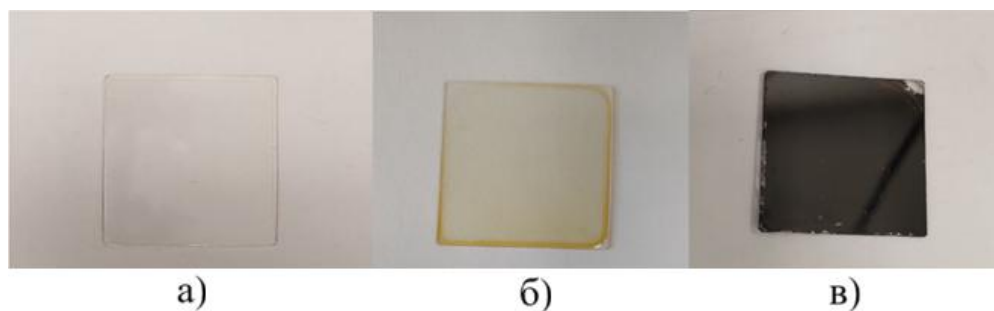


Рисунок 13 – Изменение цвета плёнок СПАН на этапах тепловой обработки: а) исходный; б) стабилизация при 200 °С; в) карбонизация при 700 °С

Толщина пленки после стадии карбонизации составила 0,5 мкм. Этап карбонизации проводился при разных температурах: 700, 800, 900 °С. Стадия карбонизации способствует развитию графитоподобной фазы и повышению электропроводящих свойств НУМ. Изменение в содержании графитоподобной фазы ($d(002) = 3,35 - 3,80 \text{ \AA}$) термообработанного СПАН увеличивается от 41 до 66 % при обработке 700 °С, а промежуточная фаза с $d = 3 \text{ \AA}$ полностью исчезает. На этапе карбонизации кислород не оказывает влияния, так как процесс проводится в вакууме.

Для получения полупроводникового материала из диэлектрика (сополимера на основе акрилонитрила (СПАН)), были использованы следующие этапы, представлены на рисунке 14.

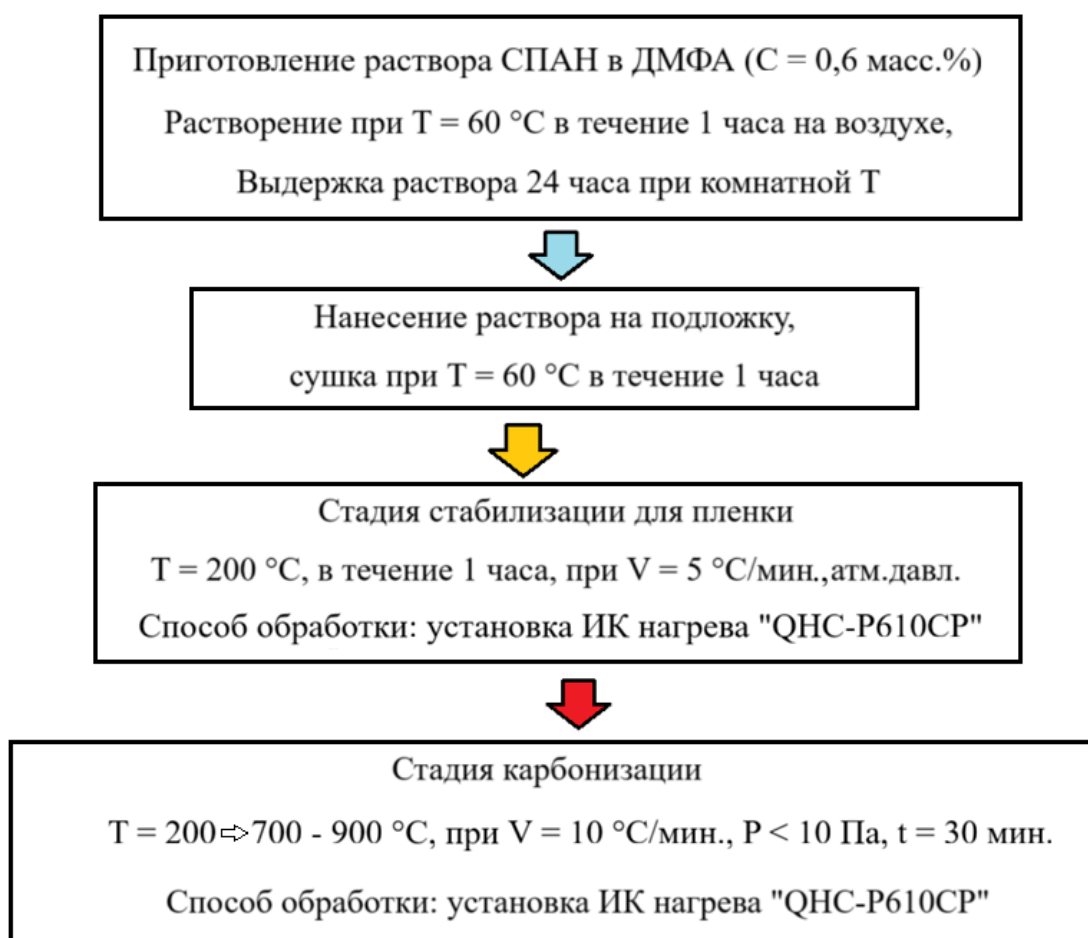


Рисунок 14 – Основы технологии органического полупроводника на основе НУМ

В результате тепловой обработки структура СПАН претерпевает изменения и сопротивление пленки уменьшается до значений характерных для полупроводников, при этом электропроводность в зависимости от температуры карбонизации увеличивается следующим образом (рисунок 15).

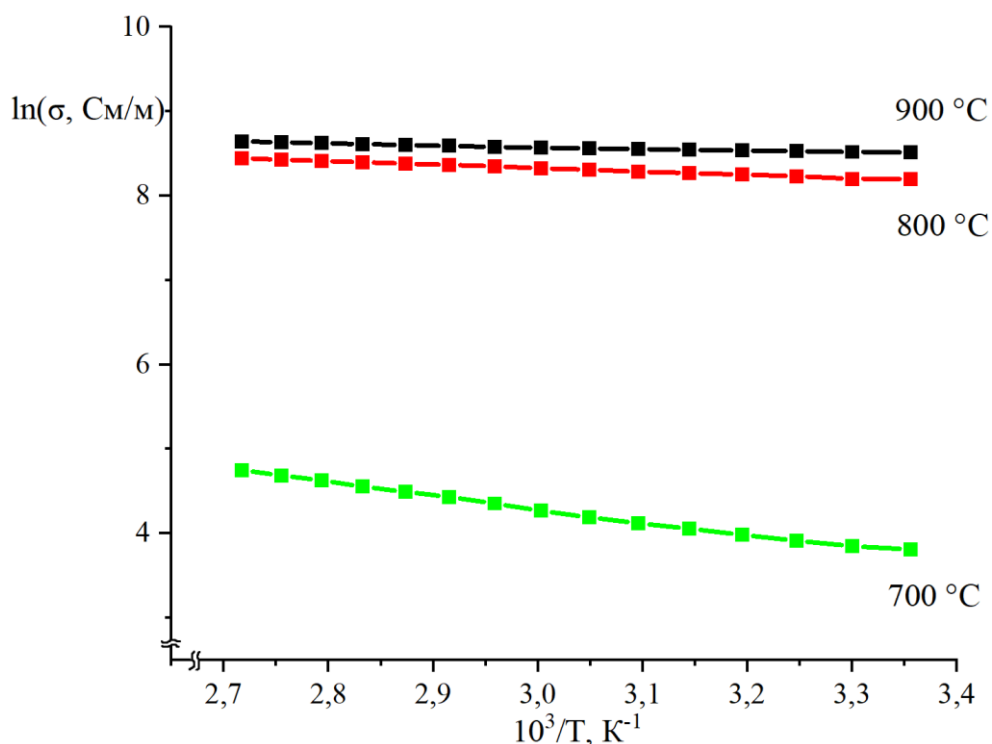


Рисунок 15 - Зависимость электропроводности пленок НУМ от температуры карбонизации: 1) 700 °C; 2) 800 °C; 3) 900 °C

Удельное сопротивление (ρ) пленки НУМ уменьшается в 100 раз при изменении температуры от 700 до 900 °C, при этом электропроводность (σ) изменяется от 0,47 до 50,11 См/см, данный диапазон относится к полупроводникам. Также по формуле 6, была вычислена E_g для всех пленок, результаты представлены в таблице 8.

Таблица 8 - Зависимость E_g от температуры карбонизации СПАН

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

Данные E_g характерны для полупроводников, используемых в качестве ИК сенсоров, для таких устройств важно получать отклик сенсора в определенном диапазоне излучения.

Пятая глава посвящена изготовлению и свойствам сенсора на влажность на основе НУМ, полученного из СПАН.

Основные этапы изготовления сенсора на влажность в виде плёнки представлены на рисунке 14. Были проведены испытания НУМ на использование в качестве сенсора влажности. Для получения НУМ сополимер акрилонитрила был подвергнут стадии стабилизации и

карбонизации согласно схеме на рисунке 14. По результатам испытаний можно видеть, что сопротивление материала изменяется при изменении влажности окружающей среды (рисунок 16).

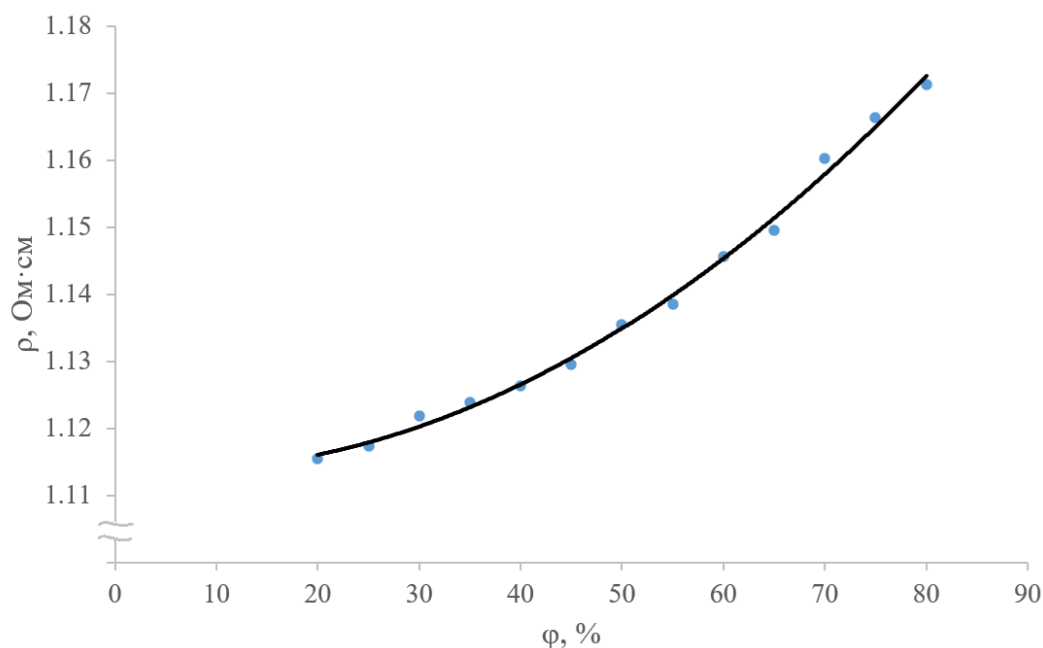


Рисунок 16 – Зависимость ρ пленки НУМ от ϕ окружающей среды

В НУМ на основе СПАН может существовать протонная проводимость в результате образования структуры полисопряженных связей СПАН, что делает материал чувствительным к содержанию влаги в атмосфере. 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 других заряженных дефектов – электронов или дырок, для полупроводника НУМ р-типа происходит нейтрализация акцепторов, снижая число дырок. Чтобы получить сенсор на влажность была изготовлена структура (рисунок 17).

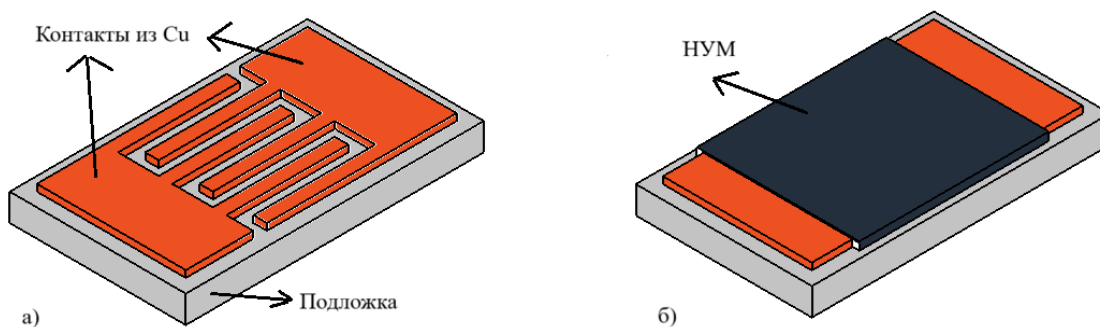


Рисунок 17 – Сенсор на основе НУМ: а) основа для пленки; б) вид сенсора с плёнкой НУМ

Полученная структура показала отличную реакцию на изменение влажности окружающей среды. Изменение сопротивления полученного образца происходило при изменении влажности ф 20 и 80 %.

Таким образом, исследовав стадию стабилизации СПАН и определив свойства после карбонизации возможно контролируемо получать необходимые свойства, например, изменять E_g , или изменять реакцию сенсора на влажность.

Основные результаты и 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 $D(C=N/C=C)/D(CN)$, $D(CH_2)/D(CN)$, $D(CO)/D(CN)$ 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_{GA} на кривой ТГА от $287,0$ до

>350 °С, по ДСК Т_п, дск увеличивается от 294,9 до 300,5 °С, для исходного и СПАН250, соответственно, при этом после предварительной обработки при 250 °С, по данным ИК спектроскопии присутствует пик $\text{—C}\equiv\text{N}$ ($\nu = 2240 \text{ см}^{-1}$) отвечающий за исходную структуру как и по РФА пик $d = 0,525 \text{ нм}$ 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 °С 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 $D(\text{C}=\text{N}/\text{C}=\text{C})/D(\text{CN})$ 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»).

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. 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.

2. 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.

3. Годяев Б.С., Козлов В.В., Коровушкин В.В., Васильев А.А., Ситнов М.А. АНАЛИЗ МАГНЕТИТА В НАНОКОМПОЗИТЕ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ //Химический бюллетень. – 2022. – Т. 5. - № 5. - С. 30-41.

4. 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.

5. 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.

6. 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.

7. 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.

8. 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.

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. 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.

11. 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.

12 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.