

*На правах рукописи*

**Крисковец Максим Викторович**

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН С НИЗКИМ  
УДЕЛЬНЫМ ОБЪЕМНЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ СОПРОТИВЛЕНИЕМ НА  
ОСНОВЕ ПОЛИОКСАДИАЗОЛА**

Специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2021

Работа выполнена на кафедре «Наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А.И. Меоса» в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна».

- Научный руководитель:** **Лысенко Владимир Александрович**  
доктор технических наук, доцент,  
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»,  
профессор кафедры наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А.И. Меоса
- Официальные оппоненты:** **Самонин Вячеслав Викторович**  
доктор технических наук, профессор,  
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»,  
заведующий кафедрой химии и технологии материалов и изделий сорбционной техники
- Кадыкова Юлия Александровна**  
доктор технических наук, профессор,  
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,  
профессор кафедры электроэнергетики и электротехники
- Ведущая организация:** ФГБУН «Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук», г. Санкт-Петербург

Защита диссертации состоится 14 декабря 2021 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.236.01 на базе ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», по адресу: 191186, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18, ауд. 437.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу: 190068, Санкт-Петербург, Вознесенский пр., д. 46, <http://www.sutd.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.236.01  
кандидат технических наук, доцент

Вагнер Виктория Игоревна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Углеродные электропроводящие волокна находят широкое применение для изготовления электродов электрохимических источников тока (батарей, аккумуляторов, суперконденсаторов), электродов электролизеров, нагревательных элементов, материалов для электромагнитной защиты, датчиков (температуры, давления, оптического и инфракрасного излучения). Представляет интерес применение таких волокон в водородной энергетике для изготовления газодиффузионных подложек (ГДП) топливных элементов с полимерными протоннообменными мембранами.

Для изготовления углеродных электропроводящих волокон широко используются волокна-прекурсоры из полиакрилонитрила (ПАН), пеков, гидратцеллюлозы (ГЦ). Перспективным прекурсором являются волокна из поли-пара-фенилен-1,3,4-оксадиазола (ПОД).

Мировым стандартом для производства ГДП де-факто стало использование углеродных волокон (УВ) с удельным объемным электрическим сопротивлением не более 1,3 – 1,6 мОм·см. Данные УВ изготавливают из ПАН волокон при конечных температурах термообработки (КТТО) 2500 °С – 2800 °С. Анализ литературы показывает, что в РФ и СНГ углеродные волокна с таким удельным объемным электрическим сопротивлением в промышленных масштабах не выпускают.

К достоинствам УВ ПОД относятся: 1) возможность их изготовления: 1.1) с низким удельным объемным электрическим сопротивлением, 1.2) с высоким выходом углеродного остатка; 2) технологическая простота их изготовления: не требуется проведение дополнительных технологических операций перед карбонизацией.

В этой связи представляет интерес выполнение детальных исследований влияния режимов карбонизации на свойства, в т.ч. удельное объемное электрическое сопротивление, углеродных волокон на основе полиоксадиазола.

Об актуальности свидетельствует то, что направление работы соответствует критическим технологиям, утвержденным Указом Президента РФ 7 июля 2011 г. № 899 с дополнением от 16 декабря 2015 г. № 623.

Диссертационная работа согласуется с общей направленностью работ, проводимых на кафедре наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов СПбГУПТД, по поиску альтернативных прекурсоров для изготовления углеродных материалов, а также разработке углеродных материалов с высокими прогнозируемыми функциональными свойствами, в частности с низким удельным объемным электрическим сопротивлением.

**Объекты исследования** – промышленно выпускаемые нити марки Арселон и Арселон-С (5 % светостабилизатора) (ОАО «СветлогорскХимволокно», г. Светлогорск, Республика Беларусь) из поли-пара-фенилен-1,3,4-оксадиазола и углеродные волокна на их основе.

**Предмет исследования** – влияние режимов термообработки полимерных ПОД нитей на электрические свойства УВ на их основе и иные свойства.

**Целью диссертационной работы** является разработка технологий изготовления и исследование свойств углеродных волокон с низким удельным объемным электрическим сопротивлением в виде нитей на основе промышленно выпускаемых полиоксадиазольных нитей.

Для достижения вышеуказанной цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Проведен критический анализ научно-технической информации в области электропроводящих углеродных волокон, в том числе на основе полиоксадиазола.
2. Исследованы режимы карбонизации промышленно выпускаемых полиоксадиазольных нитей марки Арселон и Арселон-С.
3. Исследовано влияние технологических режимов термоподготовки при карбонизации полимерных полиоксадиазольных нитей на свойства, в т.ч. электропроводность, карбонизованных волокон на их основе.
4. Разработана технология изготовления углеродных волокон с низким удельным объемным электрическим сопротивлением на основе промышленно выпускаемых полиоксадиазольных нитей марки Арселон и Арселон-С.

### Научная новизна работы

1. Впервые обнаружено влияние термообработки полимерных полиоксадиазольных нитей до температур ниже температуры начала термодеструкции на электропроводность углеродных волокон на их основе.
2. Показано, что электропроводность углеродных волокон на основе промышленно выпускаемых нитей марки Арселон и Арселон-С имеет ряд локальных экстремумов в зависимости от температуры термообработки полимерных нитей.

3. Показано, что зависимость электропроводности УВ от температуры термообработки полимерных нитей обусловлена структурными изменениями в полимерной нити для температур ниже температуры начала термодеструкции. Выявлена корреляция электропроводности углеродных волокон с физико-механическими характеристиками полимерных нитей и УВ на их основе при температурах термообработки от 325 °С до 400 °С.

4. Установлено, что углеродные волокна на основе полиоксадиазола обладают полупроводниковой электропроводностью, значения которой зависят от направления протекания измерительного тока относительно направления формования исходных полимерных нитей и режимов термообработки полимерных нитей.

5. Впервые для материалов филаментов УВ на основе поли-пара-фенилен-1,3,4-оксадиазола определены удельные объемные электрические сопротивления как физические константы.

#### **Практическая значимость и реализация результатов работы**

1. Получены углеродные волокна с низким, на уровне мировых аналогов, удельным объемным электрическим сопротивлением на основе промышленно выпускаемых полиоксадиазольных нитей марки Арселон и Арселон-С.

2. Предложен метод увеличения электропроводности углеродных волокон из полиоксадиазола, основанный на обнаруженном эффекте влияния термообработки полимерных нитей до температуры начала термодеструкции на электропроводность углеродных волокон на их основе.

3. Разработана промышленная технология изготовления углеродных волокон с низким удельным объемным электрическим сопротивлением на основе нитей Арселон и Арселон-С.

4. Разработан высокоточный способ определения температурных полей в пространстве рабочих объемов промышленных печей карбонизации и датчики температурных полей.

Новизна и оригинальность полученных результатов диссертационной работы подтверждены пятью патентами на изобретения, тремя свидетельствами о государственной регистрации программ для ЭВМ, четырьмя свидетельствами о государственной регистрации баз данных, двумя актами внедрения.

**Теоретическая значимость работы** состоит в развитии теоретических представлений о получении углеродных волокон с низким удельным объемным электрическим сопротивлением и влиянии термообработки полимерных ПОД нитей до температур ниже температуры начала термодеструкции на электропроводность УВ на их основе и иные свойства на основании сочетания доказанных научных положений с практически значимыми достигнутыми результатами, подтвержденными патентами и актами внедрения.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Закономерности влияния режимов карбонизации на свойства полимерных ПОД нитей и УВ на их основе.

2. Закономерности влияния термообработки полимерных ПОД нитей до температур ниже температуры начала термодеструкции на электрические свойства УВ на их основе и иные свойства.

3. Модельные представления о термических превращениях при карбонизации ПОД нитей.

4. Способ получения углеродных волокон на основе ПОД с низким удельным объемным электрическим сопротивлением.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается теоретической и практической согласованностью с результатами мирового уровня, воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с применением взаимодополняющих методов исследований: рентгеноструктурного анализа, термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, элементного анализа, сканирующей электронной микроскопии, масс-спектрометрии – и статистической обработки экспериментальных данных.

#### **Личный вклад автора**

На всех этапах выполнения работы автор под руководством научного руководителя принимал личное участие в разработке стратегии исследований, планировании и выполнении экспериментов, обсуждении полученных результатов, формулировании и проверке гипотез и выводов, подготовке материалов для научных публикаций совместно с соавторами.

#### **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XI и XII Международная научная конференция «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы», Санкт-Петербург, 2015 и 2016 г.; VII и VIII международная конференция «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология («Композит-2016» и «Композит-

2019)”, Энгельс, 2016 и 2019 г.; XV, XVI, XVII Санкт-Петербургская международная конференция “Региональная информатика”, Санкт-Петербург, 2016, 2018, 2020 г.; II Международная конференция “Современные решения научных и производственных задач в химии и нефтехимии”, Казань, 2017 г.; Всероссийская научная конференция молодых ученых “Инновации молодежной науки”, Санкт-Петербург, 2017 г.; III межрегиональная научно-практическая конференция “Перспективные направления развития отечественных информационных технологий”, Севастополь, 2017 г.; VII Всероссийская научная конференция (с международным участием) “Физикохимия полимеров и процессов их переработки”, Иваново, 2019 г.

**Публикации.** Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 35 научных работах, включая 13 статей (в том числе 10 статей в научных журналах из перечня ВАК РФ), 1 монографию, 9 тезисов докладов на конференциях, 5 патентов на изобретения РФ, 3 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ и 4 свидетельства о государственной регистрации баз данных.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 6 разделов, заключения, списка литературы (147 наименований), 4 приложений. Работа изложена на 154 страницах без учета приложений, включает 60 рисунков и 18 таблиц.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** дана краткая характеристика диссертационной работы, обоснована её актуальность, показаны научная новизна и практическая значимость.

**В разделе 1** проведен научно-технический анализ источников информации в области углеродных электропроводящих волокон, который показал, что доступными в СНГ прекурсорами УВ являются полиакрилонитрильные и гидратцеллюлозные волокна. В качестве альтернативного прекурсора могут выступать волокнистые материалы из полипара-фенилен-1,3,4-оксадиазола (ПОД). Анализ рынка волокон из полиоксадиазолов позволил выбрать нити марки Арселон и Арселон-С как перспективные для исследования и разработки углеродных электропроводящих волокон на их основе. Показано, что, несмотря на наличие публикаций о создании углеродных волокнистых материалов с низким удельным объемным электрическим сопротивлением из полипара-фенилен-1,3,4-оксадиазола, систематическому изучению электрических свойств таких материалов уделено мало внимания, а технология изготовления углеродных волокон с низким удельным объемным электрическим сопротивлением на основе полиоксадиазола не развита.

На основании критического анализа литературных источников информации сформулированы цель и задачи работы.

**В разделе 2** описаны объекты и методы исследований, разработанные методики, технологическое оборудование.

В качестве объектов исследования выбраны промышленно выпускаемые нити марки Арселон и Арселон-С (5 % светостабилизатора) (ОАО «СветлогорскХимволокно», г. Светлогорск, Республика Беларусь) из полипара-фенилен-1,3,4-оксадиазола.

В работе было использовано следующее технологическое оборудование: трубчатая лабораторная печь карбонизации СУОЛ-0,15.2/12MP (ООО «Тула-Терм», г. Тула); трубчатая градиентная печь карбонизации (ООО «Сикрон», г. Колпино), промышленная печь карбонизации (ООО «НПК «Композит», г. Санкт-Петербург), промышленные печи карбонизации ПВК-1000 М1 и графитации СПЗ-5.600/2.3-И1 (ОАО «СветлогорскХимволокно», г. Светлогорск, Беларусь).

В работе использованы следующие инструментальные методы исследований и оборудование: рентгеноструктурный анализ (дифрактометр ДРОН-2.0), термогравиметрический (ТГ) анализ и дифференциально-термический анализ (ДТА) (дериватограф С1500), дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) (термоанализатор STA 429CD), элементный анализ (элементный анализатор CHNS-932), сканирующая электронная микроскопия (сканирующий электронный микроскоп JSM 6390), анализ продуктов деструкции (квадрупольный масс-спектрометр QMS 403C), определение электрического сопротивления (миллиомметр GOM-802) с использованием специально разработанных конструкций измерительных зондов, исследование механических свойств (универсальная установка Instron-1122).

**В разделе 3** приведены результаты исследований режимов карбонизации полиоксадиазольных нитей марки Арселон и Арселон-С.

Карбонизованные и графитированные нити на основе ПОД получали согласно технологической блок-схеме, представленной на рисунке 1.

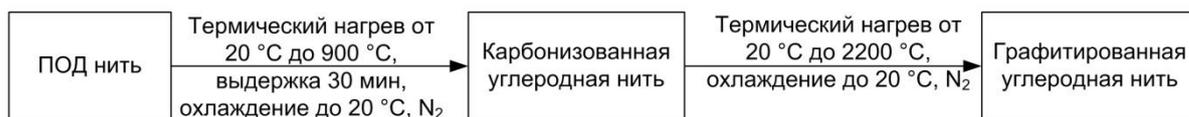


Рисунок 1 – Технологическая блок-схема изготовления углеродных нитей на основе полиоксадиазола

Нагрев нитей марки Арселон и Арселон-С при карбонизации проводился со скоростью 5 °C/мин или 10 °C/мин с выдержкой при конечных температурах термообработки (КТТО) в течение 30 минут в среде азота. Диапазон исследуемых КТТО при термическом нагреве от 20 °C до 900 °C.

Зависимости относительного изменения массы нитей Арселон и Арселон-С от КТТО представлены на рисунке 2.

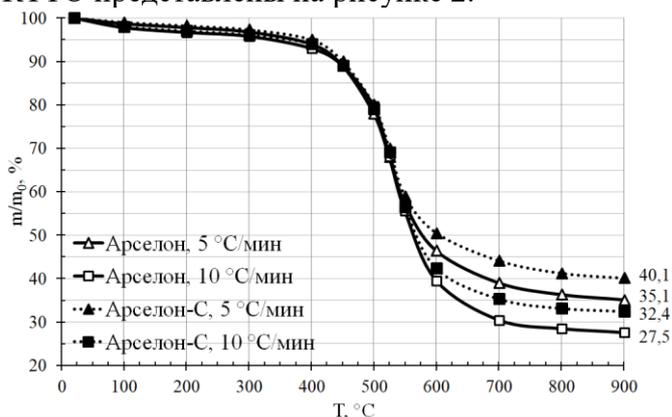


Рисунок 2 – Зависимость относительного изменения массы ( $m/m_0$ ) нитей Арселон и Арселон-С от КТТО ( $T$ ) при скорости нагрева 5 °C/мин и 10 °C/мин, в азоте;  $m$  – масса нити в зависимости от КТТО;  $m_0$  – исходная масса нити

Определены характерные температуры при карбонизации нитей Арселон и Арселон-С (таблица 1). Показано, что потеря массы нитей Арселон-С меньше, чем потеря массы нитей Арселон в зависимости от КТТО при одинаковых скоростях нагрева; снижение скорости нагрева приводит к уменьшению потери массы нитей.

Таблица 1 – Характерные температуры при карбонизации нитей Арселон и Арселон-С

Характерные температуры при карбонизации	Марка нити			
	Арселон		Арселон-С	
	Скорость нагрева, °C/мин			
	5	10	5	10
Температура начала термодеструкции, °C	401	400	402	401
Температура начала интенсивной термодеструкции, °C	477	479	480	477
Температура, соответствующая максимальной скорости изменения массы, °C	527	524	531	527
Температура окончания интенсивной термодеструкции, °C	585	604	577	597
Температура окончания термодеструкции, °C	757	743	789	761

Установлено, что снижение скорости нагрева приводит к уменьшению усадки. При КТТО 900 °C усадка по длине, например, нитей Арселон (рисунок 3) составляет 17,5 % при скорости нагрева 5 °C/мин и 19,9 % при скорости нагрева 10 °C/мин.

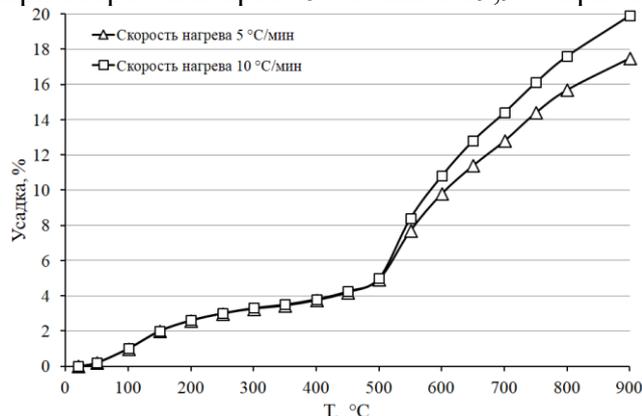


Рисунок 3 – Зависимость усадки по длине нитей Арселон от КТТО ( $T$ ) при скорости нагрева 5 °C/мин и 10 °C/мин, в азоте

Морфология поперечного сечения и поверхности элементарных УВ при КТТО 900 °C представлен на рисунке 4. Температурный нагрев не оказывает особого влияния на морфологию поверхности филаментов углеродных волокон, она остается ровной, гладкой.

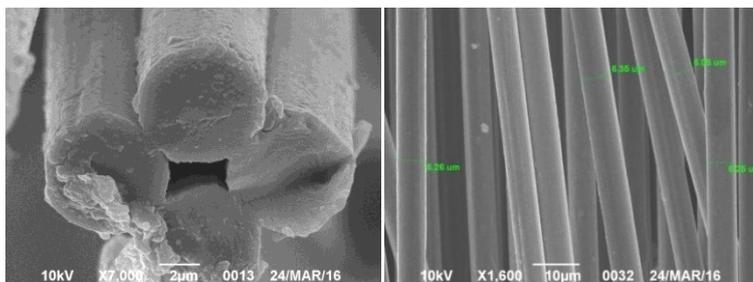


Рисунок 4 – Морфология поперечного сечения и поверхности филаментов углеродного волокна на основе нити марки Арселон, КТТО 900 °С, скорость нагрева 10 °С/мин, в азоте

В таблице 2 представлены результаты исследований влияния температуры на усадку филаментов по эквивалентному диаметру. Показано, что карбонизация, например, при КТТО 900 °С и скорости нагрева 10 °С/мин приводит к усадке филаментов по эквивалентному диаметру на 33 %, графитация при КТТО 2200 °С – к дополнительной усадке на 7 %.

Таблица 2 – Эквивалентные диаметры филаментов нитей Арселон и Арселон-С и УВ на их основе в зависимости от КТТО

Марка нити	Скорость нагрева, °С/мин			
	5	121*	10	121*
	КТТО, °С			
	900	2200**	900	2200***
Эквивалентный диаметр филамента, мкм				
Арселон	6,36 ± 0,10	5,76 ± 0,06	6,24 ± 0,10	5,62 ± 0,08
Арселон-С	6,26 ± 0,18	5,65 ± 0,12	6,14 ± 0,19	5,52 ± 0,15
Усадка по эквивалентному диаметру относительно исходных филаментов, %				
Арселон	31,7	38,1	33,0	39,6
Арселон-С	31,3	38,0	32,6	39,4
Эквивалентный диаметр филаментов нитей Арселон составляет 9,31 ± 0,15 мкм				
Эквивалентный диаметр филаментов нитей Арселон-С составляет 9,11 ± 0,19 мкм				
* – скорость нагрева в печи графитации				
** – КТТО при графитации предварительно карбонизованных (КТТО 900 °С, скорость нагрева 5 °С/мин) нитей				
*** – КТТО при графитации предварительно карбонизованных (КТТО 900 °С, скорость нагрева 10 °С/мин) нитей				

Изучено влияние температуры термообработки на электрическое сопротивление углеродных волокон из поли-пара-фенилен-1,3,4-оксадиазола.

Например, при изменении температуры карбонизации от 650 °С до 800 °С происходит потеря массы на 5,1 % при скорости нагрева 10 °С/мин (рисунок 2), и увеличение относительного содержания углерода всего на 2,5 % по данным элементного анализа (рисунок 5). При этом электрическое сопротивление волокон уменьшается более чем в 100 раз (рисунок 6). Это свидетельствует о том, что механизм снижения электрического сопротивления в большей степени связан с перестройкой структуры углеродных волокон, чем с увеличением содержания углерода.

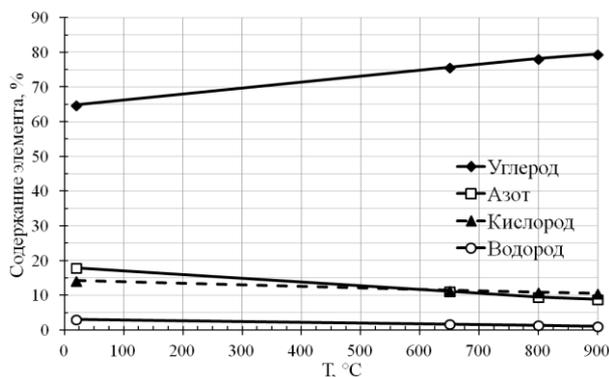


Рисунок 5 – Изменение содержания углерода, азота, кислорода и водорода в нитях Арселон в зависимости от КТТО (Т) при скорости нагрева 10 °С/мин, в азоте

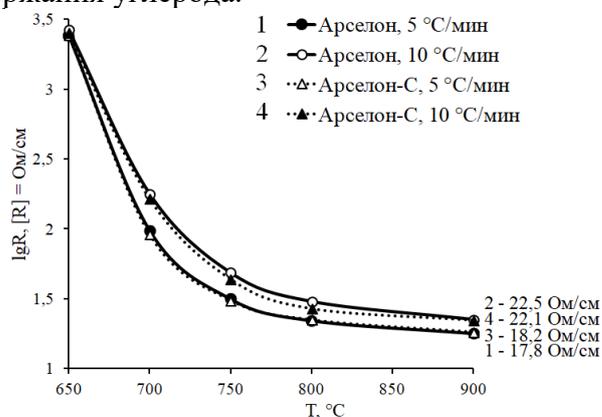


Рисунок 6 – Зависимость электрического сопротивления (R) углеродных волокон Арселон и Арселон-С от КТТО (Т) при скорости нагрева 5 °С/мин и 10 °С/мин, в азоте

Проведена статистическая обработка результатов измерений электрического сопротивления. Рассчитана погрешность электрического сопротивления и исследовано влияние на него конечной температуры термообработки. Показано (рисунок 7), что в температурном интервале от температуры, соответствующей максимальной скорости изменения массы (рисунок 2), до температуры окончания термодеструкции при карбонизации происходит максимальное уменьшение электрического сопротивления и его погрешности, т.е. наблюдается мультипликативная погрешность. Таким образом, экспериментально установлено, что для получения УВ с максимальной однородностью по электрическому сопротивлению необходимо проводить термообработку при температурах больших, чем температура окончания термодеструкции при карбонизации. Также установлено, что увеличение КТТО и снижение скорости нагрева приводит к увеличению однородности по электрическому сопротивлению.

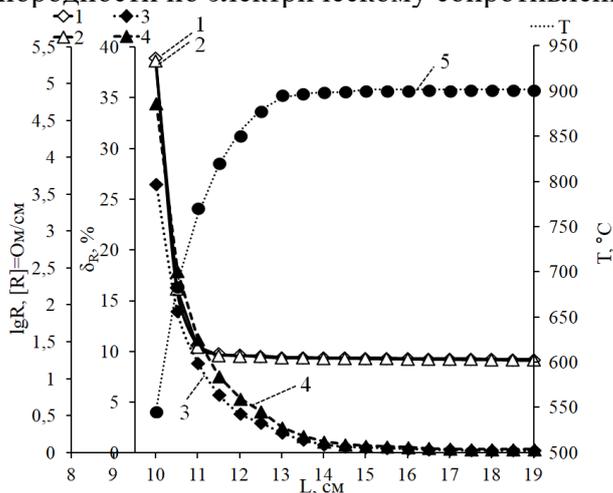


Рисунок 7 – Распределение электрического сопротивления ( $R$ ) УВ, относительной погрешности электрического сопротивления ( $\delta_R$ ) по длине образцов при скорости нагрева 5 °С/мин, КТТО = 900 °С, в азоте.

- 1 –  $R$  УВ на основе Арселон;  
 2 –  $R$  УВ на основе Арселон-С;  
 3 –  $\delta_R$  УВ на основе Арселон;  
 4 –  $\delta_R$  УВ на основе Арселон-С;  
 5 – распределение температурного поля

На основании выполненных исследований влияния КТТО на электрическое сопротивление УВ определено удельное объемное электрическое сопротивление материала филаментов углеродных волокон на основе нитей марки Арселон и Арселон-С (таблица 3).

Таблица 3 – Удельное объемное электрическое сопротивление материала филаментов УВ из разных ПОД нитей-прекурсоров

Марка ПОД нити-прекурсора	Скорость нагрева, °С/мин			
	5	121*	10	121*
	КТТО, °С			
	900	2200**	900	2200***
Удельное объемное электрическое сопротивление филаментов УВ ПОД, при протекании измерительного тока в направлении формования**** полимерной нити-прекурсора, мОм·см				
Арселон	5,65 ± 0,07	1,54 ± 0,02	6,87 ± 0,09	1,85 ± 0,02
Арселон-С	5,60 ± 0,07	1,51 ± 0,02	6,54 ± 0,08	1,75 ± 0,02
Удельное объемное электрическое сопротивление филаментов УВ ПОД, при протекании измерительного тока в направлении обратном направлению формования**** полимерной нити-прекурсора, мОм·см				
Арселон	5,58 ± 0,06	1,52 ± 0,02	6,20 ± 0,08	1,67 ± 0,02
Арселон-С	5,35 ± 0,07	1,44 ± 0,02	5,62 ± 0,07	1,50 ± 0,02
Карбонизованные и графитированные нити на основе ПОД получали согласно технологической блок-схеме, представленной на рисунке 1.				
* – скорость нагрева в печи графитации				
** – КТТО при графитации предварительно карбонизованных (КТТО 900 °С, скорость нагрева 5 °С/мин) нитей				
*** – КТТО при графитации предварительно карбонизованных (КТТО 900 °С, скорость нагрева 10 °С/мин) нитей				
**** – см. раздел 4				

Таким образом, определено влияние скорости нагрева и конечной температуры термообработки на изменение массы и усадку по длине полиоксидазольных нитей, усадку по эквивалентному диаметру филаментов и электрическое сопротивление УВ ПОД.

Исследован механизм снижения электрического сопротивления углеродных волокон на основе ПОД нитей.

Экспериментально определено удельное объемное электрическое сопротивление материала филаментов углеродных нитей на основе Арселон и Арселон-С.

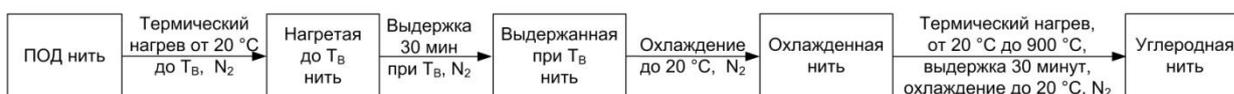
По результатам исследований получено 2 патента РФ: № 2622094; № 2633652.

**В разделе 4** приведены результаты исследований влияния режимов термоподготовки при карбонизации полимерных полиоксадиазольных нитей на свойства полиоксадиазольных полимерных нитей и карбонизованных углеродных волокон на их основе.

Изготовление карбонизованных ПОД волокон проводилось согласно технологиям, блок-схемы которых представлены на рисунке 8. Технология №1 включает технологические переходы: нагрев от 20 °С до температуры выдержки ( $T_B$ ), выдержку 30 мин при  $T_B$ , нагрев до 900 °С, выдержку 30 мин, охлаждение до 20 °С; скорость нагрева 5 или 10 °С/мин для всех технологических переходов. Технология №2 включает технологические переходы: нагрев от 20 °С до  $T_B$ , выдержку 30 мин при  $T_B$ , охлаждение до 20 °С, нагрев до 900 °С, выдержку 30 мин, охлаждение до 20 °С; скорость нагрева 5 или 10 °С/мин для всех технологических переходов. Термообработка проводилась в атмосфере азота.



а



б

Рисунок 8 – Технологические блок-схемы изготовления УВ: а – по технологии №1; б – по технологии №2

Исследовано влияние технологических режимов на электропроводность УВ на основе нитей Арселон и Арселон-С. Установлено, что зависимости электропроводности от температуры выдержки имеют локальные экстремумы с чередованием максимумов и минимумов электропроводности УВ. Показано, что такие закономерности в поведении зависимостей наблюдаются для УВ, полученных 1) из нитей разных марок: Арселон и Арселон-С; 2) по разным технологиям: №1 и №2; 3) при разных скоростях нагрева: 5 °С/мин и 10 °С/мин. Также показано, что снижение скорости нагрева приводит к уменьшению разницы между электропроводностями в прямом и обратном направлениях.

На рисунке 9 представлена зависимость электропроводности УВ, полученных по технологии №2, на основе нитей Арселон от температур выдержки при разных скоростях нагрева.

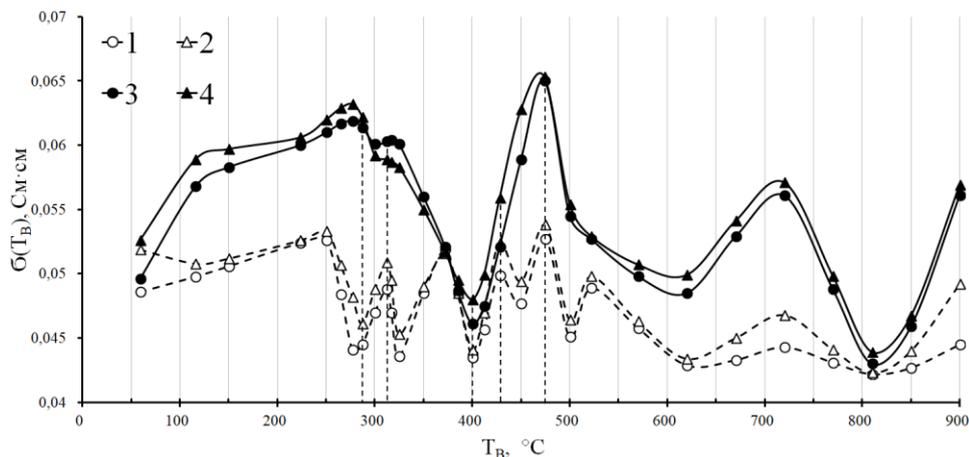


Рисунок 9 – Электропроводность ( $\sigma$ ) единицы длины углеродных волокон (КТТО 900 °С), полученных по технологии №2, на основе нитей Арселон в зависимости от температуры выдержки ( $T_B$ ): электропроводность УВ, полученных при скорости нагрева 10 °С/мин, измеренная при протекании измерительного тока в направлении формирования исходных полимерных нитей – 1, и в обратном направлении – 2; электропроводность УВ, полученных при скорости нагрева 5 °С/мин, измеренная при протекании измерительного тока в направлении формирования исходных полимерных нитей – 3, и в обратном направлении – 4

Обнаруженная разность в электропроводностях УВ ПОД при протекании измерительного тока в направлении формирования исходной полимерной нити и в обратном направлении свидетельствует о наличии у УВ ПОД полупроводниковой электропроводности.

В качестве примера на рисунке 10 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов нитей Арселон и Арселон-С, исходных и термовыдержанных при температурах

287 °С, 312 °С, 400 °С, 428 °С. Температуры выдержки соответствуют экстремумам электропроводности УВ, полученных по технологии №2 (рисунок 9, кривые 1, 2).

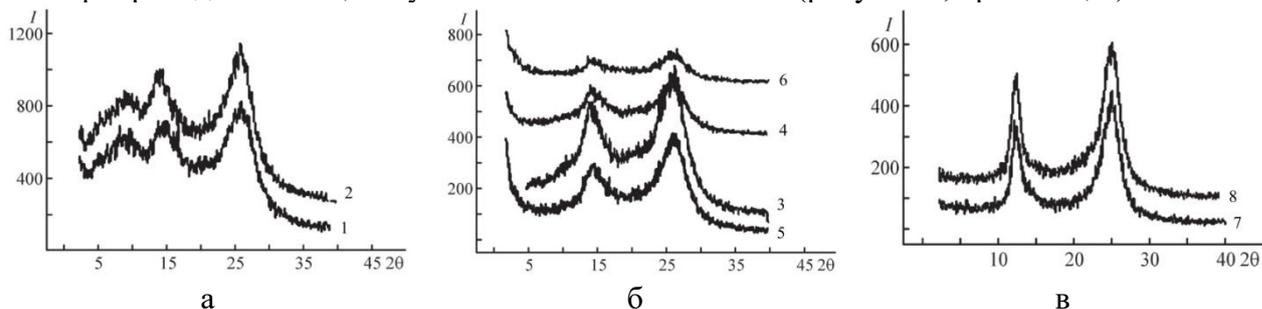


Рисунок 10 – Дифрактограммы образцов нитей: а) Арселон (1), Арселон-С (2), исходных (20 °С); б) Арселон (3, 4) и Арселон-С (5, 6), термовыдержанных при 287 °С (3, 5) и 312 °С (4, 6);

в) Арселон, термовыдержанных при 400 °С (7) и 428 °С (8). I – интенсивность,  $2\theta$  – угол Брэгга (град)

Показано (рисунок 10, а и б), что в результате термовыдержки нитей при 287 °С происходит переход кристаллической фазы в аморфную, о чем свидетельствует размывание рефлекса при угле рассеяния  $2\theta = 8,5^\circ$  и уменьшение интенсивности других рефлексов. Обработка при 312 °С приводит к дальнейшей аморфизации нитей. Вместе с тем, термовыдержка при 400 °С приводит к сужению рефлексов и увеличению их интенсивности, что указывает на увеличение степени кристалличности.

Таблица 4 – Характеристики нитей Арселон и УВ, полученных на их основе по технологии №2, в зависимости от температуры выдержки по данным рентгеноструктурного анализа

Характеристика	Температура выдержки, °С				
	20	287	312	400	428
Электропроводность* углеродных волокон, См·см	0,0469	Локальный минимум: 0,0453	Локальный максимум: 0,0499	Локальный минимум: 0,0438	Локальный максимум: 0,0511
Степень кристалличности полимерной нити, %	88	65	60	70	70
Эффективный размер кристаллитов полимерной нити, нм	3 – 4	4	4	6 – 10	6 – 10

\* Указаны средние значения электропроводностей, полученных при протекании измерительного тока вдоль направления формования полимерных нитей и в обратном направлении

На рисунке 11 показаны зависимости относительного изменения массы нитей ( $m(T, T_B)/m_0(T_B)$ ), где  $m$  – масса нити в зависимости от температуры выдержки  $T_B$  (°С);  $m_0$  – исходная масса нити в зависимости  $T_B$ ) от температуры  $T$  (°С), полученные методом термогравиметрического анализа.

Показано, что температурная выдержка вызывает структурную перестройку в нити, которая, в зависимости от марки нити, может приводить как к увеличению, так и к снижению потери массы. Для нитей Арселон увеличение температуры выдержки приводит сначала к увеличению потери массы:  $m(T, 287)/m_0(287) < m(T, 20)/m_0(20)$ , а в дальнейшем к её снижению:  $m(T, 312)/m_0(312) > m(T, 20)/m_0(20)$ . Для нитей Арселон-С увеличение температуры выдержки приводит к снижению потери массы:  $m(T, 20)/m_0(20) < m(T, 287)/m_0(287) < m(T, 312)/m_0(312)$  в температурном диапазоне 20 °С – 450 °С термогравиметрического анализа.

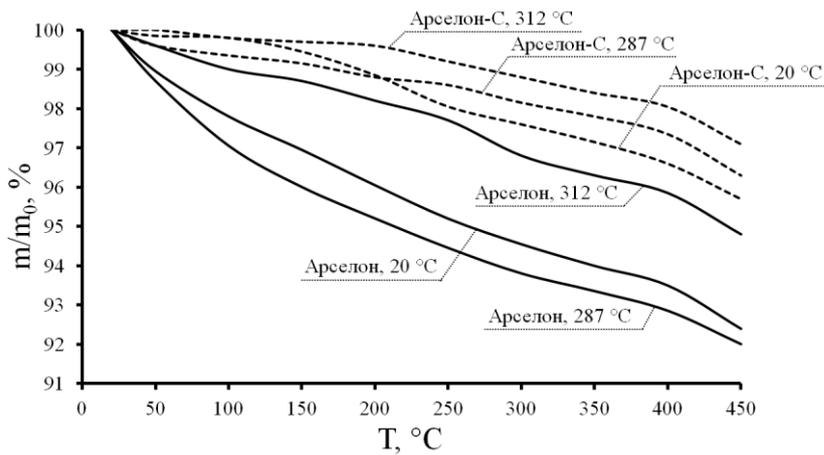


Рисунок 11 – Зависимость относительного изменения массы ( $m/m_0$ ) ПОД нитей, исходных (20 °C) и термовыдержанных при  $T_B$  287 °C и 312 °C, от температуры (T) термического анализа

ДСК анализ показывает (рисунок 12), что для нитей Арселон и Арселон-С при температуре больше 400 °C наблюдается резкое изменение теплопоглощения, что может свидетельствовать о расстекловывании полимеров нитей. На термовыдержанных нитях отмеченный эффект не наблюдается. При этом термовыдержка приводит к снижению теплопоглощения по сравнению с исходными нитями.

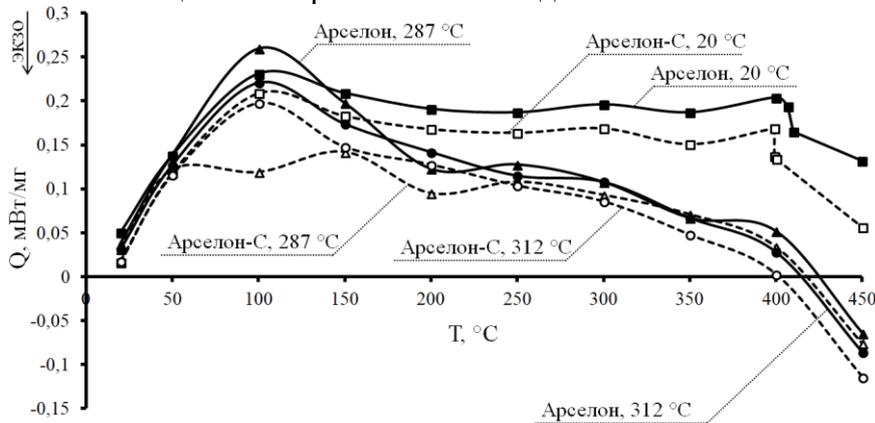


Рисунок 12 – Зависимость теплопоглощения (Q) ПОД нитей, исходных (20 °C) и термовыдержанных при  $T_B$  287 °C и 312 °C, от температуры (T) термического анализа

Проведено исследование механических свойств полимерных ПОД нитей и углеродных волокон на их основе: прочности, модуля жесткости, удлинения при разрыве. Установлено, что 1) исходные нити Арселон обладают меньшей прочностью и удлинением при разрыве и большим модулем жесткости по сравнению с нитями Арселон-С; 2) углеродные волокна на основе Арселон имеют большие значения прочности, модуля жесткости и удлинения при разрыве по сравнению с УВ на основе Арселон-С; 3) перевод ПОД нитей в углеродное состояние приводит к снижению прочности, модуля жесткости и удлинения при разрыве для УВ Арселон-С, и к снижению прочности и удлинения при разрыве для УВ Арселон по сравнению с исходными нитями.

Таким образом, исследовано влияние технологических режимов на свойства полимерных ПОД нитей и карбонизованных волокон на их основе. Показано, что зависимости электропроводности от температуры выдержки имеют локальные экстремумы с чередованием максимумов и минимумов. Установлено, что УВ ПОД обладают полупроводниковой электропроводностью. Выявлена корреляция прочности и модуля жесткости полимерных нитей с электропроводностью УВ на их основе в диапазоне температур выдержки 325 °C – 400 °C.

По результатам исследований получено 2 патента РФ: № 2653153; № 2650826.

**В разделе 5** рассмотрены модельные представления о термических превращениях при карбонизации ПОД нитей.

Анализ данных, полученных в работе, показывает, что обнаруженные эффекты можно объяснить трансформацией надмолекулярных структур, изменением соотношения аморфной и кристаллической фаз, о чем свидетельствуют зависимости электропроводности, рентгеноструктурного и термогравиметрического анализов, дифференциально-сканирующей калориметрии от температуры выдержки.

Применительно к полиоксадиазолу развиты модельные представления о влиянии температуры термообработки на свойства нитей, основанные на структурных изменениях в полимерных и углеродных нитях.

Для описания процессов, происходящих в элементарных волокнах, было предложено рассматривать элементарное волокно как систему  $S_F$ . В простейшем случае  $S_F = \langle E, SD, Bo \rangle$ , где  $E$  – структурные элементы;  $SD$  – пространственное распределение структурных элементов в объеме волокна,  $Bo$  – связи между структурными элементами.

Система полимерного волокна  $S_F^P$  характеризуется набором связанных друг с другом, имеющих определенное пространственное расположение в объеме волокна, структурных элементов, которыми являются макромолекулы, молекулярные и надмолекулярные структуры, включая кристаллиты и фибриллы, области объема с аморфной или кристаллической структурой и др.

Для карбонизирующихся волокон при нагревании в инертной среде происходит переход волокна из полимерного в углеродное состояние:  $S_F^P \rightarrow S_F^C$ .

Система углеродного волокна  $S_F^C$  описывается набором связанных друг с другом структурных элементов, которыми являются области аморфного углерода, углеродные кристаллиты, турбостратные структуры.

Системный подход удобен для описания перехода из полимерного волокна в углеродное волокно. При переходе происходит трансляция состояний системы полимерного волокна в состояния системы углеродного волокна. Например, модель перехода системы ПОД волокна из полимерного в углеродное состояние представлена на рисунке 15.

Термический нагрев волокна без температурной выдержки (кривая 1: путь AL) приводит к переходу системы полимерного волокна  $S_F^P$  из состояния A в состояние L, углеродного волокна  $S_F^C$ .

Получение УВ по технологии №1 (раздел 4) (кривая 2: путь ABDEH) приводит к переходу системы полимерного волокна  $S_F^P$  из состояния A в состояние H, углеродного волокна  $S_F^C$ , с частичной трансляцией состояния D:  $S_F^P(D) \rightarrow S_F^C(E_1)$ .

Нагрев по технологии №2 (кривая 3: путь ABDGK) приводит к переходу системы полимерного волокна  $S_F^P$  из состояния A в состояние K, углеродного волокна  $S_F^C$ , с частичной трансляцией состояния D:  $S_F^P(D) \rightarrow S_F^C(G_1)$ .

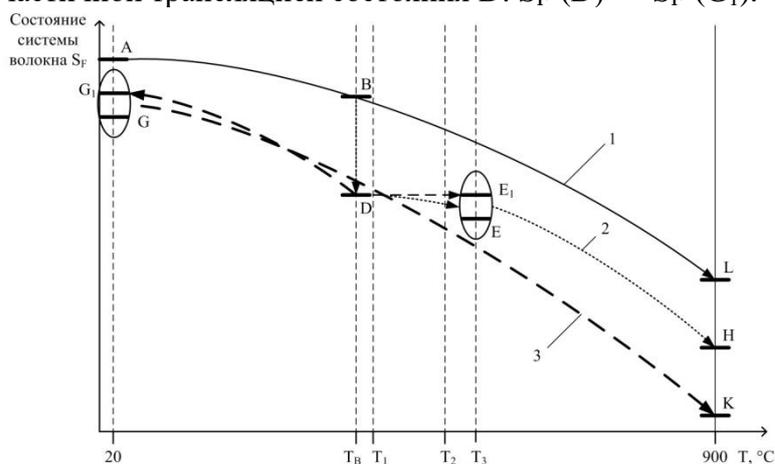


Рисунок 15 – Модель перехода системы ПОД волокна из полимерного в углеродное состояние:  $S_F^P \rightarrow S_F^C$ .  
A, B, D, E, E<sub>1</sub>, G, G<sub>1</sub>, H, K, L – состояния системы волокна.  
 $T_B = 372$  °C – один из возможных примеров температуры выдержки,  
 $T_1 = 400$  °C – температура начала термодеструкции,  $T_2 = 524$  °C – температура максимальной скорости потери массы,  $T_3 = 604$  °C – температура окончания интенсивной термодеструкции

Выявлены следующие закономерности сохранения и трансляции свойств систем  $S_F^P \rightarrow S_F^C$ :

1. Свойства (тепловыделение, прочность и др.) системы полимерного волокна при нагревании зависят от предыстории волокна, т.е. предварительной термообработки, о чём свидетельствует 1.1 изменение характера зависимости потери массы и тепловыделения от температуры нагрева у нитей, прошедших предварительную термообработку; 1.2 корреляция прочности полимерных нитей с электропроводностью УВ на их основе для температурного диапазона  $325$  °C –  $400$  °C: минимуму прочности соответствует максимум электропроводности.
2. При нагреве происходит перенос состояний системы полимерного предварительно термообработанного волокна в состояния системы углеродного волокна, о чём свидетельствует 2.1 наличие экстремумов на зависимостях электропроводности углеродных волокон от температуры выдержки; 2.2 корреляция прочности УВ с их электропроводностью: минимуму прочности соответствует максимум электропроводности.
3. Процесс переноса состояний происходит не только в случае непрерывного нагрева с предварительной термообработкой (технология №1), но также и в случае отжига исходной нити (технология №2).

Предложено теоретическое объяснение наблюдаемых эффектов, которое согласуется с модельными представлениями других авторов для волокон из полиакрилонитрила, гидратцеллюлозы, пеков.

**В разделе 6** рассмотрено внедрение результатов диссертационной работы.

В результате проведенных исследований была разработана промышленная технология изготовления углеродных электропроводящих волокон на основе нитей марки Арселон из поли-пара-фенилен-1,3,4-оксадиазола, обладающих удельным объемным электрическим сопротивлением сравнимым с мировыми аналогами. При этом разработанная технология обладает комплексом достоинств: в отличие от аналогов, например, средне- и высокомодульных углеродных волокон фирмы Тогау, изготавливаемых при КТТО 2500 – 2800 °С, позволяет снизить температуру графитации до 2200 °С; не требует специальных методов подготовки полимерного волокна, специальных методов термостабилизации, проведения процесса вытяжки на всех этапах термообработки.

Технология заключается в том, что проводят в среде азота нагрев промышленно выпускаемых полимерных нитей марки Арселон со скоростью 5 °С/мин от комнатной температуры до  $T_B = 474$  °С, выдержку нитей при этой температуре в течение 30 минут, дальнейший нагрев до температуры 900 °С и последующее охлаждение.

На основании разработанной технологии изготавливаются углеродные карбонизованные при КТТО 900 °С волокна из полиоксадиазола с удельным объемным электрическим сопротивлением материала филаментов 4,85 мОм·см. При дальнейшей графитации при КТТО 2200 °С удельное объемное электрическое сопротивление филаментов снижается до 1,3 мОм·см.

Разработанная технология позволяет не только уменьшить удельное объемное электрическое сопротивление углеродных волокон на основе полиоксадиазола на 14 %, по сравнению с непрерывным нагревом, но и получить по эффективной технологии УВ с удельным объемным электрическим сопротивлением сравнимым с мировыми аналогами, например, фирмы Тогау.

Технология изготовления углеродных карбонизованных волокон внедрена на ООО «НПК «Композит», что подтверждается соответствующим актом внедрения.

В ходе выполнения диссертационной работы разработаны способ определения температурных полей промышленных высокотемпературных печей и датчики температурных полей.

Способ заключается в том, что в пространство рабочего объема печи помещают датчик температурного поля в виде специально подготовленной полиоксадиазольной нити. Датчик под воздействием температуры меняет свое электрическое сопротивление. По электрическому сопротивлению карбонизованного или графитированного волокна судят о распределении температурного поля по координате в объеме печи.

В результате использования разработанного способа произведено определение температурных полей во внутренних объемах печей с точностью по температуре  $\pm 0,1$  °С в температурном диапазоне 700 – 1000 °С, по координатам –  $\pm 0,5$  мм. Пример определения распределения температурного поля в горизонтальной плоскости одного из участков печи, расположенного на высоте 1,6 м от дна печи, с использованием разработанных датчиков температуры представлен на рисунке 16.

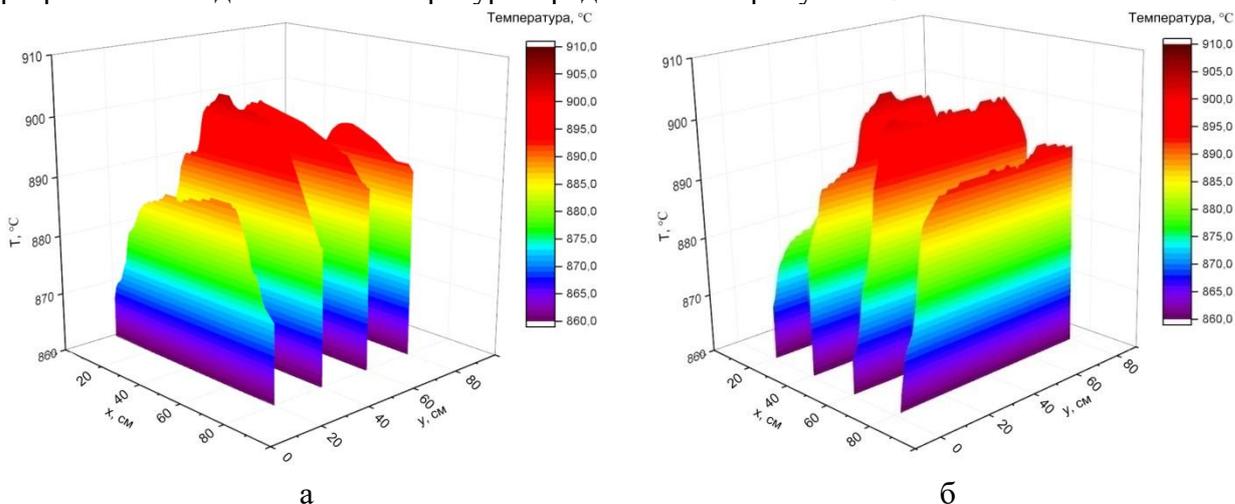


Рисунок 16 – Распределение температурного поля на одном из участков печи, а – расположение датчиков вдоль оси x; б – расположение датчиков вдоль оси y

Достоинствами данного способа являются простота его использования, высокая точность измерения температуры, при этом измеренная температура соответствует

максимальному значению температуры в точке измерения, большой диапазон рабочих температур и высокие температуры.

Способ определения температурных полей и датчики температурного поля внедрены на ООО «НПК «Композит», что подтверждается соответствующими актами внедрения.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. Проведен критический анализ научных публикаций по теме диссертации. Показано, что волокнистые материалы из поли-пара-фенилен-1,3,4-оксадиазола (ПОД) являются перспективным прекурсором для изготовления углеродных электропроводящих материалов.
2. Проведено комплексное исследование промышленно выпускаемых нитей марки Арселон и Арселон-С из поли-пара-фенилен-1,3,4-оксадиазола и углеродных волокон на их основе: выполнены рентгеноструктурный, термический и элементный анализы; исследовано влияние технологических режимов карбонизации на изменение массы, усадку по длине ПОД нитей, усадку по диаметру филаментов и электропроводность углеродных ПОД волокон; определены прочность, модуль жесткости и удлинение при разрыве ПОД нитей и УВ на их основе.
3. Обнаружен эффект влияния и исследованы закономерности термообработки полимерных ПОД нитей, в том числе до температуры начала термодеструкции, на электропроводность углеродных волокон на их основе. Показано, что зависимость электропроводности карбонизованных УВ от температуры выдержки имеет локальные экстремумы с чередованием максимумов и минимумов.
4. Установлено, что углеродные волокна на основе полиоксадиазола обладают полупроводниковой электропроводностью, зависящей от направления протекания измерительного тока относительно направления формования исходных полимерных нитей и режимов термической обработки полимерных нитей. Разница между электропроводностями карбонизованных УВ при протекании измерительного тока вдоль направления формования исходной полимерной нити и в обратном направлении может достигать 20 %.
5. Выявлена корреляция прочности и модуля жесткости полимерных нитей с электропроводностью углеродных волокон на их основе в диапазоне температур выдержки 325 °С – 400 °С.
6. Применительно к волокнам из полиоксадиазола развиты модельные представления о влиянии температуры термообработки на свойства нитей, основанные на системных представлениях о структурных изменениях в полимерных нитях и углеродных волокнах, согласующиеся с модельными представлениями о микрореакторах, матричном эффекте других авторов для полиакрилонитрила, гидратцеллюлозы, пеков.
7. Определено удельное объемное электрическое сопротивление материала филаментов углеродных волокон на основе нитей Арселон и Арселон-С как физическая константа. Например, удельное объемное электрическое сопротивление для филаментов углеродных волокон, полученных при скорости нагрева 5 °С/мин и КТТО 900 °С на основе нитей Арселон, составляет  $5,58 \pm 0,06$  МОм·см; при КТТО 2200 °С составляет  $1,52 \pm 0,02$  МОм·см.
8. Разработана промышленная технология изготовления углеродных электропроводящих волокон на основе нитей марки Арселон и Арселон-С, позволяющая уменьшить удельное объемное электрическое сопротивление углеродных волокон на их основе на 14 %, по сравнению с непрерывным нагревом.
9. Изготовлены при температуре 2200 °С углеродные полиоксадиазольные волокна с низким удельным объемным электрическим сопротивлением, составляющим 1,3 МОм·см, сравнимым с удельным объемным электрическим сопротивлением средне- и высокомодульных углеродных волокон на основе полиакрилонитрила, например, фирмы Тогау, изготовленных при температуре 2500 °С – 2800 °С.
10. Разработан и внедрен высокоточный способ определения температурных полей в пространстве рабочих объемов промышленных печей карбонизации и датчики для определения таких температурных полей.

### **СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Статьи в журналах, входящих в «Перечень...» ВАК РФ

1. Крисковец, М. В. Применение статистических методов и информационного моделирования для построения технологий высокотемпературной обработки // В. А. Лысенко, М. В. Крисковец, И. В. Бачурин, С. В. Буринский // Дизайн. Материалы. Технологія. – 2015. – №5(40). – С. 56 – 59.
2. Крисковец, М. В. Влияние высокотемпературной обработки на электрические свойства волокон “арселон” / В. А. Лысенко, М. В. Крисковец, А. А. Лысенко // Вестник СПГУТД. – 2016. – №1. – С. 91 – 93.
3. Крисковец, М. В. Влияние термической обработки на свойства углеродных волокон на основе полиоксадиазола / В. А. Лысенко, М. В. Крисковец, Т. Д. Андрейчикова // Химические волокна. – 2017. – №4. – С. 23 – 27.

4. Крисковец, М. В. Системные превращения при нагреве и карбонизации волокон полиоксадиазола / В. А. Лысенко, М. В. Крисковец, П. Ю. Сальникова // *Химические волокна*. – 2017. – №5. – С. 9 – 15.
5. Крисковец, М. В. Теплофизические превращения полиоксадиазолов / М. В. Крисковец, В. А. Лысенко, Ю. Н. Сазанов, Г. Н. Губанова, Е. М. Куликова, В. Л. Уголков, В. К. Лаврентьев // *Журнал прикладной химии*. – 2018. – Т. 91. – В. 1. – С. 28 – 35.
6. Крисковец, М. В. Моделирование системных превращений в технологии создания углеродных волокон / В. А. Лысенко, М. В. Крисковец // *Химические волокна*. – 2018. – №4. – С. 28 – 35.
7. Крисковец, М. В. Электротермические свойства системы волокон полиоксадиазола / В. А. Лысенко, М. В. Крисковец // *Химические волокна*. – 2019. – №2. – С. 49 – 53.
8. Крисковец, М. В. Основы электротермических превращений волокон полиоксадиазола при карбонизации / В. А. Лысенко, М. В. Крисковец, Ю. Н. Сазанов, Г. Н. Губанова, Е. М. Куликова, В. Л. Уголков, В. К. Лаврентьев // *Химические волокна*. – 2019. – №6. – С. 12 – 16.
9. Крисковец, М. В. Влияние термической обработки на полупроводниковые свойства углеродных волокон полиоксадиазола / В. А. Лысенко, М. В. Крисковец // *Химические волокна*. – 2020. – №5. – С. 53 – 56.
10. Крисковец, М. В. Влияние низкотемпературной обработки на механические свойства полиоксадиазольных нитей и взаимосвязь этих свойств с электропроводностью в карбонизованном состоянии / О. А. Москалюк, М. В. Крисковец, Е. С. Цобкалло, В. А. Лысенко // *Химические волокна*. – 2021. – №1. – С. 18 – 23.

#### Монографии

11. Крисковец, М. В. 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 p. – ISBN: 978-620-2-80129-4.

#### Статьи в журналах и научных сборниках

12. Крисковец, М. В. Информационное моделирование в прогнозировании и исследовании свойств волокон полиоксадиазола и полиакрилонитрила / В. А. Лысенко, М. В. Крисковец, И. О. Цыбук, Ю. В. Чендрова // XV Санкт-Петербургская международная конференция “Региональная информатика (РИ-2016)”: Труды международной конференции. – СПб.: СПОИСУ, 2016. – С. 34 – 35.
13. Крисковец, М. В. Перспективы термических трансформаций полиоксадиазолов / Ю. Н. Сазанов, В. А. Лысенко, М. В. Крисковец // *East European Scientific Journal*. – 2019. – №1. – Part 3. – P. 52 – 56.
14. Крисковец, М. В. Системная инженерия и информационное моделирование технологии создания углеродных полиоксадиазольных волокон с прогнозируемыми свойствами / В. А. Лысенко, М. В. Крисковец, Е. С. Цобкалло, О. А. Москалюк // *Региональная информатика и информационная безопасность. Сборник трудов. Выпуск 8*. – СПб.: СПОИСУ, 2020. – С. 176 – 180.

#### Материалы конференций

15. Крисковец, М. В. Применение статистических методов и информационного моделирования для построения технологий высокотемпературной обработки / М. В. Крисковец // *Международная научная конференция и XI Всероссийская студенческая олимпиада “Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы”*: Сборник материалов. – Санкт-Петербург: СПГУТД, 2015. – С. 66.
16. Крисковец, М. В. Исследование влияния высокотемпературной обработки на свойства углеродных волокон на основе полиоксадиазола / М. В. Крисковец // *Международная научная конференция и XII Всероссийская студенческая олимпиада “Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы”*: Материалы конференции. – Санкт-Петербург: СПГУПТД, 2016. – С. 20 – 21.
17. Крисковец, М. В. Получение и исследование свойств углеродных волокон на основе полиоксадиазола / В. А. Лысенко, М. В. Крисковец // VII международная конференция “Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология (“Композит-2016”)”: Сборник докладов. – Энгельс: ЭТИ (филиал) СГТУ, 2016. – С. 331 – 333.
18. Крисковец, М. В. Структурные изменения волокон полиоксадиазола при карбонизации / М. В. Крисковец // *Инновации молодежной науки: тез. докл. Всерос. науч. конф. молодых ученых*. – СПб.: СПбГУПТД, 2017. – С. 236 – 237.
19. Крисковец, М. В. Структура системы волокна и полупроводниковые свойства УВ на основе полиоксадиазола, полиакрилонитрила и гидратцеллюлозы / В. А. Лысенко, М. В. Крисковец, П. Ю. Сальникова // *Современные решения научных и производственных задач в химии и нефтехимии. II Международная конференция: сборник материалов международной конференции*. – Казань: Редакционно-издательский центр «Школа», 2017. – С. 89 – 92.
20. Крисковец, М. В. Запись и хранение информации на структурах термостойкого полимера / В. А. Лысенко, М. В. Крисковец // III межрегиональная научно-практическая конференция: Перспективные направления развития отечественных информационных технологий. Сборник материалов. – Севастополь: Севастопольский государственный университет, 2017. – С. 227 – 229.
21. Крисковец, М. В. Информационное моделирование технологических процессов карбонизации волокон / М. В. Крисковец, В. А. Лысенко, О. А. Москалюк, Е. С. Цобкалло // XVI Санкт-Петербургская международная конференция “Региональная информатика (РИ-2018)”: Материалы конференции. – Санкт-Петербург: СПОИСУ, 2018. – С. 342 – 343.
22. Крисковец, М. В. Полупроводниковые свойства углеродных волокон на основе полиоксадиазола / В. А. Лысенко, М. В. Крисковец // VIII международная конференция “Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология (“Композит-2019”)”: Сборник докладов. – Энгельс: ЭТИ (филиал) СГТУ, 2019. – С. 76 – 77.

23. Крисковец, М. В. Электрические свойства углеродных волокон из полиоксадиазола / М. В. Крисковец, В. А. Лысенко // VII Всероссийская научная конференция (с международным участием) и IV Всероссийская школа молодых ученых "Физикохимия полимеров и процессов их переработки": Сборник трудов конференции. – Иваново, 2019. – С. 180 – 181.

**Патенты и свидетельства об интеллектуальной собственности**

24. Патент РФ 2622094 С1, МПК G01K7/16; G01K11/00. Способ определения температурного поля / В. А. Лысенко, М. В. Крисковец, В. В. Касаткин, Д. А. Петрова, С. В. Буринский; заявитель и патентообладатель ФГБОУВО СПбГУПТД. – 2016123843; заявл. 15.06.2016; опубл. 09.06.2017, бюл. № 16.
25. Патент РФ 2622236 С1, МПК G01K7/16; G01K11/00. Датчик измерения температурного поля / В. А. Лысенко, А. В. Зарин, В. Г. Бедикян, М. В. Крисковец, Д. А. Петрова, Ф. В. Коллеров; заявитель и патентообладатель ФГБОУВО СПбГУПТД. – 2016123926; заявл. 15.06.2016; опубл. 13.06.2017, бюл. № 17.
26. Патент РФ 2633652 С1, МПК G01K7/16; G01K11/00. Датчик измерения температурного поля / В. А. Лысенко, Ю. Н. Сазанов, М. В. Крисковец, Д. А. Петрова, Г. Н. Федорова; заявитель и патентообладатель ФГБОУВО СПбГУПТД. – 2016124449; заявл. 20.06.2016; опубл. 16.10.2017, бюл. № 29.
27. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017660148, РФ. Системный анализ и синтез полимерных волокон / М. В. Крисковец, И. О. Цыбук, В. А. Лысенко, Ю. Н. Сазанов, А. Н. Гребенкин; правообладатель ФГБОУВО СПбГУПТД. – 2017617102; заявл. 18.07.2017; опубл. 15.09.2017.
28. Свидетельство о государственной регистрации баз данных № 2018620166, РФ. Системный анализ и синтез полимерных волокон / М. В. Крисковец, В. А. Лысенко, И. О. Цыбук, С. В. Буринский; правообладатель ФГБОУВО СПбГУПТД. – 2017620768; заявл. 18.07.2017; опубл. 26.01.2018. Бюл. № 2.
29. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018613726, РФ. Проектирование углеродных волокон как систем / М. В. Крисковец, В. А. Лысенко, Ю. Н. Сазанов, И. О. Цыбук, А. Г. Баранов, А. Ю. Кузнецов; правообладатель ФГБОУВО СПбГУПТД. – 2018610872; заявл. 01.02.2018; опубл. 21.03.2018. Бюл. № 4.
30. Свидетельство о государственной регистрации баз данных № 2018620468, РФ. Проектирование углеродных волокон как систем / В. А. Лысенко, М. В. Крисковец, Ю. Н. Сазанов, И. О. Цыбук, А. Г. Баранов; правообладатель ФГБОУВО СПбГУПТД. – 2018620132; заявл. 01.02.2018; опубл. 21.03.2018. Бюл. № 4.
31. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018614624, РФ. Системный анализ и синтез углеродных волокон / М. В. Крисковец, В. А. Лысенко, В. В. Касаткин, А. Ю. Кузнецов, П. Ю. Сальникова, О. В. Баранова; правообладатель ФГБОУВО СПбГУПТД. – 2018611839; заявл. 26.02.2018; опубл. 11.04.2018. Бюл. № 4.
32. Свидетельство о государственной регистрации баз данных № 2018620552, РФ. Системный анализ и синтез углеродных волокон / В. А. Лысенко, М. В. Крисковец, С. В. Буринский, В. В. Касаткин, И. О. Цыбук, О. В. Баранова; правообладатель ФГБОУВО СПбГУПТД. – 2018620222; заявл. 26.02.2018; опубл. 11.04.2018. Бюл. № 4.
33. Патент РФ 2650826 С1, МПК G01N25/02, F27B17/005, F27B17/02, G01N33/442. Устройство для нагрева полимеров при термическом анализе / И. О. Цыбук, В. А. Лысенко, М. В. Крисковец; заявитель и патентообладатель ФГБОУВО СПбГУПТД. – 2017100232; заявл. 09.01.2017; опубл. 17.04.2018, бюл. № 11.
34. Патент РФ 2653153 С1, МПК G01N25/02, G01N25/58, G01N27/14, G01N33/442. Способ термического анализа полимеров / М. В. Крисковец, В. А. Лысенко, И. О. Цыбук; заявитель и патентообладатель ФГБОУВО СПбГУПТД. – 2017100158; заявл. 09.01.2017; опубл. 07.05.2018, бюл. № 13.
35. Свидетельство о государственной регистрации баз данных № 2018620802, РФ. Системный анализ и синтез полимерных волокон / М. В. Крисковец, О. В. Баранова, А. Г. Баранов, В. А. Лысенко; правообладатель ФГБОУВО СПбГУПТД. – 2018620437; заявл. 13.04.2018; опубл. 04.06.2018. Бюл. № 6.