

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ ФТОРА И ХЛОРА С ПИРОЛИЗОВАННЫМ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОМ

И.А. Какорин, студент

Волгоградский государственный университет  
(Россия, г. Волгоград)

DOI: 10.24412/2500-1000-2023-3-2-116-119

**Аннотация.** В работе представлены теоретические исследования полимерного наноматериала на примере пиролизованного полиакрилонитрила, межслоевое пространство которого заполнялось молекулами хлора и фтора. Расчеты выполнялись с применением модели молекулярного кластера, с использованием полуэмпирической квантово-химической расчетной схемы РМЗ.

**Ключевые слова:** пиролизированный полиакрилонитрил, полимерная матрица, молекула фтора, молекула хлора, метод РМЗ.

Последнее время активно вводится поиск новых структур с новыми уникальными характеристиками. Новые материалы можно получить при добавлении различных химических элементов в структуру полимера. Примером такого полимерного материала может выступить пиролизированный полиакрилонитрил, который представляет собой слоистую структуру. Основные преимущества полупроводника на основе ППАН: 1) простота получения, 2) регулирование проводимости, 3) низкая стоимость. Новый способ ИК-отжига, может производить как монослои так и многослойные структуры с разными электрическими свойствами [1]. Таким образом, изучение внедрения различных молекул в межслоевое пространство ППАН является актуальной задачей в настоящее время. В работе изучено взаимодействие полимера с молекулами фтора и хлора. Выбор данных молекул можно объяснить следующими фактами.

Фтор в результате своей реакционной способности по отношению почти ко всем другим элементам и многочисленным способам включения в органические соединения играет исключительную роль во многих областях химии, технологии, промышленности, наук о жизни и современной повседневной жизни. Фторорганические соединения все чаще используются в качестве фармацевтических препаратов или кровезаменителей, биоцидов, антикоррозионных средств или красок, а также в ка-

честве жидких кристаллов, поверхностно-активных веществ или ионных жидкостей. Фторированные полимеры проявляют самую высокую термическую стабильность [2].

Хлор – важный улавливающий реагент, используемый в химии полимеров, а также в ряде других областей органической и неорганической химии. Обилие простых способов существенного изменения характеристик полимеров путем добавления хлора обусловило повышенный интерес к получению и использованию новых хлорсодержащих полимеров. Хлорные процессы широко используются не только для получения хлорсодержащих полимерных соединений, но и на промежуточных стадиях синтеза полимеров [3].

### **Внедрение молекул фтора и хлора через дефект поверхности структуры ППАН**

Для изучения процесса проникновения молекул фтора и хлора была выбрана структура пиролизованного полиакрилонитрила состоящая из двух слоев, при этом в центре одного слоя присутствовал дефект – вакансия.

Как было показано ранее, для проведения исследования заполнения полимера различными атомами, применяются расчеты с использованием модели молекулярного кластера [4-5]. Поэтому для изучения механизма проникновения газофазных молекул была выбрана эта модель и полуэмпирический расчетный метод РМЗ. Пред-

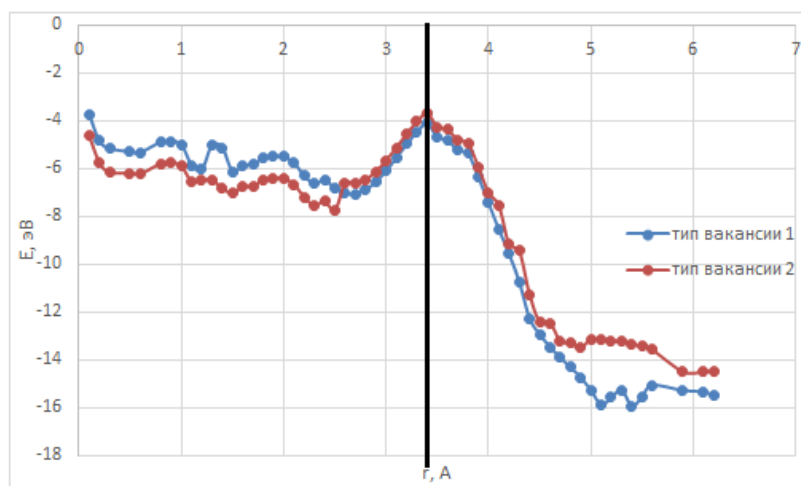
ложены два способа межслоевого внедрения: 1 – молекулы внедряются через вакансию, содержащую только атомы углерода; 2 – молекулы внедряются через вакансию, содержащую один атом азота [6].

Встраивание молекул в матрицу полимера проводилось поэтапным сближением молекул фтора и хлора с нижним монослоем полимера с величиной шага 0.1 А. По-

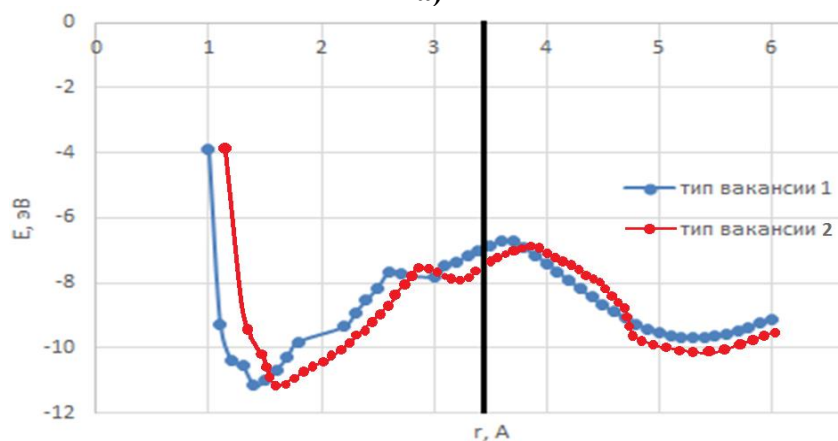
луэмпирические расчеты процессов позволили построить графическую зависимость – изменение энергии системы от расстояния молекул до нижнего слоя полимера (рис. 1). График показал, что для проникновения в полость полимера исследуемых молекул требуется преодолеть потенциальный барьер (табл. 1).

Таблица 1. Величина потенциального барьера при внедрении молекулы фтора и хлора в структуру ППАН

Структура вакансии	Молекула фтора	Молекула хлора
Тип вакансии 1	3,3 эВ	12,03 эВ
Тип вакансии 2	3,4 эВ	8,56 эВ



а)



б)

Рис. 1 Зависимость энергии от расстояния при внедрении молекул в структуру ППАН через дефект поверхности: а) для молекулы хлора; б) для молекулы фтора

Анализ геометрии структуры показал: прохождении молекулы фтора через верхний слой ППАН происходит ее разрушение при этом отдельные атомы фтора ад-

сорбируются на нижнем и верхнем слое полимера (рис. 2а). Молекула хлора попав в межплоскостное пространство полимера распадается на отдельные атомы (рис. 2б).

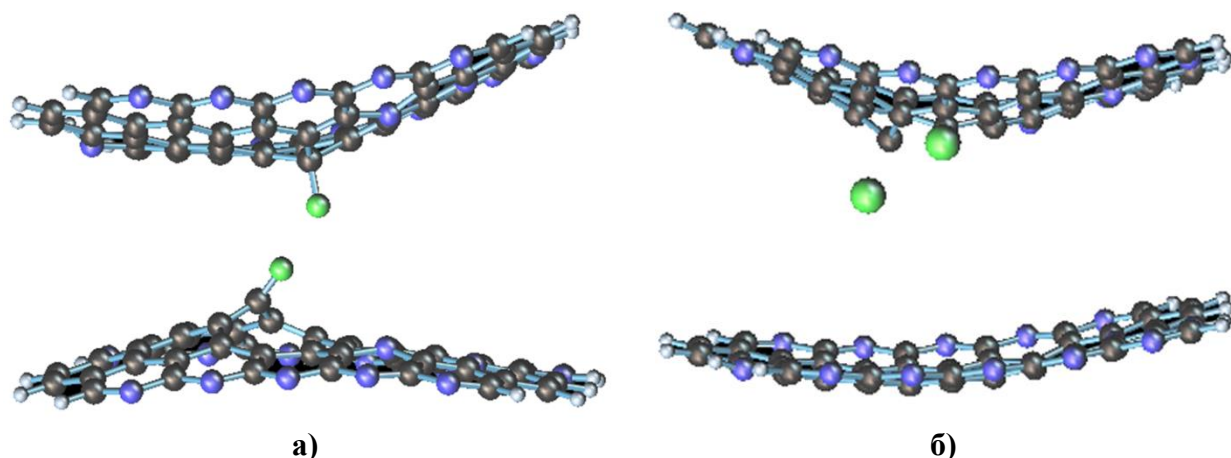


Рис. 2. Структура ППАН: а) внедрение молекулы фтора: б) внедрение молекулы хлора

Установлено, что присутствие молекул в полимерной матрице приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению с данной характеристикой чистого ППАН. Анализ одноэлектронных спектров полимера показывает, что уровни молекулярных орбиталей (МО) объединены в зоны. Для структуры ППАН с внедренной молекулой фтора наряду с вкладом атомов С и N обнаружены орбитали, основной вклад в которые вносят 2s и 2p-АО атомов фтора, причем уровни данных

атомов располагаются на границе валентной зоны, что приводит к подъему потолка валентной зоны по сравнению с чистым ППАН и соответственному уменьшению ширины запрещенной зоны. Анализ электронно-энергетического строения полимера с внедренной молекулой хлора показывает, что соответствующие уровни атомов хлора дают вклад в дно зоны проводимости, что также приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению с  $\Delta E_g$  чистого ППАН (рис. 3).

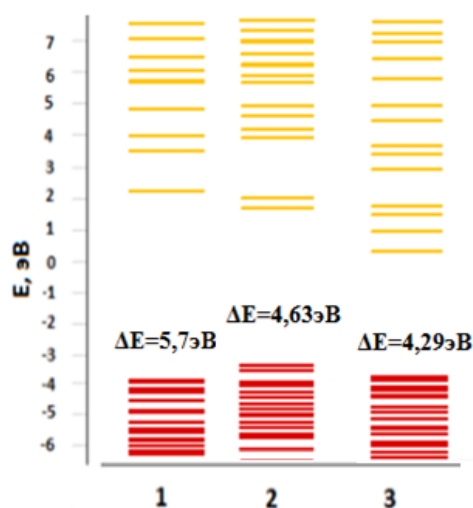


Рис. 3. Одноэлектронные спектры «ППАН – молекула газа»: 1-чистый ППАН; 2-ППАН+фтор; 3-ППАН+хлор

**Заключение.** Были выполнены полуэмпирические расчеты внедрения молекул фтора и хлора в межплоскостное пространство ППАН, рассматривалось внедрение молекул через дефект. Установлено, что атом азота положительно влияет на процесс внедрения молекулы хлора,

уменьшается потенциальный барьер. Молекулы хлора и фтора, попав в межплоскостное пространство ППАН, распадаются на отдельные атомы, атомы фтора адсорбируются на поверхность пиролизованного полиакрилонитрила.

### Библиографический список

1. Давлетова, О. А. Структура и электронные характеристики пиролизованного полиакрилонитрила: специальность 05.27.01 «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах»: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Давлетова Олеся Александровна. – Волгоград, 2010. – 140 с.
2. Ivanov, A. A. Fluorinated polymers: evaluation and characterization of structure and composition / A. A. Ivanov, N. A. Belov // Journal of Advanced Materials and Technologies. – 2021. – Vol. 6, № 2. – P. 144-155. – DOI 10.17277/jamt.2021.02.pp.144-155.
3. Шыхалиев, К. С. Термодинамика и взаимное распределение макромолекул в системах хлор-хлорсодержащие полимеры / К. С. Шыхалиев // International Scientific and Practical Conference World science. – 2017. – Т. 5, № 4 (20). – С. 37-43.
4. Theoretical studies of the structure of the metal-carbon composites on the base of acrylonitrile nanopolymer / I. V. Zaporotskova, L. V. Kojitov, O. A. Davletova [et al.] // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2014. – Vol. 6, № 3. – P. 03035.
5. Pyrolyzed Polyacrylonitrile Based Composite with Amorphizing Silicon Additives / O. Kakorina, I. Zaporotskova, I. Kakorin [et al.] // Moscow Workshop on Electronic and Networking Technologies, MWENT 2020 – Proceedings, Moscow, 11-13 March 2020. – Moscow, 2020. – P. 9067360. – DOI 10.1109/MWENT47943.2020.9067360.
6. Simulation of pyrolysed polyacrylonitrile based composite with amorphizing boron additives / O. A. Kakorina, I. V. Zaporotskova, I. A. Kakorin, L. V. Kozhitov // Journal of Physics: Conference Series: Applied Mathematics, Computational Science and Mechanics: Current Problems, Voronezh, 11-13 November 2019. Vol. 1479. – Voronezh: Institute of Physics Publishing, 2020. – P. 012131. – DOI 10.1088/1742-6596/1479/1/012131.

### INTERACTION OF FLUORINE AND CHLORINE MOLECULES WITH PYROLYZED POLYACRYLONITRILE

**I.A. Kakorin**, *Student*  
**Volgograd State University**  
 (Russia, Volgograd)

**Abstract.** *The paper presents theoretical studies of polymer nanomaterial on the example of pyrolyzed polyacrylonitrile, the interlayer space of which was filled with chlorine and fluorine molecules. The calculations were performed using a molecular cluster model, using the semi-empirical quantum-chemical design scheme PM3.*

**Keywords:** *pyrolyzed polyacrylonitrile, polymer matrix, fluorine molecule, chlorine molecule, PM3 method.*