

На правах рукописи



РОМАНОВА ЮЛИЯ СЕРГЕЕВНА

**Разработка сепарационного нетканого материала
для производства щелочных аккумуляторов**

Специальность 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных
полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2025

Работа выполнена на кафедре Химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» (ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина»), г. Москва.

Научный руководитель: **Бокова Елена Сергеевна,**
доктор технических наук, профессор, профессор
кафедры Химии и технологии полимерных
материалов и нанокompозитов ФГБОУ ВО
«РГУ им. А.Н. Косыгина»

Официальные оппоненты: **Назаров Виктор Геннадьевич,**
доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры инновационных материалов
принтмедиаиндустрии ФГАОУ ВО «Московский
политехнический университет», г. Москва

Ольхов Анатолий Александрович,
доктор химических наук, доцент,
ведущий научный сотрудник научной
лаборатории «Перспективные композиционные
материалы и технологии» ФГБОУ ВО
«Российский экономический университет
имени Г.В. Плеханова», г. Москва

Ведущая организация: Акционерное общество
«Институт пластмасс имени С.Г. Петрова»
(АО «Институт пластмасс»), г. Москва

Защита состоится «17» апреля 2025 года в 10-00 на заседании диссертационного совета 24.2.368.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «РГУ имени А.Н. Косыгина» по адресу: 117997, г. Москва, ул. Малая Калужская, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» и на сайте университета www.rguk.ru

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2025 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.2.368.01, канд. техн наук, доцент



Черноусова Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Химические источники тока (ХИТ) находят широкое применение для генерирования электроэнергии в приборах бытового назначения, компьютерах, радиотелефонах, а также в автомобилях, самолетах, космической технике, подводных средствах передвижения и др. Последние требуют использования щелочных аккумуляторов, для которых характерна самая высокая удельная энергия среди источников тока, возможность эксплуатации в широком температурном диапазоне, а также большой срок эксплуатации, который в среднем составляет 10–15 лет.

Наиболее ответственным элементом ХИТ является сепаратор – материал, разделяющий анод и катод, на который в период всего срока эксплуатации воздействуют химически агрессивные среды – растворы оснований (щелочные аккумуляторы), а также растворенный и газообразный кислород. Помимо барьерного назначения и защиты от проскока электронов во избежание короткого замыкания, сепаратор должен выполнять дополнительные функции, такие как механическое удержание активных масс, а также противодействие росту дендритов, ведущих к снижению ресурса изделия и возникновению короткого замыкания.

До начала двухтысячных годов в РФ в качестве сепараторов щелочных аккумуляторов использовали комбинированные пленочные материалы на основе гидратцеллюлозы и щелочестойкой бумаги, выпуск которых был сокращен из-за проблем с триацетатом целлюлозы как основного сырья для синтеза гидратцеллюлозы, а также нетканые материалы, полученные методом электроформования волокон (ЭФВ) (фильтры Петрянова (ФП)).

Сепарационные Фильтры Петрянова представляют собой материалы мембранного типа с высокой проницаемостью и наличием «устойчивых пор», которые образуются вследствие дополнительного прессования сепараторов. Очевидно, что приведенные характеристики зависят не только от природы волокнообразующего полимера и состава растворной композиции на его основе, но и от метода и технологических параметров процесса электроформования, а также условий дополнительной обработки.

Исторически основным полимером для производства нетканых сепараторов в РФ являлся хлорированный поливинилхлорид (ПХВ). Нетканые полотна на его основе производили методом ЭФВ из раствора полимера в дихлорэтаноле с последующей их гидрофилизацией методом пропитки. Несмотря на безальтернативность ассортимента, эти материалы имели высокое электрическое сопротивление по электролиту в порах, склонность к деструкции под действием растворов щелочи с резким снижением показателя прочности (в 3–4 раза) и эластичности (в 8–10 раз). Помимо этого, при электрохимической реакции в ходе циклов заряд-разряд происходила деградация хлорированного ПВХ с образованием иона Cl⁻ вследствие чего равновесная реакция смещалась в сторону образования нерастворимого осадка и как следствие дендритов. Срок эксплуатации аккумуляторов с такими сепараторами составлял 4–6 лет.

Отсутствие в настоящее время в РФ полномасштабного синтеза ПХВ, а также указанные недостатки сепараторов на его основе, вызвало необходимость поиска альтернативного полимерного сырья, в качестве которого предпринимаются попытки

использовать хлорированный полиэтилен (ХПЭ), фторопласты, полисульфоны. Каждый из этих полимеров имеет определенные преимущества и недостатки. ХПЭ обладает высокой хемостойкостью, но недостаточно устойчив к действию высоких температур. Полисульфон, обладая достаточной хемостойкостью, имеет высокую температуру стеклования и при прессовании сепарационных мембран не обеспечивает им высоких прочностных характеристик, как в случае мембран на основе ПХВ.

Исходя из вышесказанного, очевидно, что применение нового полимерного сырья требует решения комплексной задачи, заключающейся не только в выборе определенной марки полимера и формировании оптимальной структуры нетканого материала для обеспечения функциональных свойств, необходимых для сепарационных материалов химических источников тока, но и разработке альтернативных вариантов их производства.

Цель работы – разработка научно-обоснованных подходов и технологических решений к проектированию и получению нетканых материалов на основе полисульфонов для сепараторов щелочных аккумуляторов.

Для достижения поставленной цели в работе необходимо было решить **следующие задачи:**

- провести анализ литературных источников, ранее выполненных теоретических и экспериментальных исследований, и научно обосновать подходы к разработке высокоэффективных сепарационных материалов для ХИТ;

- проанализировать структуру и функциональные свойства применяемых в настоящее время нетканых сепарационных материалов для щелочных аккумуляторов;

- предложить структурную модель сепарационного материала, обеспечивающую решение компромиссных задач сочетания в сепараторе высокой проницаемости по электролиту, низкого аэродинамического сопротивления в порах, высокой прочности и щелочестойкости, а также препятствия росту дендритов;

- разработать составы растворов на основе полисульфонов различных марок и определить технологические параметры процесса их электроформования, влияющие на скорость волокнообразования и средний диаметр волокон;

- сформулировать технологические условия получения волокон микро- и наноразмерного ряда из растворов полисульфонов;

- исследовать влияние на структуру и свойства сепараторов методов постобработки;

- предложить усовершенствованную технологию получения высокоэффективного сепарационного материала на основе полисульфона.

Методология и методы исследования. При выполнении работы применены эмпирический, феноменологический и структурный подходы, согласно которым за основу для проектирования нетканых сепарационных материалов с заранее прогнозируемой структурой и комплексом свойств взяты теоретические закономерности электроформования волокон, описанные в работах В. И. Козлова, В. Н. Кириченко, Ю. Н. Филатова, Э. А. Дружинина и др., включая влияние качества растворителя на производительность процесса ЭФВ и диаметр формируемых волокон, а также

особенности электрохимических процессов, лежащих в основе работы сепараторов химических источников тока.

Научная новизна работы:

–предложены научно обоснованные подходы и технологические решения к проектированию и получению нетканых материалов на основе полисульфонов для сепараторов щелочных аккумуляторов, включающие в себя разработку состава формовочных растворов, технологических параметров процессов электрокапиллярного электроаэродинамического формования микро- и нановолокон для получения трехслойных сепараторов щелочных аккумуляторов с их последующей постобработкой методом каландрования;

–предложена научно обоснованная послойная структурная модель сепарационного материала на основе полисульфона, состоящего из двух внешних мембран с диаметром волокон от 1 до 4 мкм и внутреннего слоя с диаметром волокон 0,1-0,4 мкм, обеспечивающая решение компромиссной задачи сочетания в сепараторе высокой проницаемости по электролиту, низкого аэродинамического сопротивления в порах, высокой прочности и щелочестойкости, а также препятствия росту дендритов;

–разработан альтернативный способ постобработки нетканого полуфабриката методом каландрования с применением рифлёных валов и обоснован механизм скрепления слоев композиционного материала, содержащих остаточный растворитель (3–5% мас), в основе которого «подрстворение» волокон с образованием в местах их зацеплений адгезионных пленочных контактов.

Практическая значимость.

–установлено влияние параметров прядильного раствора (вязкость, электропроводность), вида растворителя и технологических параметров электроформования на получение волокон микро- и наноразмерного диапазона из растворов полисульфонов в смесевом растворителе (ДХЭ-ЦГН);

–установлены технологические параметры и режимы переработки полисульфонов различных марок методом электроформования, приводящие к получению сепарационных материалов со структурными параметрами и свойствами, необходимыми для эффективной работы щелочных аккумуляторов;

–применен новый метод постобработки полуфабриката сепарационного материала с использованием рифленого каландра и установлены режимы каландрования, необходимые для достижения требуемых структурных параметров и щелочевпитываемости сепарационного материала;

–выпущена опытная партия нетканых сепарационных материалов в ООО «ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ», проведена их дополнительная гидрофилизация и оценка работы в составе электрохимической ячейки.

Основные положения, выносимые на защиту:

–результаты экспериментальных исследований, подтверждающие целесообразность формирования трехслойных мембран, сочетающих слои из волокон микро- и наноразмерного ряда, как способа увеличения ресурса батареи за счет образования устойчивой поры в сепарационном материале;

–возможность и целесообразность использования в качестве основного полимера для получения нетканых сепарационных материалов методом ЭФВ полисульфонов марок Udel 3500 (Китай) и ПСФ-150 (Россия)

–разработанные составы формовочных растворов полисульфонов в двухкомпонентном растворителе ДХЭ–ЦГН для получения волокон с заранее прогнозируемым диаметром

–технологические режимы постобработки нетканых материалов методом каландрования для обеспечения «устойчивой поры» и решения компромиссной задачи сочетания в материале высокой фильтрующей способности, сопротивления прорастанию дендритов и необходимой прочности;

–механизм скрепления трехслойного полуфабриката, содержащего остаточный растворитель, методом каландрования;

–результаты дополнительной гидрофилизации разработанных нетканых материалов с целью уменьшения электрического сопротивления электролита в порах сепаратора при увеличении его поверхностной проводимости и повышении щелочевпитываемости.

Личный вклад автора состоял в проведении экспериментальных исследований, обработке и анализе полученных результатов, формулировании положений и выводов, написании статей и выступлении на конференциях.

Апробация и реализация результатов работы. Результаты работы доложены и обсуждены на пяти научных конференциях, включая Всероссийскую научную конференцию молодых исследователей с международным участием «Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2021 (г. Москва), Международный научно-технический симпозиум «Повышение энергоресурсоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности», посвященного 110-летию А.Н. Плановского (ISTS «EESTE-2021») (г. Москва), III Всероссийскую научную конференцию (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах», (г. Казань, 2023), XIV Международный научный форум «Перспективные задачи инженерной науки» (г. Москва, 17 мая 2023 года), Девятую Всероссийскую Каргинскую конференцию «Полимеры – 2024», (г. Москва).

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 5-и печатных работах, из них 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК России, из них 3 статьи, включенные в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, 5 статей, опубликованы в материалах всероссийских (с международным участием) научных конференциях.

Структура и объем работы. По своей структуре диссертация состоит из общей характеристики работы, четырех глав, общих выводов по работе, списка литературы, приложения. Работа изложена на 129 страницах машинописного текста, содержит 63 рисунка, 24 таблиц. Список литературы включает 127 библиографических и электронных источника. Приложение представлено на 2-х страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и решаемые научные задачи, приведены составляющие научной новизны и практической значимости, сформулированы основные защищаемые положения.

В первой главе представлен обзор научной литературы, посвященный нетканым сепарационным материалам для производства ХИТ. Описаны виды сепарационных материалов и принцип их работы. Показано применение метода электроформования волокон для получения сепарационных материалов типа ФП. Сформулированы требования к нетканым сепарационным материалам для щелочных аккумуляторов. Поставлены задачи исследований.

Во второй главе дано описание объектов и методов исследования.

Объекты исследования: В качестве объектов исследования использовали волокнообразующие полимеры: полисульфон марки Udel P-3500 (производства LLC Solvay Advanced Polymers NT LCD), полисульфон марок ПСФ–150, ПСК-1 и ПСБ–230 Россия), фторопласт – (Ф – 42) марки «Л», Хлорированный поливинилхлорид (перхлорвинил) марки ПСХ-ЛС, хлорированный полиэтилен, полистирол марки ПСМ – 118. Растворители: 1,2-дихлорэтан, циклогексанон. В качестве вспомогательных добавок применяли: тетрабутиламмония йодид, хлорид лития, водный раствор КОН, ОП-7 и алкиларилсульфонат.

Методы исследования: Определение вязкости (вискозиметры Гепплера и Rheotest-2); электропроводности (кондуктометр Эксперт-002); разрывной длины и относительного удлинения (разрывная машина РМ-3-1); среднего диаметра волокон и анализ структуры (СЭМ HitachiTM-1000); определение диаметра средней поры пузырьковым методом (поромер Coulter Poromer); определение устойчивости к щелочи и впитываемости с помощью оригинальных методик; оценка электрического сопротивления сепаратора внутри специальной ячейки, погруженной в раствор электролита.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА СЕПАРАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЩЕЛОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНОВ

3.1 Сравнительный анализ структуры и показателей свойств серийно выпускаемых нетканых материалов для сепараторов щелочных аккумуляторов

В сложившихся условиях отсутствия в РФ полномасштабного синтеза перхлорвинила (ПХВ), как основного сырья для ранее серийно выпускаемых нетканых сепараторов типа фильтров Петрянова (ФП) под торговыми названиями ФПП –10С, ФПП–20–СА, ФПП –10СГ, перед производителями ХИТ остро встает необходимость поиска альтернативных материалов, а перед специалистами в области полимерной химии – нового сырья и разработки условий его переработки методом ЭФВ.

Из числа альтернативных для ПХВ полимеров, производители нетканых сепарационных материалов пробуют внедрить в производство хлорированный полиэтилен (ХПЭ), а также полисульфон(ПСФ) без ориентации на конкретные марки полимеров, что затрудняет анализ функциональных свойств волокнистых сепараторов и

не позволяет установить степень влияния на них состава формовочного раствора, структуры нетканого полотна и технологических параметров его производства.

Исходя из вышесказанного, в работе была поставлена задача сравнить функциональные характеристики нетканых материалов на основе ПХВ, ХПЭ и ПСФ, определяющие эффективность их использования для сепараторов ХИТ, с целью разработки научно-обоснованных подходов к проектированию и производству новых нетканых полотен типа ФП с улучшенными показателями свойств.

Учитывая, что одним из «узких» мест в производстве сепарационных материалов является достижение требуемых показателей физико-механических свойств, в качестве критерия для сравнения нетканых полотен разного химического состава с примерно одинаковой поверхностной плотностью использовали показатель разрывной длины.

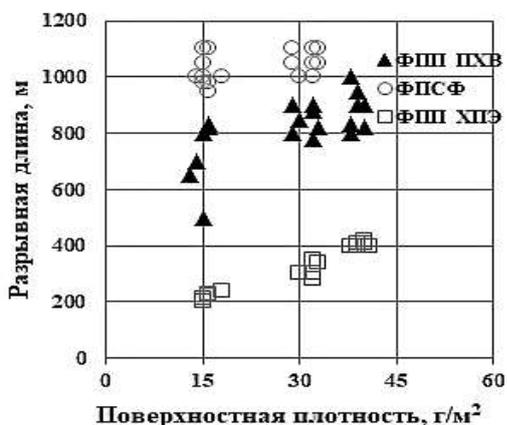


Рисунок 1 – Показатели разрывной длины нетканых материалов на основе ПХВ, ХПЭ и ПСФ

Из рис. 1. видно, что значения разрывной длины материалов на основе ПХВ и ПСФ практически совпадают, а для материалов на основе ХПЭ этот показатель значительно ниже.

Одной из обязательных технологических операций при производстве сепараторов, которая необходима для уменьшения его толщины, формирования устойчивой поры, уменьшения разброса пор по диаметрам, повышения показателей физико-механических свойств, является холодное прессование нетканых материалов при давлении 150–200 атм.

На рис. 2 (а, б, в) приведены результаты анализа структуры нетканых материалов до и после процесса прессования, на рис 3 (а, б, в) изменения разрывной длины. Процесс прессования проводили при $T = 25 \pm 5$ °С под давлением $200 \pm 0,5$ атм. в течение 3 и 5 мин для материалов на основе ПХВ (а) и ХПЭ(б) и 5, 15 минут для ПСФ (в).

Из анализа микрофотографий следует, что волокнистая структура материала на основе ПХВ (рис.2, а) до и после процесса прессования сохраняется, при этом происходит увеличение плотности упаковки волокон. Для материалов на основе ХПЭ (рис.2, б) изменения в структуре до и после прессования минимальны, уплотнения волокон не происходит, что вызывает обоснованные претензии к свойствам промышленных сепарационных материалов из этого полимера со стороны производителей аккумуляторов (АО НИИХИТ). Процесс прессования нетканых материалов на основе ПСФ (рис.2, в) в течение 15 минут приводит к трансформации волокнистой структуры материала в фрагментарно пленочную.

Видно (рис. 3 а), что процесс прессования приводит к значительному увеличению разрывной длины материалов на основе ПХВ, что, по-видимому, связано с достаточно высокой термопластичностью полимера, обеспечивающей релаксацию волокон нетканого материала и их надежное скрепление. Для материалов на основе ХПЭ (рис. 3б) показатель разрывной длины при прессовании в течение 3 и 5 минут возрастает, однако в значительно меньшей степени, чем у материала на основе ПХВ. Прессование

нетканых материалов на основе ПСФ, не зависимо от времени процесса, практически не влияет на разрывную длину.

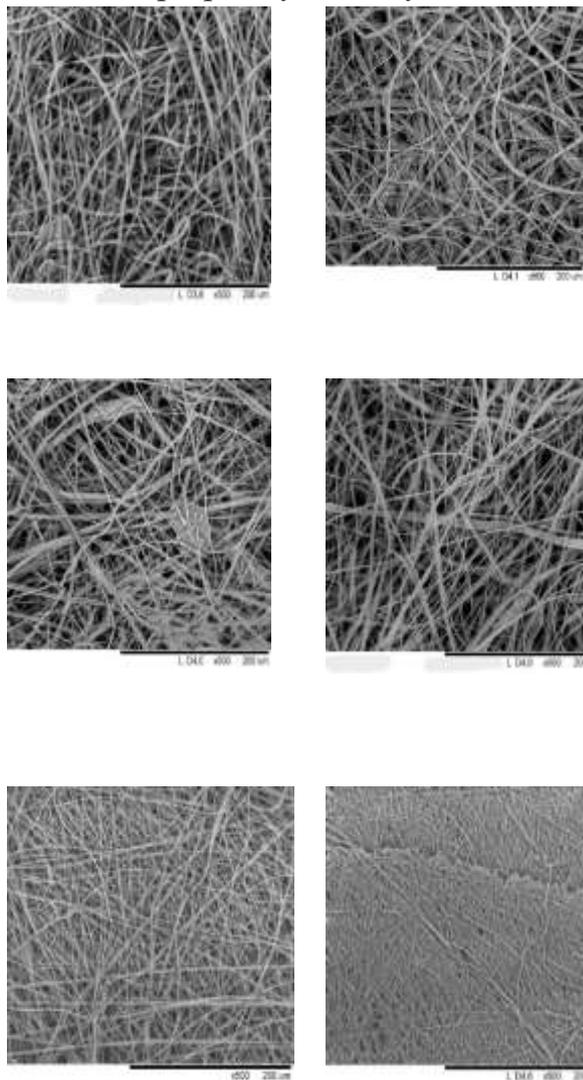


Рисунок 2– Микрофотографии нетканого материала на основе ПХВ (а), ХПЭ(б) и ПСФ (в) до и после процесса прессования

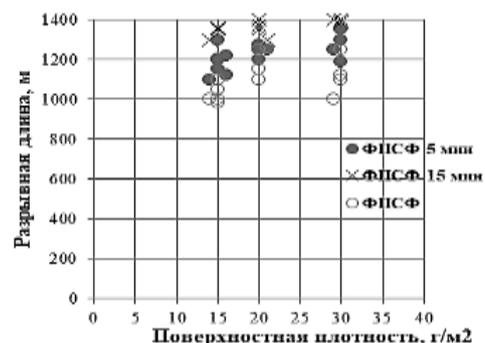


Рисунок 3– Разрывная длина нетканых материалов на основе ПХВ (а) ХПЭ(б) и ПСФ (в) до и после процесса прессования

Такое поведение, можно объяснить более низкой термопластичностью полисульфонов и повышенной жесткостью макромолекулярной цепи, которые препятствуют релаксации и зацеплению волокон.

Одной из первостепенных характеристик сепарационных материалов для щелочных аккумуляторов является их устойчивость к рабочей среде электролита. Для определения наличия или отсутствия деструкции, вызванной контактом с агрессивной щелочной средой, в работе использовали образцы из ПХВ, ПСФ марки ПСК-1, ХПЭ, а также ПС и фторполимера Ф-42, полученные в ООО «Технологии электроформования» с поверхностной плотностью 38 г/м², соответствующей плотности промышленных сепарационных материалов (20-40 г/ м²) и средним диаметром волокон 1,1 мкм (средний диаметр волокон во внешних слоях сепаратора) При выборе данных полимеров исходили из теоретических данных об их устойчивости к действию кислот и щелочей. Электролит представлял собой 29%-ный раствор *КОН* в воде. Обработку материалов

проводили в течение 36 часов при $T = 80 \pm 5^\circ\text{C}$ с последующей промывкой водой и сушкой

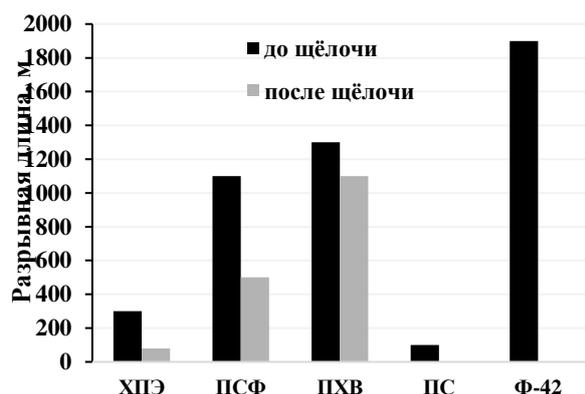


Рисунок 4— Сравнение показателей разрывной длины нетканых материалов разного химического состава до и после контакта с щелочью.

.В качестве критерия щелочестойкости использовали разницу в показателях разрывной длины до и после контакта материалов с электролитом (рис. 4).

Видно, что сепарационный материал из ПХВ устойчив к действию щелочи. Материалы на основе ПСФ и ХПЭ потеряли от 25 до 50 % от первоначальной разрывной длины. Нетканый материал на основе Ф-42 после контакта со щелочью почернел и частично разрушился. Аналогичные результаты наблюдали с образцами на основе ПС.

Исходя из падения прочности, очевидно, что использование ХПЭ не целесообразно.

Что касается полисульфона, то однозначного ответа на стадии предварительного эксперимента не было, поскольку полисульфоны представляют собой достаточно широкий круг разнообразных по строению цепи полимеров, обладают разной жесткостью, имеют разные *ММ* и *ММР*. Поэтому результаты, полученные при использовании полисульфона марки ПСК-1, были не валидны и требовали дополнительных исследований с применением других марок полимера.

Таким образом, проведенный в работе анализ образцов промышленных материалов ФПП показал, что прямая замена ПХВ на ХПЭ и ПСФ приводит к получению материалов с более низкими показателями физико-механических свойств.

По результатам проведенного анализа и их обсуждения с представителями производителя химических источников тока АО НИИХИТ была сформулирована задача по разработке новых сепарационных материалов типа фильтров Петрянова на основе полисульфона при условии выбора марок устойчивых к действию электролита и обеспечивающих высокие прочностные показатели.

3.2 Обоснование выбора марок полисульфона и растворителей для разработки рецептов растворов для ЭФВ

Для получения сепарационных материалов методом ЭФВ были выбраны следующие марки полисульфонов: Udel P-3500 LCD (пр-ва Китай), его российский аналог ПСФ-150, а также полифениленсульфон марки ПСБ-230. В качестве растворителей применяли ДХЭ и ЦГН.

Согласно теории процесса ЭФВ его практическая реализация, включая разработку состава формовочного раствора и подбор параметров процесса, зависит от характера взаимодействия в системе полимер-растворитель, особенно если стоит задача получения материалов с прогнозируемым диаметром волокон.

В работе для определения численных значений параметров растворимости в системе полимер-растворитель использовали программу «Компьютерный молекулярный дизайн». Согласно алгоритму расчета, заложенному в программу,

условный параметр «А», характеризующий полимер, сравнивался с параметром «В», характеризующим растворитель. Если параметр «А» < параметра «В», то полимер должен растворяться в растворителе, при «А» > «В» растворения не происходит.

Согласно расчетам (табл.1 (на примере ПСФ марки Udel P-3500 LCD)) ПСФ должен растворяться в ЦГН, но не растворяться в ДХЭ. При этом экспериментальные данные показали растворимость полимеров в обоих растворителях, причем в дихлорэтано полисульфоны растворялись быстрее.

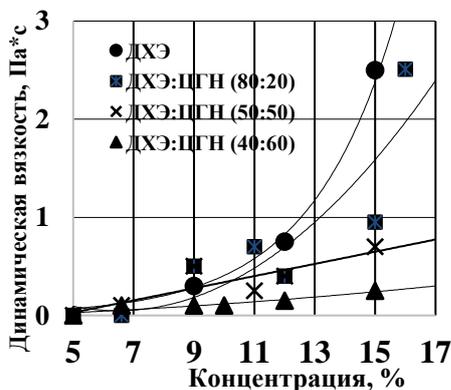
Таблица 1– Соотношения параметра растворимости полисульфона и растворителей, полученные расчетным методом

Растворитель	Udel P-3500		Udel P-3500	ПСФ-150	ПСБ-230
	A	B	Данные эксперимента		
Дихлорэтан	0,930	0,904	растворяется	растворяется	растворяется
	A>B не растворяется				
Циклогексанон	1,001	1,006	растворяется	растворяется	растворяется

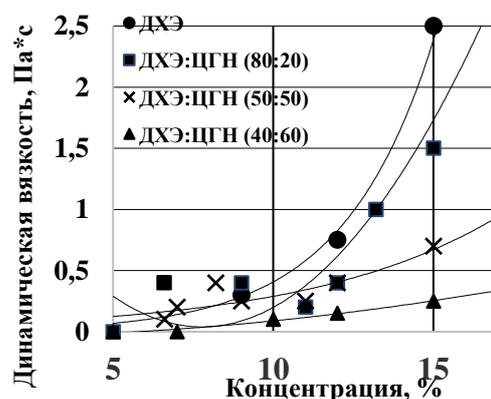
На способность полимера растворяться в различных растворителях существенное влияние оказывает величина молекулярной массы полимера. Молекулярную массу определяли по характеристической вязкости растворов полисульфонов в дихлорэтано и она составила для ПСФ Udel P-3500 - $69,5 \times 10^3$; ПСФ-150- $40,02 \times 10^3$, ПСБ - 230×10^3 . Соответственно M_w/M_n , согласно результатам гельпроникающей хроматографии, имело значение 2,8;2,7;3,0, а энергия активация вязкого течения находилась в прямой зависимости от молекулярной массы полимеров и уменьшалась в ряду Udel P-3500 (29,7 кДж/моль) > ПСФ-150 (25,3) > ПСБ -230 (20,9).

Одним из определяющих параметров полимерного раствора, от которого зависят как энергетические затраты на волокнообразование, так и диаметр формируемых волокон, является их вязкость.

На рис. 5 приведены зависимости вязкости растворов ПСФ от их концентрации в ДХЭ и ЦГН, а также смеси ДХЭ: ЦГН. Видно, что лучшим с точки зрения термодинамического сродства к полисульфону является дихлорэтан, для которого характерно наибольшее увеличение динамической вязкости с ростом концентрации полимера, а лучшим технологическим растворителем смесь ДХЭ: ЦГН в соотношении 50:50 и 20:80 об. %, так как при одинаковой концентрации всех исследуемых растворов, они обладают наименьшей вязкостью.



а



б

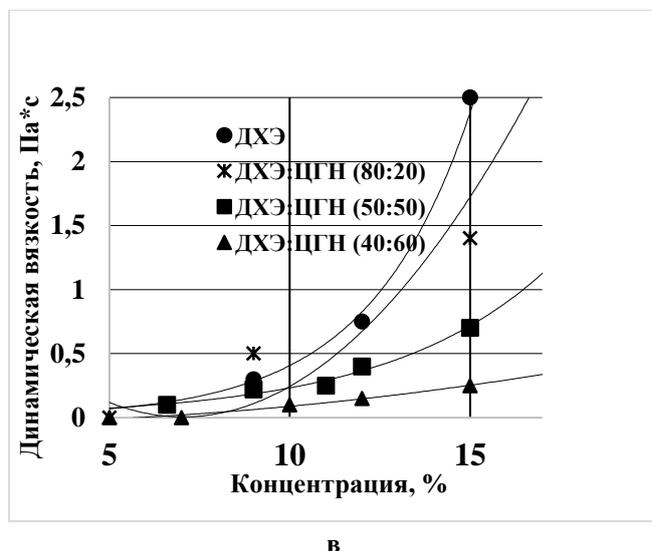


Рисунок 5 – Зависимость динамической вязкости растворов от концентрации полисульфонов марки: Udel P-3500(а); ПСФ-150(б) и ПСБ-230 (в) в разных растворителях

массой исследуемых полисульфонов и наличием в них низкомолекулярных фракций, что, несмотря на относительно высокое значение полидисперсности, приводит к ньютоновскому характеру течения их растворов.

Исходя из этого, диаметр формируемых волокон, в зависимости от вязкости прядильных растворов, будет аналогичен закономерностям, характерным для формирования ньютоновских жидкостей и будет в большей степени определяться технологическими параметрами процесса электроформования в возможном диапазоне их варьирования

3.3 Исследование процесса получения волокон из полисульфонов

Большинство промышленных образцов сепарационных материалов имеют многослойную структуру. При этом слои на основе волокон меньшего диаметра необходимы для обеспечения проницаемости и защиты аккумулятора от роста дендритов, слои из волокон большего диаметра играют роль каркаса и защищают фильтрующий слой от механических повреждений. Также необходим эффективный способ скрепления этих слоев, обеспечивающий зацепление волокон и создания устойчивой поры.

Исходя из вышесказанного, в работе была поставлена задача разработки многослойного композиционного материала из защитных внешних слоев на основе волокон со средним диаметром более 1 мкм и функционального внутреннего слоя из волокон со средним диаметром менее 1 мкм.

Для выявления взаимосвязи между составом формовочного раствора и параметрами процесса электроформования с позиций их влияния на производительность процесса и диаметр получаемых волокон, в лабораторных условиях ООО «Технологии электроформования» на электрокапиллярной установке были получены образцы нетканых материалов.

Исследование процесса волокнообразования из растворов ПСФ всех марок в ДХЭ показало, что при концентрации полимера 5% процесс волокнообразования носит не

При электроформовании волокон в начальный момент выхода раствора из формирующего капилляра, имеют место сдвиговые деформации. В этих условиях полимерный раствор может проявлять аномалию вязкости, которая, в свою очередь, может повлиять на диаметр волокон. Проведенные исследования растворов всех марок ПСФ от 10 до 20% концентрации в ДХЭ и ЦГН в диапазоне напряжений сдвига от 50 до 500 Па·с и градиентах скоростей от 50 до 400 сек⁻¹ показали, что они не проявляют аномалию вязкости. Такой эффект может быть связан с относительно невысокой молекулярной

стабильный характер и получение бездефектных равномерных волокон невозможно. Увеличение концентрации до 10-20% приводит к получению равномерных нетканых материалов (рис.6) со средним диаметром волокон порядка 1,4-1,6 мкм и полидисперсным распределением по диаметрам (рис.7). При этом даже существенное увеличение электропроводности раствора не позволяет получить волокна с диаметром менее 1 мкм.

Известно, что одним из возможных вариантов уменьшения диаметра волокон является применение более высококипящего растворителя, которым для полисульфонов является ЦГН. Предварительные экспериментальные исследования процесса волокнообразования показали, что стабильный процесс характерен для растворов в смеси растворителей ДХЭ–ЦГН, с содержанием последнего 50 об%. Соблюдение этого условия для растворов полимера с концентрацией 10-20 % и вязкостью 1,5-2,5 Па·с. (объемный расход 0,015 см/мин, электропроводность $4,0 \cdot 10^{-3}$ См/м, напряженность электростатического поля $1,3 \cdot 10^5$ В/м) позволило получить волокна с диаметром 0,6-0,8 мкм (рис. 8 на примере ПСФ Udel P-3500 LCD) при этом материал имел достаточно узкое распределение волокон по диаметру (рис. 9).

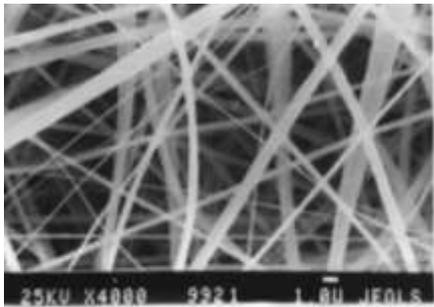


Рисунок 6– Микрофотография волокон, полученных из 12 % раствора ПСФ-150 в ДХЭ

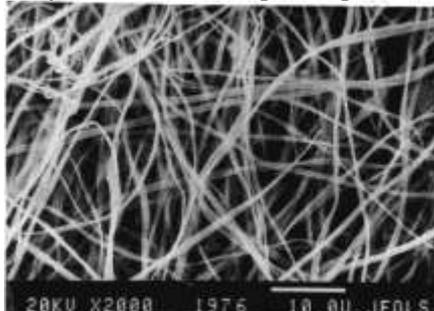


Рисунок 8– Микрофотография волокон, полученных из 10 % раствора ПСФ марки Udel P-3500 в ЦГН в смеси растворителей ДХЭ-ЦГН (50:50)

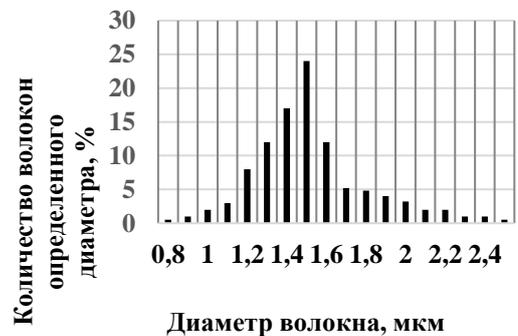


Рисунок 7 - Распределение волокон из ПСФ 150 по диаметрам

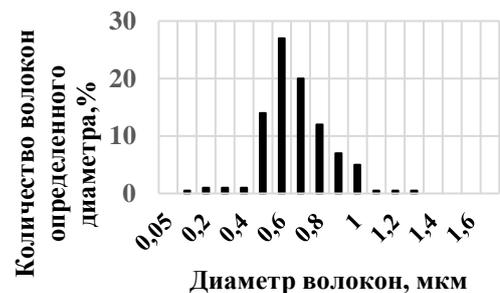


Рисунок 9 – Распределение волокон полисульфона марки ПСФ Udel P-3500 LCD по диаметрам

В табл. 2 приведены обобщенные данные по определению условий получения волокон с диаметром менее 1 мкм из растворов полисульфонов различных марок методом электрокапиллярного формования. Установлено, что с точки зрения обеспечения производительности процесса предпочтительно использование полисульфонов марок ПСФ-150 и ПСФ Udel P-3500, а не ПСБ-30.

Таблица 2– Условия получения волокон с диаметром менее 1 мкм из растворов полисульфонов различных марок

Рецептурно-технологические параметры процесса волокнообразования	Марка полисульфона		
	ПСФ Udel P-3500	ПСФ 150	ПСБ-230
Состав растворителя (ДХЭ: ЦГН)	50:50	50:50	50:50
Концентрация раствора, %	15	20	20
Вязкость раствора, Па·с	0,43	1	
Электропроводность раствора, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	$9,0 \times 10^{-4} - 6,5 \times 10^{-3}$	$1,3 - 5,5 \times 10^{-3}$	$1,2 - 5,0 \times 10^{-3}$
Ср. диаметр волокон, мкм	0,3-0,7±0,05	0,5-0,8±0,05	0,4-0,7±0,05

4.ПРОЕКТИРОВАНИЕ И ПОЛУЧЕНИЕ СЕПАРАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЩЕЛОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

4.1 Проектирование и получение сепарационных материалов для химических источников тока, исследование их структуры и свойств

Согласно полученным результатам в работе предложена концепция получения сепарационного материала типа ФП, представляющего собой единый трехслойный «пакет», состоящий из двух внешних слоев из волокон диаметром 1,4 – 1,6 мкм и внутреннего слоя из волокон диаметром менее 1 мкм. Для получения внешних слоев использовали раствор ПСФ Udel P-3500 в дихлорэтано, для внутренних в смеси ДХЭ: ЦГН (50:50). Для экспериментов использовали растворы полимера 10–15 % концентрации. Электропроводность растворов меняли в диапазоне $9,0 \times 10^{-4} - 6,5 \times 10^{-3}$ Ом⁻¹·м⁻¹. Расход выбирали максимально возможный до появления дефектов (от 3 до 10 мл/ч).

Известно, что сепарационные материалы типа ФП для щелочных аккумуляторов, разработанные в НИИФХИ им Л.Я. Карпова, изготавливались из растворов ПВХ электрокапиллярным методом. При этом каждый слой формировался отдельно, а потом скреплялся в единый пакет методом холодного прессования. Учитывая низкую производительность капиллярного метода формирования волокон, а также зная преимущества электроаэродинамического способа ЭФВ, в работе было принято решение об его апробации для получения внутреннего слоя нетканых сепараторов.

На рис. 10 приведены микрофотографии нетканых материалов, полученных электрокапиллярным способом со средним диаметром волокон 1,4 мкм и электроаэродинамическим способом с диаметром волокон 800 нм.

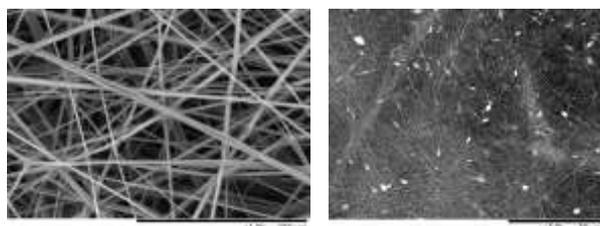


Рисунок 10 - Микрофотографии нетканых материалов на основе ПСФ -3500. а- растворитель ДХЭ (внешний слой); б- растворитель ДХЭ: ЦГН (50:50) (внутренний функциональный слой). Концентрация растворов 10 %

На рис. 11 приведена Блок-схема получения нетканых сепарационных материалов по предлагаемой технологии.

На первой стадии получали двухслойный материал, состоящий из нижнего микроволокнистого слоя и верхнего из волокон наноразмерного ряда. Полученные двухслойные полуфабрикаты перематывали в один рулон нановолокнистым слоем вовнутрь и подвергали термообработке при температуре 50°С для удаления остаточного

растворителя. Полученный трехслойный материал каландровали с использованием многофункционального каландра с системой гладких и рифленых валов (каландр марки Bulros FM650A) (рис. 12).



Рисунок 11– Блок–схема производства сепарационных материалов комбинированным методом с последующей постобработкой методом каландрования

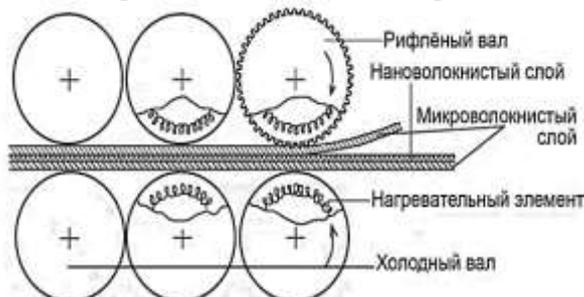


Рисунок 12– Схема каландрования трехслойного сепарационного материала

Замена холодного прессования на каландрование горячими валами была связана с высокой температурой стеклования полисульфонов (182°C–190 °C.) В результате такой постобработки материал дополнительно уплотнялся без существенного изменения пористости. Однако, в отличие от сепарационных материалов на основе ПВХ, где операция холодного прессования обеспечивает скрепление отдельных слоев в единый композиционный материал, метод каландрования не оказал такого влияния на полотна из полисульфона.

Это вызвало необходимость поиска иных способов дополнительного скрепления материала, среди которых в работе рассматривали два.

Согласно первому была проведена модификация формовочного раствора путем добавления к полисульфону полистирола в соотношении 70 к 30. Для реализации второго

варианта исходили из возможности использования остаточного растворителя (порядка 5%), который методом частичной отгонки оставляли в материале после процесса ЭФВ.

В качестве критериев результативности вариантов модификации использовали показатель изменения максимального диаметра поры и прочность связи между слоями до и после каландрирования (табл.3). Видно, что прочность связи между слоями и разрывная длина у материала из полисульфона, содержащего остаточный растворитель, после каландрования в 2,5 раза больше, чем у материалов из смеси волокон полисульфона и полистирола. Полученные результаты, вызвали необходимость более детального анализа процесса каландрования материалов, содержащих остаточный растворитель.

Таблица 3– Влияние способа модификации на показатели свойств сепарационных материалов

Показатели свойств	Применение смеси ПСФ-ПС	Обработка материала, содержащего остаточный растворитель
Макс. диаметр пор до каландрирования, мкм	17	30
Макс. диаметр пор после каландрирования, мкм	6	6
Прочность связи между слоями, Н/м	9	21
Разрывная длина, м	410	945

4.2 Постобработка нетканых сепарационных материалов методом каландрования

Для выбора типа каландровых валов и оптимальных режимов постобработки нетканых сепарационных материалов был проведен эксперимент по варьированию температурно–временных режимов и давления в зазоре как между гладкими, так и между рифлеными валами. Для каждого образца определяли аэродинамическое сопротивление до и после каландрирования, исходя из того, что оно не должно увеличиваться более чем в 2 раза, так как в противном случае это может говорить об изменении волокнистой структуры материала и ее переходе в плёночную (табл.4).

Таблица 4 Влияние режимов каландрования на аэродинамическое сопротивление нетканых материалов

Режимы каландрирования	Среднее аэродинамическое сопротивление, Па		Прирост сопротивления, %
	до каландрирования	после каландрирования	
T = 115°C, P = 0,3 МПа, V=5 об/мин	28	53	190
T = 100°C, P = 0,3МПа, V =6,5 об/мин	26	48	180
T = 130°C, P = 0,2 МПа, V =6,5 об/мин	28	33	115
T = 150°C, P = 0,2МПа, V =6,5 об/мин	25	35	140
T = 150°C, P = 0,3МПа, V =6,5 об/мин	24	38	160
T = 160°C, P = 0,2МПа, 5 об/мин	27	47	170

Вторым критерием, который напрямую связан с внутренним объемом порового пространства и пористостью, является щелочевпитываемость, результаты определения которой в зависимости от температуры каландрования и типа применяемых валов, приведены на рис.13. Давление между валами каландра в ходе эксперимента не менялось и составляло 0, 2 МПа при скорости каландрования 6,5 об/мин.

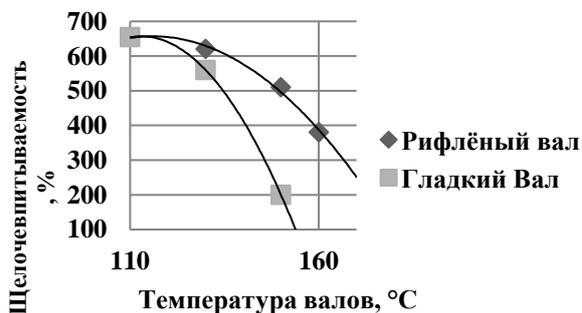


Рисунок 13 –Влияние типа каландра и температуры каландрования на щелочевпитываемость нетканых материалов на основе полисульфонов

Как следует из данных, приведенных в таблице, наличие в материале слоев с диаметром волокон 0,7 и 0,4 мкм снижает диаметр пор в среднем в 2 и 2,5 раза соответственно. Таким образом, по совокупности полученных результатов, с учетом не значительного повышения аэродинамического сопротивления и несущественного снижения щелочевпитываемости, наиболее оптимальными условиями каландрования является режим T = 130°C, P =0,3 МПа, V =6,5 об/мин.

При разработке сепарационного нетканого материала, одним из актуальных вопросов является получение оптимальных характеристик диаметра волокон (от 0,1 до

1,5 мкм), для беспрепятственного прохождения ионов электролита от анода к катоду по максимально длинному пути и обеспечения наибольшей емкости конденсатора. Для измерения диаметра пор и оценки их распределения по размерам использовали пузырьковый метод (табл.5).

Таблица 5– Характеристики пористости сепарационного материала

Диаметр волокон внешнего/внутреннего слоя, мкм	поверхностная плотность, г/м ²	Диаметр пор, мкм		
		min	ср	max
однослойный материал				
1,4/-	22/-	1,0	2,0	6,2
композиционный материал из двух внешних и внутреннего слоя				
1,4 /0,7	11/ 6	0,6	1,2	2,6
1,4 /0,4	11/1,4	0,3	1,08	2,3

Установлено, что уменьшение щелочевпитываемости начинает происходить при температуре постобработки 130 °С. При этом использование рифленого вала каландра, во всем диапазоне изменения температуры, в меньшей степени влияет на уменьшение впитывания щелочи, что говорит о более щадящем воздействии на пористость.

4.3 Гидрофилизация сепарационного материала и его испытание в электрохимической ячейке

Для гидрофилизации в работе были использованы нетканые сепарационные материалы, изготовленные в ООО «Технологии электроформования». В качестве модификаторов применяли ОП 7 и алкиларилсульфонат. Неионогенный ПАВ ОП 7 вводили в формовочный раствор или использовали для пропитки уже сформированного полотна. В случае использования ионогенного ПАВ применяли только метод пропитки.

Установлено, что для устойчивого процесса волокнообразования, достижения высоких показателей гидрофильности и низкого электрического сопротивления в порах сепаратора необходимы материалы, полученные из растворов полимера в ДХЭ с содержанием ПАВ ОП-7 не менее 40%. В случае пропитки готового материала раствором ОП-7 или алкиларилсульфонатом их концентрация в воде составляла 5 г/л.

Для определения химической стойкости сепарационных материалов к электрохимической деструкции была использована ускоренная методика, согласно которой, сепаратор помещался на 14 суток в электрохимическую ячейку, где под воздействием кислорода, выделяющегося на гладком никелевом электроде, он подвергался воздействию 29% раствором *КОН* при $T = 80 \pm 5^{\circ}\text{C}$. Химическую стойкость сепараторов оценивали визуально, по изменению его физико-механических характеристик и содержанию в электролите хлор-иона и карбонатов.

При вскрытии ячейки с сепаратором, полученным из раствора, модифицированного ОП-7, было установлено, что практически все слои разрушены, а в электролите обнаружено 32-36 г/л хлор-иона и 50-55 г/л карбонатов калия. В случае пропитки материала раствором ОП-7 имело место разрушение только одного слоя со стороны анода, при этом прочность уменьшилась в 10 раз, а содержание хлор-иона и карбоната калия составили 27 и 50 г/л соответственно. Наиболее эффективным способом гидрофилизации оказалась обработка нетканых сепараторов ионогенным ПАВ, который за счет стерического эффекта равномерно распределялся по поверхности волокон, затруднял подход к ним химически агрессивных групп и кислорода. Разрушения

сепаратора при этом не наблюдалось, а количество хлор-иона и карбонатов калия было минимальным.

В табл. 6 приведены основные функциональные характеристики разработанного сепарационного материала, модифицированного алкиларилсульфонатом после испытания в электрохимической ячейке. Помимо замера электросопротивления в порах, определяли изменение толщины материала, его щелочевпитываемость, диаметр пор, поверхностную плотность. Полученные результаты сравнивали со значениями на сепарационный материал ФПП-10 С на основе перхлорвинила.

Таблица 6 Характеристики разработанного сепарационного материала* после испытаний в электрохимической ячейке

Материал	$\rho_{\text{пов}}$, г/м ²	h, мкм	Щелочевпитываемость, %	Электросопротивление	$d_{\text{пор}}$, мкм
ФПП-10С	22-24	40-60	Не менее 130	Не более 0,055	Не более 6
Гидрофилизация без постобработки на каландре	24-27	80-137	587-654	0,014-0,025	1,9-2,2
Гидрофилизация с постобработкой на каландре	24-27	44-57	144-293	0,032-0,036	1,1-1,6

* Объект сравнения - ФПП-10С (материал на основе перхлорвинила, данные ТУ)

Согласно данным, приведенным в таблице, разработанный сепарационный материал по своим основным характеристикам не уступает материалу. ФПП-10С.

Заключение

1. Предложены научно-обоснованные подходы и технические решения к проектированию нетканых материалов на основе полисульфонов для сепараторов щелочных аккумуляторов, включающие разработку прядильных растворов, обоснование технологических параметров процессов электрокапиллярного и электроаэродинамического формования материалов из микро– и нановолокон, а также их постобработку методом каландрования.

2. Проведен сравнительный анализ структуры и показателей прочностных свойств нетканых материалов на основе перхлорвинила (ПХВ), хлорированного полиэтилена (ХПЭ) и полисульфона марки ПСК-1 (ПСФ). Установлено, что замена ПХВ на ХПЭ и полисульфон марки ПСК-1 приводит к получению материалов с низкими физико-механическими характеристиками и неудовлетворительной щелочестойкостью.

3. На основе теоретической оценки и экспериментального определения устойчивости к действию щелочи и высоких температур, а также с учетом отсутствия в составе полимеров активных групп, способных участвовать в реакции заряда-разряда аккумулятора, получены и исследованы нетканые материалы на основе сополимера винилиденфторида и тетрафторэтилена, полистирола и полисульфона марки Udel P-3500. Установлено, что образцы из полистирола и фторопласта обладают низкой щелочестойкостью и после контакта с электролитом теряют более 80% прочности. Наиболее высокой устойчивостью к электролиту обладает полисульфон, прочностные характеристики которого уменьшаются не более чем на 20%.

4. Исходя из требований, предъявляемых к сепарационным материалам, с учетом экспериментальных данных в работе сформулирована концепция структурного строения нетканого сепаратора, включающего в себя внешние защитные слои из волокон микроразмерного ряда и внутренний слой из волокон диаметром менее 1 мкм.

5. На основе исследования реологических свойств растворов полисульфонов различных марок установлено, что независимо от химического состава, лучшим с точки

зрения термодинамического сродства растворителем для них является дихлорэтан, а лучшим технологическим смеси ДХЭ: ЦГН в соотношении 50:50 и 40:60 об. %.

6. Установлено, что растворы полисульфонов концентрацией от 10 до 20 об. % в широком диапазоне скоростей (от 50 до 400 сек⁻¹) и напряжений сдвига (50 до 500 Па × с) не проявляют эффекта аномалии вязкости. Исходя из этого, диаметр формируемых волокон в большей степени определяется технологическими параметрами процесса электроформования.

7. Показано, что в случае использования в качестве растворителя ДХЭ, варьирование концентрации раствора, повышение его электропроводности, изменение параметров электроформования не позволяют получить волокна с диаметром менее 1 мкм. Установлено, что добавление циклогексанона приводит к снижению оптического диаметра волокон и увеличению скорости волокнообразования.

8. Установлены рецептурно-технологические параметры получения волокон диаметром 0,5–0,8 мкм для полисульфонов различных марок. Для ПСФ-150: растворитель – смесь ДХЭ с ЦГН (50:50), концентрация раствора 20%, вязкость 1,0 Па × с, электропроводность $1,3–5,5 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Для полисульфона Udel P-3500 LCD: растворитель – смесь ДХЭ с ЦГН (50:50), концентрация раствора 10–15 %, вязкость 0,43 Па × с, электропроводность $9,0 \times 10^{-4} – 6,5 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Для полисульфона марки ПСБ– 230: растворитель – смесь ДХЭ с ЦГН (70:30), концентрация раствора 20%, вязкостью 0,8 Па × с, электропроводностью $1,2–5,0 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$). Показано, что с точки зрения обеспечения производительности процесса и уменьшения диаметра волокон предпочтительно использование полисульфонов ПСФ-150 и ПСФ Udel P-3500.

9. С использованием ПСФ марки Udel P-3500 LCD реализована концепция получения трехслойного сепарационного материала, состоящего из внешних слоев на основе микроволокон со средним диаметром 1,4 мкм и поверхностной плотностью 11 г/м², полученных из 15% раствора ПСФ в ДХЭ и внутреннего слоя из волокон со средним диаметром 0,4 мкм и поверхностной плотностью 6 г/м², полученного из 10% раствора ПСФ в смеси ЦГН и ДХЭ в соотношении 50:50 об. %.

10. Показана целесообразность применения для формирования внутреннего слоя сепарационных материалов высокопроизводительного электроаэродинамического метода, с последующим скреплением внешних и внутреннего слоев методом каландрования.

11. Предложено новое техническое решение, направленное на усиление эффекта скрепления слоев материала методом каландрования, в основе которого «подрастворение» волокон в точках контакта, образование дополнительных связей и повышение межслойной адгезии за счет содержания в полуфабрикate остаточного растворителя (порядка 5%).

12. Доказана эффективность замены гладких валов каландра на рифлёные. С учетом изменения аэродинамического сопротивления предложены режимы каландрования, необходимые для достижения требуемых структурных параметров и щелочевпитываемости сепарационного материала: $T = 150^\circ\text{C}$; $P = 0,3 \text{ МПа}$; скоростью вращения валов $V = 6,5 \text{ об/мин}$.

13. Выпущена опытная партия нетканых сепарационных материалов, проведена их гидрофилизация и испытания в электрохимической ячейке. Получены образцы со следующими характеристиками: средний диаметр пор – 1,1–1,6 мкм, впитываемость электролита 144–293%, электросопротивление 0,032–0,036 Ом × см²

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, входящих в «Перечень...» ВАК при Минобрнауки России:

1. Бокова Е.С., **Романова Ю.С.**, Коваленко Г.М., Смутьская М.А., Филатов И.Ю. Сравнительный анализ структуры и свойств нетканых сепарационных материалов для химических источников тока. Материаловедение. 2021. № 10. С. 12-17.

2. Bokova, E.S., **Romanova Y.S.**, Kovalenko G.M., Smul'skaya M.A., Filatov I.Y. Comparative Analysis of Structure and Properties of Nonwoven Separation Materials for Chemical Current Sources // Inorganic Materials: Applied Research. 2022. №13 (4). pp. 940-944.

3. Smul'skaya M.A., **Romanova Y.S.**, Bokova E.S., Kovalenko G.M., Evsyukova N.V. . Electrospinning of Nonwoven Materials for Alkaline Batteries // Fibre Chemistry. 2022. №53 (6). pp. 428-430.

4. **Romanova Y.S.**, Bokova E.S. , Salivan A.A., Evsyukova N.V. , Smul'skaya M.A., Filatov I.Y. Comparative Analysis of Alkaline Resistance of Separation Nonwovens of Various Chemical Composition // Fibre Chemistry. 2022. №53 (5). pp. 310-312.

5. **Романова Ю.С.**, Бокова Е.С., Коваленко Г.М., Смутьская М.А. Дизайн и технологии Разработка и производство сепарационных материалов для щелочных аккумуляторов методом электроформования 2023, №98 (140). С. 33-40

Статьи в прочих изданиях

1. **Романова Ю.С.**, Саливан А.А., Бокова Е.С., Смутьская М.А., Филатов И.Ю. Технологические решения получения сепарационных нетканых материалов для щелочных аккумуляторов // Сборник материалов Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием «Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2021)», с. 245-248.

2. Бокова Е.С., **Романова Ю.С.**, Смутьская М.А., Филатов И.Ю. Разработка и получение нетканых сепарационных материалов для щелочных аккумуляторов. Сборник научных трудов Международного научно-технического симпозиума «Повышение энергоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности», посвященного 110-летию А.Н. Плановского (ISTS «EESTE-2021»): с.183-188 DOI: 10.37816/eeste-2021-2-183-18811. Модификация нетканых сепарационных материалов для щелочных аккумуляторов

3. **Романова Ю. С.**, Бокова Е.С., Смутьская М.А., Филатов И.Ю., Капустин И.А. Исследование свойств модифицированных нетканых сепарационных материалов для щелочных аккумуляторов. Материалы III Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов "Актуальные проблемы науки о полимерах", Казань, 2023, с.128

4. **Романова Ю.С.**, Бокова Е.С., Евсюкова Н.В., Филатов И.Ю., Смутьская М.А. Модификация нетканых сепарационных материалов для щелочных аккумуляторов. Сборник статей XIV Международного научного форума «Перспективные задачи инженерной науки» (Россия, Москва, 17 мая 2023 года). Международная инженерная академия. М:ООО «Инженерный центр «Импульс», РГУ им. А.Н. Косыгина, 2023. – С.277-285. ISBN: 978-5-00181-405-4, С. 277-284

5. **Романова Ю.С.**, Бокова Е.С., Смутьская М.А., Филатов И. Ю., Полисульфоны для производства сепараторов щелочных аккумуляторов. Сборник статей Девятой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2024» ,Москва с 1-3 июля 2024 г. С.538