

УДК 541.6 + 621.315.56 + 677.494

Лысенко Владимир Александрович
доктор технических наук, доцент
Санкт-Петербургский государственный
университет промышленных технологий и дизайна
Lysenko Vladimir Aleksandrovich
Saint-Petersburg State University
of Industrial Technologies and Design

Крисковец Максим Викторович,
кандидат технических наук
Санкт-Петербургское государственное бюджетное
профессиональное образовательное учреждение
“Охтинский колледж”
Kriskovets Maksim Viktorovich
Saint-Petersburg State Professional Institution "Okhta College"

Яковлев Сергей Андреевич, студент
Санкт-Петербургский государственный
университет промышленных технологий и дизайна
Yakovlev Sergey Andreevich
Saint-Petersburg State University
of Industrial Technologies and Design

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛСПИРТОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН SEMICONDUCTOR PROPERTIES OF POLYVINYL ALCOHOL CARBON FIBERS

Аннотация. Исследовано влияние режимов изготовления поливинилспиртовых углеродных волокон (ПВА УВ) на их полупроводниковые свойства. Показано наличие минимумов удельных электрических сопротивлений ПВА УВ, в прямом и обратном направлениях измерения, относительно направления ориентационной вытяжки, в диапазоне температур карбонизации (678 – 726) °С.

Abstract. The influence of the manufacturing modes of polyvinyl alcohol carbon fibers (PVA CF) on their semiconductor properties has been investigated. The presence of minima in the specific electrical resistances of PVA CF, in the forward and reverse directions of measurement, relative to the direction of orientation drawing, in the range of carbonization temperatures (678–726) °C has been detected.

Ключевые слова: Углеродные волокна, полупроводниковые свойства, поливиниловый спирт, удельное объемное электрическое сопротивление.

Keywords: Carbon fibers, semiconductor properties, polyvinyl alcohol, electrical resistivity.

Углеродные волокна (УВ) могут обладать полупроводниковыми свойствами [1]. Ранее было показано, что полупроводниковыми свойствами обладают углеродные волокна на основе волокон-прекурсоров из полиакрилонитрила, гидратцеллюлозы, полиоксадиазола (ПОД) [2, 3]. УВ на основе ПОД имеет нелинейную вольт-амперную характеристику и в таких УВ наблюдается тиристорный эффект [3].

Также было показано, что полупроводниковыми свойствами обладают УВ на основе поливинилового спирта (ПВС) [4].

В настоящей работе представлены некоторые результаты исследований влияния режимов подготовки и изготовления ПВС УВ на удельное объемное электрическое сопротивление (УЭС), включая их полупроводниковые свойства.



Изготовление ПВС УВ проводили в три этапа [2, 5].

Этап 1. Подготовка ПВС волокон: Ориентационная вытяжка, пропитка водным раствором дегидратирующего агента – гидросульфатом натрия. Сушка при комнатной температуре.

Этап 2. Дегидратация. Термический нагрев подготовленных волокон.

Этап 3. Карбонизация дегидратированных волокон.

Прекурсором для изготовления углеродных волокон служили ПВС волокна марки МВР-65 (ТУ 6-06-9-34-75).

Термический нагрев в закрытой лабораторной печи на этапе 2 проводили с постоянной скоростью нагрева от 20 °С до 210 °С с выдержкой при конечной температуре в течение одного часа и последующим естественным охлаждением печи до комнатной температуры.

На этапе 3 карбонизацию проводили в лабораторной кварцевой печи в среде высокочистого азота по методике, описанной в работе [6]. Максимальная температура нагрева – 900 °С, с выдержкой при этой температуре 30 минут и последующим естественным охлаждением печи.

Измерение сопротивления углеродных жгутов выполняли по методике, описанной в [3, 7]. Расстояние между измерительными электродами составляло 1 см. Удельное объемное электрическое сопротивление углеродных филаментов рассчитывали исходя из их сопротивления на длине 1 см, их числа, площади сечения [8].

На рисунке 1 представлены типичные зависимости удельного электрического сопротивления материала углеродных ферментов от координаты x положения измерительного зонда, которая соответствует координате расположения волокон (жгутов) в температурном поле печи карбонизации [7].

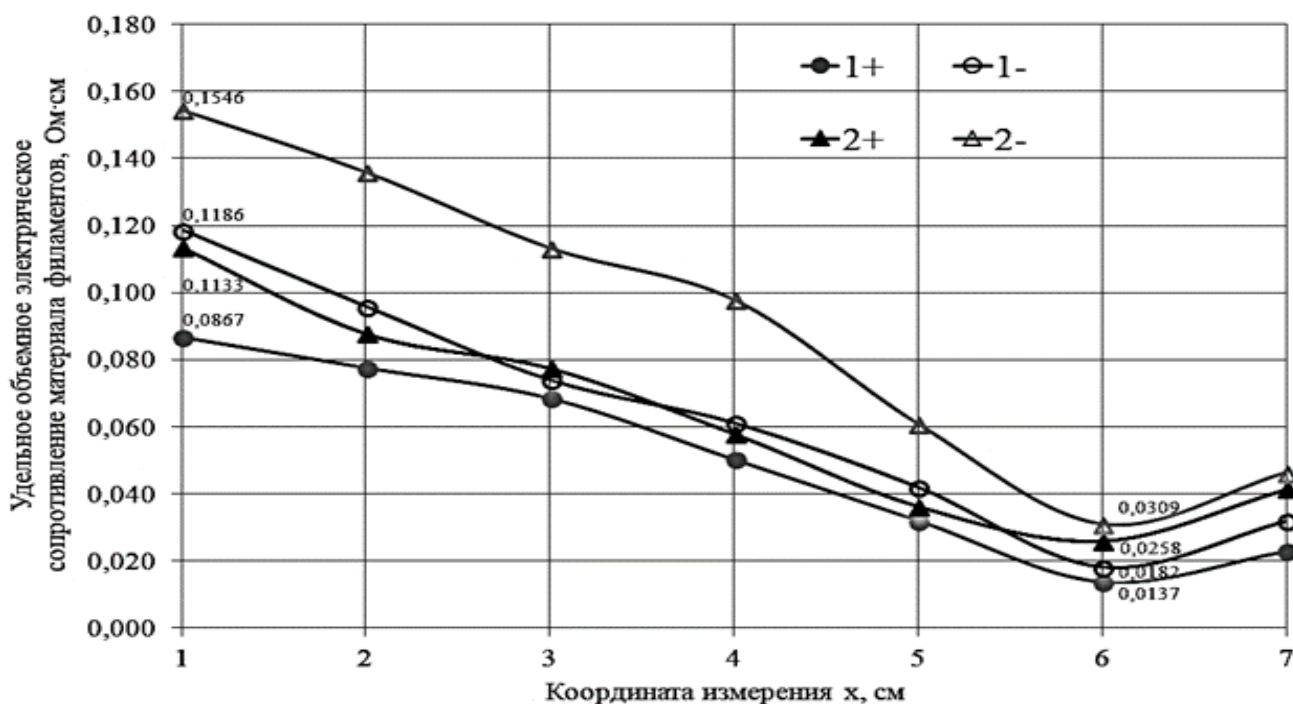


Рисунок 1 – Зависимость УЭС ПВС УВ от координаты измерения (положения волокон в температурном поле печи карбонизации), для волокон типа 1 и 2 (пояснения в тексте)

Для волокон типа 1 степень пропитки (количество дегидратирующего агента – гидрофосфата натрия на высушенном волокне, на этапе 1) составляет $n_1 = 8\%$ от массы исходного ПВС волокна. Для волокон типа 2 степень пропитки $n_2 = 5\%$ от массы исходного ПВС волокна.

Обращаем внимание, что в отличие от режимов, описанных в [4], в данной работе волокна подвергались ориентационной вытяжке на этапе 1.



Анализ зависимостей, представленных на рисунке 1, показывает, что удельное объемное электрическое сопротивление филаментов существенным образом зависит от условий подготовки волокон перед дегидратацией. С увеличением конечной температуры карбонизации происходит уменьшение УЭС филаментов волокон типа 1 (ρ_1) в среднем в 6,17 раза и для филаментов волокон типа 2 (ρ_2) в 7.59 раза, при $1 \leq x \leq 6$; $x=1$ соответствует температуре 541 °С, $x=6$ соответствует температуре 703 °С [7].

Минимальные значения ρ_1 , ρ_2 достигаются при температуре 703 °С ($x=6$), т.е. в диапазоне от 678 °С ($x=5$) до 726 °С ($x=7$).

При дальнейшем увеличении температуры происходит рост УЭС филаментов. Очевидно, что падение сопротивления обусловлено перестройкой химических связей в системе волокна S по мере увеличения температуры карбонизации: S (полиеновые связи \rightarrow полииновые связи \rightarrow кумуленовые связи); происходит образование полисопряженных структур с преобладанием sp-связей, обладающих максимальной электропроводностью.

Дальнейший термический нагрев приводит к разрушению системы связей S и, соответственно, к увеличению УЭС [7, 9].

Отметим, что по сравнению с волокнами, описанными в работе [4] вытяжка приводит к более выраженному уменьшению УЭС с увеличением температуры.

Экспериментально подтверждено, что углеродные ПВС волокна обладают полупроводниковыми свойствами.

Сопротивление ПВС УВ зависит от полярности приложенного напряжения. На рис. 1 маркеры 1+, 2+ (со сплошной заливкой) соответствуют удельным объемным сопротивлениям углеродных филаментов ρ_{1+} , ρ_{2+} , при приложении измерительного напряжения (прямое направление) вдоль направления вытяжки (этап 1) исходных ПВС волокон. Маркеры 1-, 2-, (без заливки) соответствуют удельным объемным сопротивлениям углеродных филаментов ρ_{1-} , ρ_{2-} , при приложении измерительного напряжения (обратное направление) в направлении обратном направлению ориентационной вытяжки исходных ПВС волокон.

По сравнению с УВ без ориентационной вытяжки [4] для УВ с ориентационной вытяжкой наблюдается существенно большее влияние роста температуры карбонизации на их удельные сопротивления ρ_{1+} , ρ_{1-} , ρ_{2+} , ρ_{2-} .

На рисунке 2 представлены зависимости $\Delta\rho_1 = \rho_{1+} - \rho_{1-}$ и $\Delta\rho_2 = \rho_{2+} - \rho_{2-}$ от координаты x (эквивалентна температуре карбонизации).

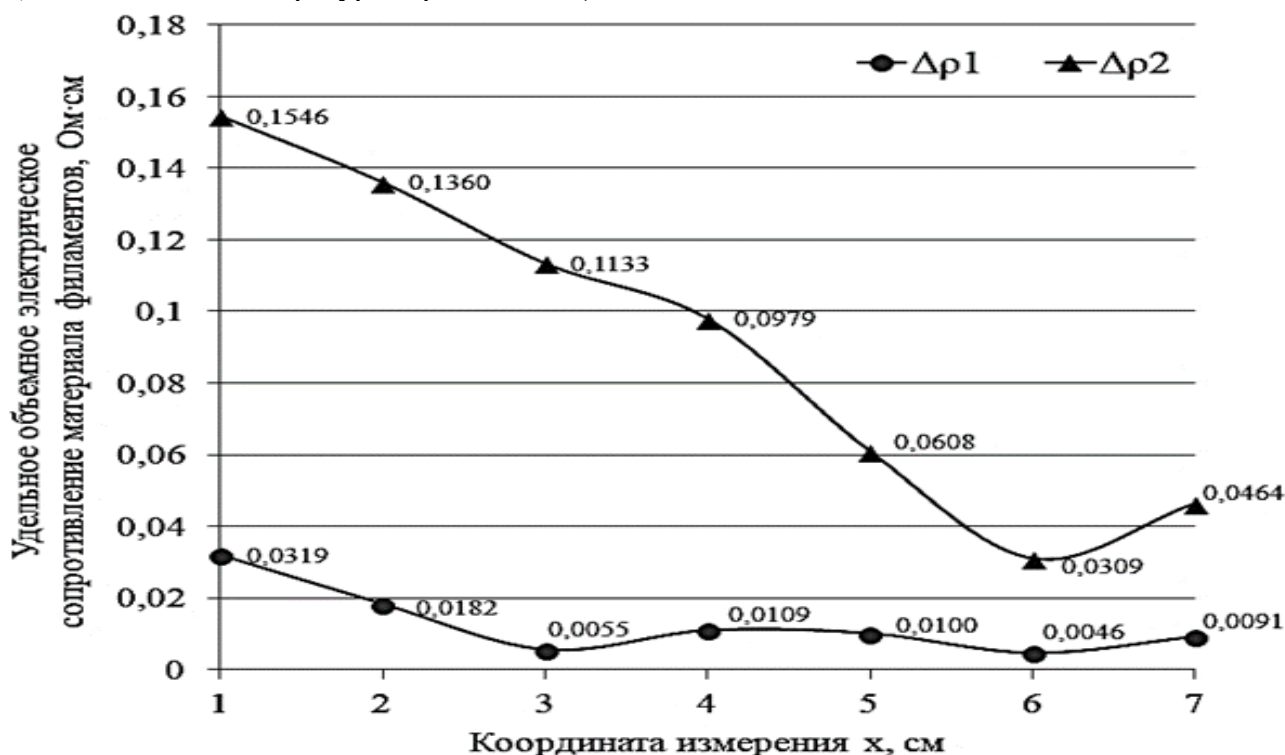


Рисунок 2 – Зависимость $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$ от координаты измерения

Анализ зависимостей показывает нижеследующее.

1. ПВС УВ обладают значительной разностью УЭС в прямом и обратном направлениях.

2. С увеличением температуры происходит уменьшение разностей сопротивлений в прямом и обратном направлениях, для 2 типов волокон.

3. Разности сопротивлений имеют минимальные значения при температуре карбонизации в точке $x = 6$ ($T = 703$ °C), соответствующей минимальным значениям сопротивлений.

4. Увеличение количества дегидратирующего агента на волокнах ($n_1 > n_2$) приводит к следующим эффектам:

4.1. Значительно уменьшается разность сопротивлений в прямом и обратном направлениях:

$$\Delta r_1(x) \ll \Delta r_2(x)$$

4.2. Изменение разности сопротивлений с увеличением температуры меньше для волокон типа 1 по сравнению с аналогичным для волокон типа 2:

$$\Delta r_1(x=1) - \Delta r_1(x=6) \ll \Delta r_2(x=1) - \Delta r_2(x=6)$$

Очевидно, что большее количество дегидратирующего агента ($n_1 > n_2$) приводит к увеличению степени дегидратации и, соответственно, увеличению карбиноподобных связей в системе волокна S.

Таким образом, проведено исследование удельного электрического сопротивления углеродных волокон из поливинилспиртовых волокон-прекурсоров.

Показано нижеследующее.

1. Ориентационная вытяжка прекурсоров оказывает существенное влияние на полупроводниковую электропроводность.

2. УЭС углеродных филаментов с увеличением температуры карбонизации имеет экстремальный характер с минимумом в интервале температур карбонизации (678 – 726) °C.

3. Удельное сопротивление, в зависимости от направления измерения, в области экстремума имеет минимальный разброс.

4. Увеличение степени пропитки приводит к снижению электрического сопротивления углеродных волокон как в прямом, так и в обратном направлении.

5. Для представленных серий экспериментов получены углеродные карбонизованные ПВС волокна с минимальным удельным электрическим сопротивлением, в прямом направлении, 0,0137 Ом·см (минимум на кривой $\rho_{1+}(x=6)$, рисунок 1). Отметим, что для углеродных волокон на основе гидратцеллюлозных волокон-прекурсоров с индексом термообработки 2400 °C УЭС составляет не менее 0,010 – 0,025 для УВ марок УГЦВ-2-Н, УГЦВ-2-Р [10, п. 4.4.4].

Список литературы:

1. Иванов Д.К. Сопротивление и термоэдс углеродных волокон при смене типа проводимости / Д.К. Иванов, К.Г. Иванов, О.Н. Урюпин // Физика и техника полупроводников. – 2017. – Т. 51. – №7. – С. 870 – 872.

2. Патент № JP2016037696A. Polyvinyl alcohol carbon nanofiber manufactured at high yield and low cost by electrospinning method: заявл. 06.08.2015; опублик. 22.03.2016 / S. R. Dhakate, G. Ashish, A. Chaudhary, B. M. Rakesh; заявитель, патентообладатель Council of Scientific and Industrial Research CSIR. – 15 с.

3. Лысенко В.А. Создание углеродных электропроводящих волокон на основе полиоксидазола. Системная инженерия, информационное моделирование, технологии и свойства / В. А. Лысенко, М. В. Крисковец. – LAP LAMBERT Academic Publishing, 2020. – 351 р.

4. Лысенко В.А. Исследование влияния режимов изготовления на удельное электрическое сопротивление углеродных поливинилспиртовых волокон / В.А. Лысенко, С.А. Яковлев, М.В. Крисковец // Научный журнал "Вектор научной мысли". – 2025. – № 11. – С. 247 – 249.



5. Патент № RU2722507C1. Способ модификации (варианты) ориентированных ПВХ-волокон и способ получения карбонизованных волокон (варианты) с использованием модифицированных ПВХ-волокон в качестве предшественника: № 2019141958: заявл. 17.12.2019; опубл. 01.06.2020 / Д. В. Петкиева, А. Н. Озерин, Т. С. Куркин, Е. К. Голубев, А. Н. Зеленецкий; заявитель, патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН). – 18 с.

6. Лысенко В.А. Электросопротивление углеродных поливинилспиртовых волокон / В.А. Лысенко, М.В. Крисковец // Химические волокна. – 2021. – №4. – С. 36 – 40.

7. Лысенко В.А. Электрическое сопротивление карбонизованных волокон на основе поливинилового спирта / В.А. Лысенко, М.В. Крисковец, С.В. Буринский // Химические волокна. – 2019. – №5. – С. 26 – 31.

8. Лысенко В.А. Закономерности карбонизации поливинилспиртовых волокон / В.А. Лысенко, М.В. Крисковец, А.А. Платунова // Химические волокна. – 2024. – №5. – С. 11 – 16.

9. Лысенко В.А. Моделирование системных превращений в технологии создания углеродных волокон / В.А. Лысенко, М.В. Крисковец // Химические волокна. – 2018. – №4. – С. 28 – 35.

10. ПНСТ 38-2015. Волокно углеродное гидратцеллюлозное наномодифицированное. – Введ. 11.01.2015. – М.: Стандартиформ, 2015. – 12 с

