

УДК 519.8 + 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

**УГЛЕРОДНЫЕ ПОЛИВИНИЛСПИТРОВЫЕ ВОЛОКНА:
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УДЕЛЬНОГО
ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ
CARBON FIBERS BASED ON POLYVINYL ALCOHOL:
MATHEMATICAL MODELING OF ELECTRICAL RESISTIVITY**

Аннотация. Построены математические модели в виде одно- и трехсигмоидных зависимостей удельного электрического сопротивления от температуры карбонизации углеродных поливинилспиртовых волокон ($R_2 > 0.99$). Определены температуры 614.9 °C и 687.5 °C максимальных скоростей уменьшения удельного электрического сопротивления перед перколяционным падением до $0.193 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Abstract. Mathematical models have been developed in the form of one- and three-sigmoidal dependencies of electrical resistivity on the carbonization temperature of carbon polyvinyl alcohol fibers ($R_2 > 0.99$). The temperatures of 614.9 °C and 687.5 °C, which correspond to the maximum rates of electrical resistivity decrease before the percolation drop to $0.193 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, were determined.

Ключевые слова: Углеродные волокна, сверхнизкое электрическое удельное сопротивление, математическое моделирование, поливиниловый спирт.

Keywords: Carbon fibers, ultra-low electrical resistivity, mathematical modeling, polyvinyl alcohol.

Углеродные волокна (УВ) на основе поливинилового спирта (ПВС) обладают сверхнизким удельным электрическим сопротивлением материала филаментов – менее $0.193 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ [1].

Такие волокна представляют большой научный и практический интерес [2, 3]. Необходимым этапом разработки волокон является их системное проектирование и информационное моделирование [4] с применением методов математического моделирования.

В настоящей работе представлены некоторые результаты математического моделирования влияния температуры карбонизации на электросопротивление УВ ПВС.

Постановка задачи

Разработать математические модели, описывающие изменения сопротивления УВ ПВС от температуры карбонизации.

Для примера проведем математическое моделирование с использованием ранее полученных экспериментальных данных [1].

Введем обозначения.

$g(x)$ – удельное линейное сопротивление пучка филаментов в точке с координатой x , мОм/см.

Распределение температуры карбонизации $T(x_k)$ вдоль волокна задано экспериментальными значениями, Таблица 1 (см. таблицу [1, стр. 27]).



Распределение температуры хорошо ($R^2 = 0.9996$) аппроксимируется функцией $T(x) = -1.9534 \cdot x^2 + 54.007 \cdot x + 397.54$.

F_k – электрическое сопротивление УВ (МОм) на участках $[x_{k-1}, x_k]$,

$k = 1, \dots, 10$ [1, стр. 27],

$x_k = k$ – координата правого конца k -го участка, см; $x_0 = 0$

$$F_k = \int_{x_{k-1}}^{x_k} g(x) dx, k = 1, \dots, 10$$

L_k – среднее значение интеграла для $g(x_k)$ на единичном интервале d

$$L_k = (F_k/d + F_{k+1}/d)/2, k = 1, \dots, 9$$

$d = 1$ см – длина каждого участка измерения

СКО (RMSE) – среднеквадратическое отклонение $F(x)$ модели от средних значений экспериментальных данных

$$\text{СКО} = \sqrt{\frac{1}{9} \cdot \sum_{k=1}^{k=9} (g(x_k) - L_k)^2}$$

R^2 – коэффициент детерминации, характеризует долю дисперсии, объяснённой моделью.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{k=1}^{k=9} (g(x_k) - L_k)^2}{\sum_{k=1}^{k=9} (L_k - L_{\text{ср}})^2}$$

$L_{\text{ср}}$ – среднее значение L_k

Задача. Найти функцию $g(x) > 0, 0 \leq x \leq 10$, удовлетворяющую ниже указанным условиям.

1. $g(x)$ – непрерывная, монотонно убывающая функция

2. F_k – задана таблицей [1, стр. 27].

3. $g(x_k) \in [F_k/d, F_{k+1}/d]$; $x_k = x_{k-1} + 1$;

$x_0 = 0$; $k = 1, \dots, 9$, $d = 1$ см – длина интервалов измерения температуры карбонизации и сопротивления волокон [1].

4. $g(0) > 503.3$ МОм / 1 см; $g(10) = 28.182$ МОм / 1 см

5. Приоритеты.

5.1. В первую очередь максимально точное совпадение модели с экспериментальными значениями F_k слева и справа на концах соответствующих интервалов.

5.2. Во вторую очередь выполнение условия 3: попадание $g(x_k)$ в заданные интервалы.

5.3. в третью очередь минимизировать СКО между значениями $g(x_k)$ и значениями L_k .

5.4. После нахождения $g(x_k)$ вычислить значение СКО и коэффициент детерминации R^2 .

В таблице 1 представлены значения исходные данные для моделирования, на основании работы [1].

Таблица 1

Данные для моделирования.

k	x_{k-1} , см	x_k , см	$T(x_{k-1})$, °C	F_k , МОм	$g(x_k) \in$ интервалу, МОм/см	F_k / F_{k+1}
1	0	1	400	503.3	$g(x_0) > 503.3 / d$	
2	1	2	445	423.5	[503.3, 423.5)	1.19
3	2	3	498	389.1	[423.5, 389.1)	1.09
4	3	4	541	330.3	[389.1, 330.3)	1.18
5	4	5	587	267.14	[330.3, 267.14)	1.24
6	5	6	619	131.43	[267.14, 131.43)	2.03
7	6	7	651	126.51	[131.43, 126.51)	1.04
8	7	8	703	61.19	[126.51, 61.19)	2.07
9	8	9	726	40.37	[61.19, 40.37)	1.52
10	9	10	743	28.182	[40.37, 28.182)	1.43



Решение

Целевая функция. СКО $\rightarrow \min$

Метод решения. Для оптимизации использован метод наименьших квадратов с ограничениями (Sequential Least Squares Programming, SLSQP) из библиотеки `scipy.optimize.minimize` в Python.

Ограничения. Выполнение условий 1, 2, 3, 4, 5

Форма модели. Процессы изменения электросопротивления УВ в зависимости от температуры носят перколяционный характер. Исходя из физической природы влияния температуры карбонизации на сопротивление УВ, решение будем искать в виде сигмоид.

Модель в виде односигмоидной функции.

Рассмотрим единичную обобщённую сигмоиду с параметрами

$g(x) = A + B / (1 + \text{EXP}(C * (x - D)))$, где:

A – нижний асимптотический уровень, мОм/см. A + B – верхний асимптотический уровень, мОм/см. C – крутизна перехода, 1/см

D – точка перегиба (центр сигмоиды), см

Найденная функция удельного линейного сопротивления имеет вид:

$g(x) = 16.1887 + 529.1716 / (1 + \text{EXP}(0.6213 * (x - 3.9421)))$, –

СКО (RMSE) = 10.680 мОм/см,

коэффициент детерминации $R^2 = 0.9950$

Модель имеет очень высокую точность по R^2 : объясняет 99,5 % дисперсии данных.

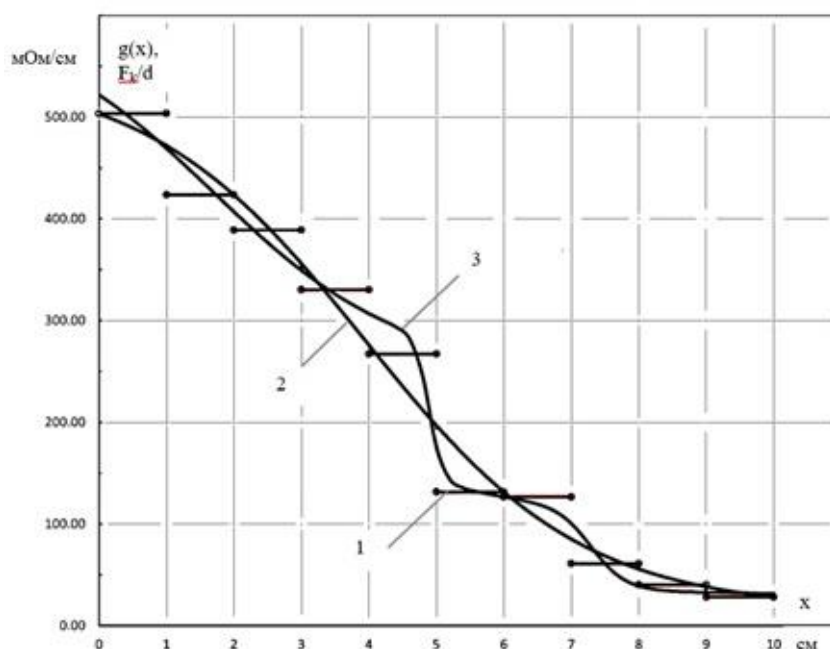


Рисунок 1 – Зависимости удельного линейного сопротивления: 1. $F_k(x)/d$, 2. $g(x)$ для односигмоидной модели, 3. $g(x)$ для трехсигмоидной модели (пояснения – в тексте)

Физический смысл параметров модели

В рамках одной сигмоиды весь процесс непрерывного нагрева и снижения сопротивления описывается как один глобальный фазовый переход.

Параметры функции интерпретируются следующим образом:

A + B (Начальное плато): Исходное удельное сопротивление волокон до начала активной фазы карбонизации.

A (Финальное плато): Предельное (минимальное) остаточное сопротивление углеродного волокна, которое достигается в конце процесса при максимальном нагреве ($x = 10$).

D (Центр сигмoиды): Критическая точка (температура) процесса – координата, при которой скорость изменения электрического сопротивления достигает своего максимума. $D \approx 3.94$ см

C (Крутизна перехода, коэффициент наклона): Характеризует скорость протекания процесса. Чем больше C, тем более узким является температурный интервал, в котором происходит падение сопротивления от начального до конечного уровня.

Высокий коэффициент детерминации $R^2 = 0.9950$ показывает, что в первом приближении весь процесс карбонизации действительно подчиняется классическому закону логистического спада (S-образной кривой). Она четко выделяет зону стабильности в начале, зону резкого спада посередине и зону стабилизации в конце.

Однако, реальный процесс карбонизации углеродного волокна – это не одна химическая реакция, а цепочка последовательно-параллельных стадий термических превращений. Односигмоидная модель вынуждена «усреднять» эти стадии.

Модель в виде суммы трех сигмoид

Определим центры сигмoид x_1, x_2, x_3 : $0 < x_1 < x_2, x_2 \approx 5, x_3 \approx 7$

Значениям $x_2 \approx 5, x_3 \approx 7$ соответствуют наибольшие падения $F_k(x)$, см. отношения F_k / F_{k+1} в таблице 1.

Структурные условия моделирования: правое крыло первой сигмoиды должно как можно ближе ложиться на отрезок F_k/d при $5 < x < 7$, вторая сигмoида должна иметь центр x_2 около 5 и резко правым крылом ложиться на отрезок F_k/d при $5 < x < 7$, третья сигмoида должна иметь центр x_3 около 7 и левым крылом ложиться на отрезок F_k/d при $5 < x < 7$.

В результате оптимизации SLSQP получаем решение:

$$g(x) = 30.9624 + 350 / (1 + \text{EXP}(0.7236 * (x - 1.6888))) + 139.3422 / (1 + \text{EXP}(10 * (x - 4.89))) + 81.4113 / (1 + \text{EXP}(4 * (x - 7.2939))), -$$

СКО = 9.480 мОм/см,

коэффициент детерминации $R^2 = 0.9961$.

Сравнение односигмоидной и трехсигмоидной моделей наглядно показывает разницу между упрощенным (макроскопическим) и детальным описанием структурных изменений в углеродном волокне.

Точность совпадения интегралов с табличными значениями F_k выросла по сравнению с односигмоидной моделью.

Анализ производных функций (центров сигмoид и скоростей падения сопротивления) позволяет точно локализовать технологические стадии процесса.

Результаты и обсуждение

В рамках исследования карбонизации ПВС дегидратированного углеродного волокна (жгута) проведено математическое моделирование изменения его удельного линейного электрического сопротивления вдоль технологической координаты (в зависимости от температуры $T(x)$).

1. Статистическая оценка качества аппроксимации

Для обеих моделей на основе экспериментальных данных интегральных сопротивлений участков F_k были рассчитаны среднеквадратические отклонения (СКО) и коэффициенты детерминации R^2 .

Обе модели демонстрируют высокую сходимость с экспериментальными данными $R^2 > 0.99$. Однако трехсигмоидная модель обеспечивает снижение остаточного СКО на **12.66%** (с 10.680 до 9.480 мОм/см), что указывает на ее более высокую адекватность реальному физико-химическому процессу.



2. Физико-химическая интерпретация параметров моделей

Различие в поведении математических моделей обусловлено природой перестройки системы углеродного волокна при нагреве. Процесс карбонизации не является монореакцией, а состоит из нескольких стадий, что наглядно отражается в структуре уравнений.

Односигмоидная модель:

$$g(x) = 16.1887 + 529.1716 / (1 + \text{EXP}(0.6213 * (x - 3.9421)))$$

Данная модель описывает кинетику процесса как единый интегральный макропереход. Пологий наклон ($B = 0.6213$) математически сглаживает локальные особенности. Модель фиксирует усредненный экстремум скорости падения сопротивления в точке $x = 3.9421$ ($T \approx 580.1$ °C).

Главным ограничением данного подхода является систематическое завышение значений на интервале $5 < x < 6$, где гладкая S-образная кривая не способна повторить локальный ступенчатый изгиб экспериментального графика.

Трехсигмоидная модель:

$$g(x) = 30.9624 + 350 / (1 + \text{EXP}(0.7236 * (x - 1.6888))) + \\ + 139.3422 / (1 + \text{EXP}(10 * (x - 4.89))) + 81.4113 / (1 + \text{EXP}(4 * (x - 7.2939)))$$

Разбиение функции на три компоненты позволяет выделить и идентифицировать три ключевых этапа перестройки системы волокна.

Первый этап: центр при $x_1 = 1.69$ ($T_1 \approx 483.2$ °C), $B_1 = 0.7236$. Начальная перестройка связей и структуры дегидратированного ПВС волокна, сопровождающаяся удалением остаточных групп -ОН, запуском процессов перехода полиеновых связей в полииновые.

Второй этап: центр при $x_2 = 4.89$ ($T_2 \approx 614.9$ °C), $B_2 = 10.0$. Критическая зона процесса. Высокое значение коэффициента наклона $B_2 = 10.0$ указывает на высокоинтенсивное падение сопротивления. Физически это отвечает этапу интенсивной перестройки химических связей и физической структуры углеродного волокна. Именно за счет этой компоненты модель совершает контролируемое приближение к экспериментальным значениям электрического сопротивления на интервале $5 < x < 7$, ликвидируя погрешность, свойственную односигмоидному аналогу.

Третий этап: центр при $x_3 = 7.29$ ($T_3 \approx 687.5$ °C), $B_3 = 4.0$. Финальный этап перестройки системы углеродного волокна. Происходит переход полииновых химических связей, с отщеплением остаточных атомов кислорода и водорода, в поликумуленовые [5, 6], накопление поликумуленовых связей переводящее функцию в стабильное плато на уровне $D \approx 31$ МОм/см. с последующим финальным сбросом, при $x = 10$, удельного объемного сопротивления материала филаментов УВ ПВС до значения менее $0.193 \cdot 10^{-6}$ Ом·см.

Заключение

Односигмоидная модель применима для предварительных технологических расчетов и общей оценки динамики процесса снижения электросопротивления при увеличении температуры карбонизации, с критической температурой около 580.1 °C.

Трехсигмоидная модель является более предпочтительной для точного управления процессом карбонизации. Она позволяет не только точнее прогнозировать локальные значения удельного сопротивления (эффект минимизации СКО до 9.480 МОм/см), но и математически разделяет температурные зоны на физически обоснованные стадии карбонизации с максимальными скоростями при критических температурах около 483.2 °C, 614.9 °C и 687.5 °C перед финальным перколяционным сбросом удельного объемного сопротивления материала филаментов до значения менее $0.193 \cdot 10^{-6}$ Ом·см.



Список литературы:

1. 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.
2. Lysenko V.A. Evolution of polyvinyl alcohol fibers: from traditional applications to the creation of ultraconductive sp-carbon fibers with conductivity beyond the limits of metals // Joint innovation-Joint development: сборник статей VIII Foreign International Scientific Conference (Harbin (China), Февраль 2026). – СПб.: ГНИИ «Нацразвитие», 2026. – С. 199 – 207.
3. E. S. Pampal. Poly (vinyl alcohol)-based carbon nanofibers as freestanding anodes for lithium-ion batteries / E. S. Pampal [et al.], E. Stojanovska, A. Kilic, A. Demir // Polymer Engineering & Science. – 2024. – Vol. 64, iss. 4. – P. 1709–1717.
4. Лысенко, В.А. Создание углеродных электропроводящих волокон на основе полиоксадиазола. Системная инженерия, информационное моделирование, технологии и свойства / В. А. Лысенко, М. В. Крисковец. – LAP LAMBERT Academic Publishing, 2020. – 351 с.
5. Anggoro, D. Tailoring conductive polyvinyl alcohol nanofibers: thermal-induced structural evolution in nitrogen for energy storage device / D. Anggoro, Sudarsono, E. Purwandari, M. A. Baqiya, M. M. Ramli, H. Nakajima, G. Yudoyono, Darminto // Discover Materials. – 2025. – Vol. 5, iss. 1. – Art. 16.
6. Petkiewa, D. Carbonization of oriented poly (vinyl alcohol) fibers impregnated with potassium bisulfate/, A. Ozerin, T. Kurkin, E. Golubev // Carbon letters. – April 2020. – 30 (6)

