

УДК 621.315.592:539.217.5: 004.032.26

Н.К. Плуготаренко, Т.В. Семенистая, П. Лу**МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩЕГО ПАН**

Получены образцы электропроводящих пленок Ag-содержащего полиакрилонитрила (ПАН) и определены их значения коэффициента газочувствительности по отношению к хлору. Для получения пленок использован метод пиролиза под действием некогерентного ИК-излучения при неглубоком вакууме. Исследована целесообразность моделирования технологических параметров процесса получения пленок Ag-содержащего ПАН на основе использования искусственных нейронных сетей. Используя нейросетевое моделирование, установлены оптимальные технологические параметры получения пленок Ag-содержащего ПАН для создания эффективных сенсоров хлора. Проведена апробация синтезированной нейросетевой модели. Расхождение между модельными значениями коэффициента газочувствительности и значениями найденными экспериментально не превышало 10 %.

Функциональные электропроводящие органические полимеры; ИК-отжиг; газочувствительные материалы; искусственные нейронные сети; нейросетевое моделирование.

N.K. Plugotarenko, T.V. Semenistaya, P. Lu**DESIGN OF TECHNOLOGICAL MODES OF THE PROCESS OF FABRICATION OF SILVER-CONTAINING PAN POLYMER MATERIALS**

Samples of conductive film based on Ag-containing polyacrylonitrile (PAN) have been fabricated and their gas-sensing properties to chlorine have been determined. To fabricate the films method of pyrolysis under the influence of incoherent infrared radiation under low vacuum conditions has been used. The feasibility of modeling of technological parameters of the process of fabricating films based on Ag-containing PAN on the basis of use of artificial neural networks has been examined. Using neural network modelling, the optimal technological parameters of fabrication of Ag-containing PAN films for creation of the effective chlorine sensors have been determined. Approbation of the synthesized neuronetwork model has been carried out. The divergence between model values of coefficient of gas-sensitivity and values found experimentally didn't exceed 10 %.

Functional conducting organic polymers; IR-annealing; gas-sensor materials; artificial neural networks; neural network modeling.

Сфера применения искусственных нейронных сетей (НС) в научных исследованиях постоянно расширяется. Значительное место в этих исследованиях занимает нейросетевое моделирование как раздел математического моделирования, основу которого составляет НС специфической топологии. НС являются самообучающимися системами, которые имитируют деятельность человеческого мозга и позволяют эффективно строить нелинейные зависимости, более точно описывающие наборы данных. Основным достоинством искусственных нейронных сетей является способность к обучению на основе имеющейся оперативной выборки и обобщению накопленных знаний. Переменные, выступающие в роли входных и выходных сигналов НС, могут представлять собой экспериментальные или расчетные данные [1–3].

Точное моделирование является затруднительным из-за нелинейных и сложных отношений между технологическими параметрами формирования материала пленок и его газочувствительными свойствами. Технологический процесс получения газочувствительных пленок сложен, так как представляет собой переплетение факторов, многие из которых носят случайный характер, очень сложные зависимости между входом и выходом системы. Работа не с самим процессом, а с его

моделью дает возможность относительно быстро и без существенных затрат исследовать его свойства и поведение в любых ситуациях. Метод нейросетевого моделирования позволяет эффективно строить нелинейные зависимости, более точно описывающие наборы данных.

В настоящее время востребовано получение материалов, обладающих сенсорными свойствами, в связи с их применением в качестве перспективных систем мониторинга газового состава атмосферы. В качестве чувствительных элементов сенсоров для определения различных компонентов газовых смесей, включая неорганические (NO , CO_2 , CO , NH_3 , H_2S) и органические (ацетон, метанол, этанол) соединения, начинают широко использовать органические полупроводниковые материалы, в частности пленки электропроводящих полисопряженных полимеров, свойства которых могут быть изменены в широких пределах путем изменения структуры и состава полимерной матрицы.

Электропроводящие полисопряженные полимерные материалы относятся к особому классу органических полимеров, электрическая проводимость которых обусловлена непосредственно их структурой, образуемой в процессе получения полимера. Благодаря этому технологические параметры формирования материала пленки могут выступать в качестве задаваемых переменных, адекватно отражающих структурные характеристики полимерной матрицы. Таким образом, получение структуры полимера с наилучшими газочувствительными характеристиками является трудоемкой задачей поиска более эффективного проектирования и создания молекулярных конструкций, гарантирующих наличие определенных свойств у конечного продукта.

Проблема моделирования связи между структурой и свойствами органических соединений является одной из важнейших математических задач при формировании таких материалов. Найденные закономерности позволяют, минуя эксперимент, прогнозировать свойства химических соединений непосредственно по их структуре и могут быть использованы для планирования целенаправленного поиска соединений с заданными свойствами. С помощью нейронных сетей можно решать трудно формализуемые задачи с высокой степенью точности, в которых совместно используются противоречивые, неполные, «зашумленные», некорректные данные.

Таким образом, исследование целесообразности моделирования параметров технологического процесса получения пленок Ag-содержащего полиакрилонитрила (ПАН) на основе использования искусственных нейронных сетей является актуальным.

Для выявления наиболее выгодных параметров формирования пленок Ag-содержащего ПАН с целью создания сенсора хлора с наилучшими газочувствительными характеристиками получены ряд образцов при варьировании процентной концентрации серебра в пленкообразующих растворах и температурно-временных режимах синтеза материала: температуры сушки ($T_{\text{сушки}}$), времени сушки ($t_{\text{сушки}}$), температуры ИК-отжига ($T_{\text{ИК-отжига 1}}$ и $T_{\text{ИК-отжига 2}}$), времени ИК-отжига ($t_{\text{ИК-отжига 1}}$ и $t_{\text{ИК-отжига 2}}$).

Для формирования пленок использовали плёнкообразующие растворы состава: ПАН (Aldrich 181315) марки «химически чистый» в качестве электропроводящего компонента, нитрат серебра (AgNO_3) марки «химически чистый» в качестве модифицирующей добавки для повышения избирательности и адсорбционной активности ПАН, диметилформамид марки «химически чистый» в качестве растворителя обоих компонентов. Метод формирования газочувствительного материала – пиролиз под действием некогерентного ИК-излучения. ИК-отжиг проводили в камере ИК-излучения в неглубоком вакууме при давлении $8 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. в 2 этапа при разных температурах: при более низкой температуре для предварительного

структурирования ПАН с образованием системы сопряженных $-C=N-$ связей и отжиг при высокой температуре, во время которого интенсифицируется процесс образования как $-C=N-$, так и $-C=C-$ связей с образованием полисопряженной цепи полимера [4]. ИК-отжиг проводили в ИК-камере лабораторной установки.

Для построения модели использовали образцы пленок Ag-содержащего ПАН, изготовленные в разных технологических режимах. Плёнки получены из пленкообразующих растворов с процентной концентрацией $AgNO_3$ от 0,005 мас. % до 0,1 мас. %. Интенсивность первого ИК-отжига соответствовала температуре в диапазоне $150 \div 400$ °С, интенсивность второго ИК-отжига – $450 \div 550$ °С. Время воздействия ИК-излучения на первом этапе ИК-отжига составило от 5 до 90 мин, на втором этапе – до 160 мин. Время и температура сушки оставались постоянными, 30 мин и 160 °С соответственно выбор значений этих параметров определялся по данным предварительного эксперимента [5].

Определение газочувствительных характеристик образцов осуществляли по отношению к хлору в измерительной камере при плотно закрытой крышке, оснащенной штуцерами для ввода и вывода газа. Измерения проводили в атмосферных лабораторных условиях при концентрациях газа 0,14–107 ppm. Продувку камеры после подачи газа осуществляли насосом. Чувствительность сенсорного элемента оценивали с помощью коэффициента газочувствительности S , который рассчитывали, как относительное изменение сопротивления образца на воздухе и в атмосфере детектируемого газа к сопротивлению его на воздухе.

Хлор – чрезвычайно ядовитый газ. Относится ко второму классу опасности. Одной из химических особенностей хлора является его образование нестабильных оксидов – сильных окислителей, взрывоопасных веществ, способных воспламенить органические соединения: бумагу, сахар, дерево. Хлор – один из главных канцерогенов, вызывающих раковые опухоли и туберкулёз лёгких. При вдыхании паров хлора человек получает сильный ожог лёгочной ткани, чувствует удушье. Хлор одним из первых начал применяться Германией для химических атак во время Первой мировой войны.

Для анализа полученных экспериментальных данных применен метод нейросетевого моделирования путем построения двух типов нейронных сетей: каскадной сети с прямым распространением сигнала и обратным распространением ошибки (cascade-forward backdrop) и сети с прямым распространением сигнала и обратным распространением ошибки (feed-forward backdrop) [5]. Моделирование проводили в среде MATLAB с использованием пакета Neural Networks Toolbox, который содержит средства для проектирования, моделирования, обучения искусственных нейронных сетей (рис. 1).

Нейронную сеть обучали с использованием алгоритмов с «учителем». Задавали три вектора: входной, целевой и проверочный. В качестве входного вектора использовали экспериментальные данные по технологическим режимам получения пленок (процентное содержание серебра в пленкообразующем растворе, время и температура первого ИК-отжига, температура второго ИК-отжига, концентрация хлора). Целевым параметром моделирования являлся коэффициент газочувствительности образцов. В качестве проверочного вектора было отобрано 10 % от всех экспериментальных данных. Эти данные не использовались при построении сети, а только для проверки адекватности модели.

Выбор количества слоев НС и алгоритм обучения осуществляли из 4 алгоритмов (traincgr – метод связанных градиентов Полака-Рибера, traingd – метод градиентного спуска, traingda – метод градиентного спуска с адаптивным обучением, traingdx – метод градиентного спуска с учетом моментов и с адаптивным обучением). Число нейронов варьировали от 8 до 12.

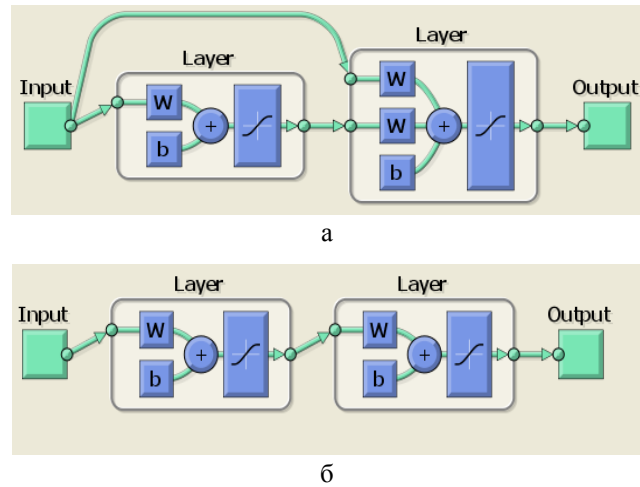


Рис. 1. Отображение структуры нейронной сети в программной среде MatLab: а – каскадной сети с прямым распространением сигнала и обратным распространением ошибки; б – сети с прямым распространением сигнала и обратным распространением ошибки

Для определения адекватности построенных моделей нейронных сетей использовалась среднеквадратичная ошибка, усредненная по количеству выходных переменных нейронной сети и рассчитываемая на основе прогнозируемых и реальных значений тестовой выборки проверочного вектора по формуле [5]. Наименьшая среднеквадратическая ошибка оказалась у двухслойной НС с 9 нейронами и алгоритмом обучения traingda (табл. 1 и 2). Порядок величины ошибки соответствовал порядку ошибки задач подобного класса [3]. Эта сеть и была выбрана для проведения компьютерного эксперимента.

Таблица 1

Вычисление среднеквадратической ошибки для двухслойной сети с разным количеством нейронов и алгоритмами обучения

Алгоритм обучения	2 слоя НС				
	8	9	10	11	12
Traincgp	0,017059	0,024448	0,022218	0,020525	0,019563
Traingd	0,028175	0,032681	0,028573	0,02076	0,022056
Traingda	0,024185	0,011232	0,023228	0,028525	0,022228
Traingdx	0,02356	0,018108	0,033519	0,028127	0,015798

Таблица 2

Вычисление среднеквадратической ошибки для трехслойной сети с разным количеством нейронов и алгоритмами обучения

Алгоритм обучения	3 слоя НС				
	8	9	10	11	12
Traincgp	0,031779	0,027499	0,024833	0,044179	0,034879
Traingd	0,020434	0,024397	0,026883	0,036072	0,150368
Traingda	0,136088	0,192901	0,021791	0,044879	0,212443
Traingdx	0,042574	0,022699	0,021772	0,043886	0,410273

Из всего объема полученных плёнок выбраны три серии образцов плёнок Ag-содержащего ПАН с процентной концентрацией серебра 0,02 мас. %, 0,05 мас. %, 0,07 мас. % и 0,09 мас. %. и определены концентрационные зависимости коэффициента газочувствительности к хлору, поскольку целевым параметром моделирования являлся коэффициент газочувствительности образцов. Установлено, что значения сопротивления полученных образцов при температуре 22 °С составляют порядка 10^3 – 10^8 Ом и изменяются в зависимости от концентрации серебра в пленках и температурно-временных режимов ИК-отжига. Очевидно, что введение модифицирующей добавки в состав пленки увеличивает ее электропроводность, но при этом не является определяющим параметром процесса формирования полупроводниковых свойств материала. ПАН является линейным полимером $[-CH_2-CH(CN)-]_n$ и диэлектриком, при термообработке и ИК-отжиге которого происходит взаимодействие нитрильных групп и циклизация полимера, это приводит к его термостабилизации и увеличению электропроводности [6]. В [7] показано, что плёнки Ag-содержащего ПАН, полученные пиролизом под действием некогерентного ИК-излучения, имеют экспоненциальный вид температурной зависимости сопротивления $R = R_0 \exp(-\Delta E/2kT)$, что указывает на их полупроводниковую природу.

Использование высоких температур на втором этапе ИК-отжига позволяет получать материал со значениями сопротивления на 3–4 порядка меньше, но этот факт негативно сказывается на адсорбционной активности материала пленок: наблюдается отсутствие чувствительности к детектируемому газу в малых концентрациях. Следует отметить, что вне зависимости от количества серебра в пленках высокие значения коэффициента газочувствительности имеют образцы, полученные при коротковременных этапах ИК-отжига с низкими температурами.

Таким образом, из проведенного эксперимента следует, что для формирования материала с наилучшими газочувствительными свойствами необходимо проведение более тщательного поиска оптимальных параметров синтеза материала с варьированием температурно-временных режимов технологического процесса получения пленок Ag-содержащего ПАН, что возможно при использовании метода нейросетевого моделирования.

Проведение компьютерного эксперимента. В процессе компьютерного эксперимента осуществляли полный перебор значений входящих технологических параметров процесса получения пленок Ag-содержащего ПАН в диапазонах с шагом, указанных в табл. 3, а также определяли влияние каждого параметра на значение коэффициента газочувствительности S при прочих фиксированных параметрах (рис. 2).

Таблица 3

Диапазон изменения параметров технологического процесса получения пленок Ag-содержащего ПАН для нейросетевого моделирования

Параметр	Диапазон	Шаг
$T_{\text{ИК-отжига 1 этап}}$, °С	180–400	20
$t_{\text{ИК-отжига 1 этап}}$, мин	5–90	5
$T_{\text{ИК-отжига 2 этап}}$, °С	450–550	10
$C(Cl_2)$, ppm	1–160	15
$\omega(Ag)$, мас.%	0,005–0,1	0,005

В результате моделирования технологического процесса получения пленок Ag-содержащего ПАН из полученных модельных прогнозируемых значений коэффициента газочувствительности выбраны их максимальные значения в диапазоне концентраций детектируемого газа от 0,14 до 107 ppm, которым соответствует следующий набор технологических параметров: $\omega(Ag) = 0,005$ мас. %, $T_{\text{ИК-отжига 1 этап}} = 260$ °С, $t_{\text{ИК-отжига 1 этап}} = 2$ мин, $T_{\text{ИК-отжига 2 этап}} = 420$ °С, $t_{\text{ИК-отжига 2 этап}} = 2$ мин.

По результатам проведенного компьютерного эксперимента была получена серия образцов пленок Ag-содержащего ПАН, при технологических условиях, соответствующих найденному оптимальному набору, экспериментально определены значения коэффициента газочувствительности в зависимости от концентрации хлора (0,14–107 ppm) при температуре 22 °С.

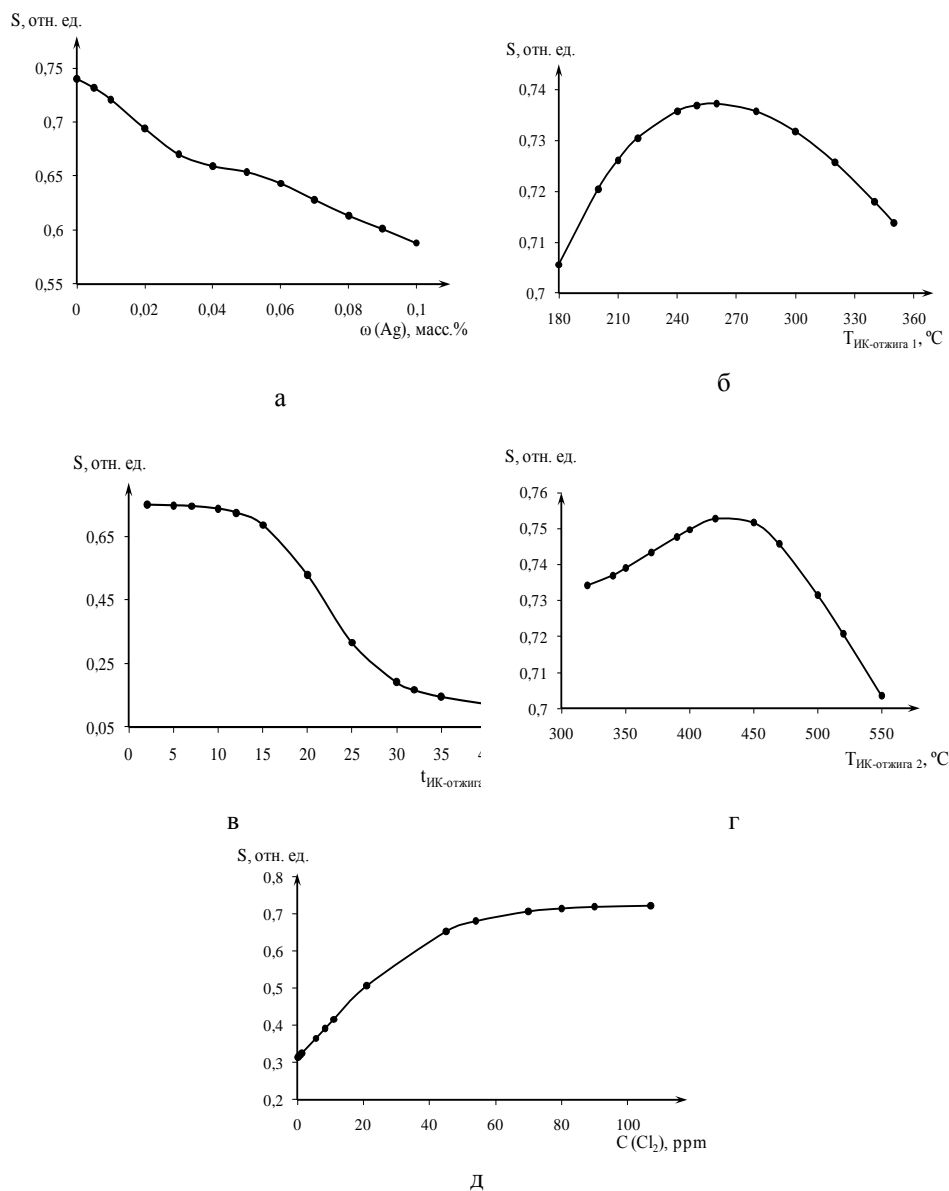


Рис. 2. Зависимость значений коэффициента газочувствительности S образцов пленок Ag-содержащего ПАН по результатам моделирования от: а – процентной концентрации серебра в образцах; б – температуры первого этапа ИК-отжига; в – времени первого этапа ИК-отжига; г – температуры второго этапа ИК-отжига; д – концентрации хлора

Оказалось, что образцы имеют высокие значения коэффициента газочувствительности в диапазоне концентраций детектируемого газа от 0,1 до 10 ppm (рис. 3). Распознавание хлора в таких концентрациях необходимо, так как его ПДК рабочей зоны составляет 0,34 ppm. Расхождение между модельными значениями коэффициента газочувствительности и значениями найденными экспериментально не превышало 10 %.

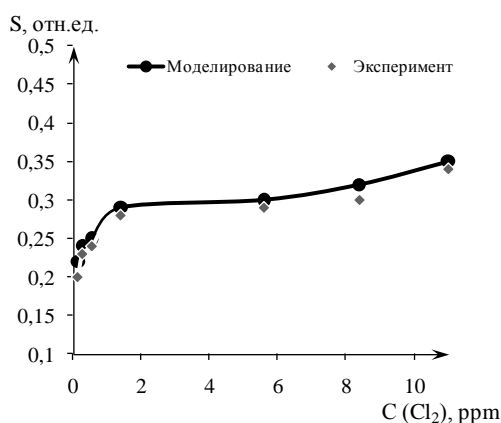


Рис. 3. Зависимость значения коэффициента газочувствительности S образца пленки Ag-содержащего ПАН, полученного в соответствие с технологическими параметрами по результатам нейросетевого моделирования, от концентрации детектируемого газа

С целью повышения газочувствительности материала и снижения энергетических затрат при его получении использован метод нейросетевого моделирования, который позволил найти оптимальные параметры технологического процесса получения пленок Ag-содержащего ПАН.

Проведя анализ экспериментальных данных, определены входной, целевой и проверочный векторы данных. Для данного процесса сформирована архитектура НС, опираясь на сведения, полученные при выборе архитектуры НС для технологического процесса получения пленок ПАН [5].

Таким образом, удалось разработать нейронную сеть для нейроидентификации параметров технологического процесса получения пленок Ag-содержащего ПАН. Можно сделать заключение, что нейронная сеть справляется с задачами моделирования рассматриваемого технологического процесса с целью прогнозирования газочувствительных свойств пленок Ag-содержащего ПАН, что подтверждено экспериментом.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гордеев Л.С., Иванов В.А., Столяров Ю.Ю. Алгоритмы нейросетевого моделирования химико-технологических процессов // Программные продукты и системы. – 1998. – № 1.
2. Бахметова Н.А., Токарев С.В. Моделирование технологических процессов с помощью нейронных сетей // Материалы конференции «Современные наукоемкие технологии». – 2008. – № 2. – С. 139-140.
3. Дворецкий С.И., Егоров А.Ф., Дворецкий Д.С. Компьютерное моделирование и оптимизация технологических процессов и оборудования: Учеб. пособие. – Тамбов: ТГТУ, 2003. – 224 с.

4. *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. – P. 1737-1742.
5. *Лу П., Семеновская Т.В., Агабекян К.А., Плуготаренко Н.К., Королев А.Н.* Оптимизация технологических режимов формирования газочувствительного нанокompозитного материала на основе полиакрилонитрила методом нейросетевого моделирования // *Материалы электронной техники*. – 2011. – № 4. – С. 46-49.
6. *Инокути Х., Акаматы Х.* Электропроводность органических полупроводников. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. – 214 с.
7. *Лу П., Горбатенко Ю.А., Семеновская Т.В., Воробьев Е.В., Королев А.Н.* Получение чувствительных элементов сенсоров газов на основе пленок полиакрилонитрила и серебро-содержащего полиакрилонитрила и определение их характеристик // *Нано- и микросистемная техника*. – 2011. – № 9. – С. 5-12.

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

Плуготаренко Нина Константиновна – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южный федеральный университет»; e-mail: plugotarenkonk@sfedu.ru; 347928, г. Таганрог, пер. Некрасовский, 44; тел.: 88634371635; кафедра химии и экологии; к.т.н.; доцент.

Семеновская Татьяна Валерьевна – e-mail: semenistaya@sfedu.ru; кафедра химии и экологии; к.х.н.; доцент.

Лу Пин – кафедра химии и экологии; аспирант.

Plugotarenko Nina Konstantinovna – Federal State-Owned Autonomous Educational Establishment of Higher Vocational Education «Southern Federal University»; e-mail: plugotarenkonk@sfedu.ru; 44, Nekrasovskiy, Taganrog, 347928, Russia; phone: +78634371635; the department of chemistry and ecology; cand. of eng. sc.; associate professor.

Semenistaya Tatiana Valerievna. – e-mail: semenistaya@sfedu.ru; the department of chemistry and ecology; cand. of chem. sc.; associate professor.

Lu Ping – the department of chemistry and ecology; postgraduate student.

УДК 547.458.8: 678.5.03: 661.174

О.В. Попова, А.Г. Абрамова, Е.А. Марьева, А.А. Александров

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЛИГНИНЫ В КАЧЕСТВЕ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ И АНТИПИРЕНОВ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

На основе лигнина, отхода гидролизной промышленности, электрохимически модифицированного элементами фосфора и хлора, получены эффективные отвердители эпоксидных смол, являющиеся одновременно антипиренами и наполнителями. Представлены технологическая схема и оптимальные условия процесса фосфорилирования лигнина. Рассмотрены и обоснованы возможные механизмы взаимодействия модифицированных лигнинов с эпоксидными олигомерами, приведены данные зависимости времени отверждения композиций от температуры и содержания отвердителя. Доказана негорючесть эпоксидных композиций, отвержденных фосфор- и хлорсодержащими лигнинами.

Гидролизный лигнин; эпоксидная композиция; фосфор; хлор; отвердитель; антипирен.