ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. А.Н. КОСЫГИНА (ТЕХНОЛОГИИ. ДИЗАЙН. ИСКУССТВО)»

На правах рукописи

Thoch

Романова Юлия Сергеевна

РАЗРАБОТКА СЕПАРАЦИОННОГО НЕТКАНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЩЕЛОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

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

> Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

> > Научный руководитель: доктор технических наук, профессор Елена Сергеевна Бокова

Москва -2024

оглавление

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. НЕТКАНЫЕ СЕПАРАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ	9
ПРОИЗВОДСТВА ЩЕЛОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	
1.1 Краткая характеристика, устройство и принципы работы химических	9
источников тока	
1.2 Виды сепарационных материалов и их роль в химических источниках	14
тока	
1.3 Применение метода электроформования волокон из растворов	18
полимеров для получения сепарационных материалов химических	
источников тока	
1.4. Требования к нетканым сепарационным материалам для щелочных	23
аккумуляторов	
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	48
2.1. Объекты исследования	48
2.2 Методы исследования	51
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА СЕПАРАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ	63
ЩЕЛОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНОВ	
3.1 Сравнительный анализ структуры и показателей свойств серийно	63
выпускаемых нетканых материалов для сепараторов щелочных	
аккумуляторов	
3.2 Обоснование выбора марок полисульфона и растворителей для	72
разработки рецептов растворов для ЭФВ	01
3.3 Исследование процесса получения волокон из полисульфонов	81
4. ПРОЕКТИРОВАНИЕ И ПОЛУЧЕНИЕ СЕПАРАЦИОННЫХ	87
МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЩЕЛОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	
4.1 Проектирование и получение сепарационных материалов для	87
химических источников тока, исследование их структуры и свойств	
4.2 Постобработка нетканых сепарационных материалов методом	99
каландрования	
4.3 Гидрофилизация сепарационного материала и его испытание в	105
электрохимической ячейке.	110
	112
	115
приложения	127

введение

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 дендридов, 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 дихлорэтане с последующей их гидрофилизацией методом пропитки. Несмотря безальтернативность ассортимента, ЭТИ материалы на 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 дендритов. Срок эксплуатации аккумуляторов с такими и как следствие сепараторами составлял 4-6 лет.

Отсутствие в настоящее время в РФ полномасштабного синтеза ПХВ, а недостатки сепараторов основе, также указанные на его 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. ΧΠЭ 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 с 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 технологий 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 проектированию получению нетканых материалов И на основе к 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;

постобработки разработан альтернативный способ нетканого полуфабриката методом каландрования с применением рифлёных валов и обоснован скрепления механизм слоев композиционного материала, содержащих остаточный растворитель (3-5% мас), в основе которого волокон с образованием в «подрастворение» 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 увеличение 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 пяти научных конференциях, включая на Всероссийскую научную конференцию молодых исследователей с международным участием «Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2021 (г. Москва), Международный научнотехнический 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.

ГЛАВА 1. НЕТКАНЫЕ СЕПАРАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЩЕЛОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

1.1 Краткая характеристика, устройство и принципы работы химических источников тока

Химические источники тока (ХИТ) – это устройства, генерирующие электрическую энергию за счёт окислительно–восстановительной реакции, протекающей в среде электролита при взаимодействии двух электродов – отрицательно заряженного анода, содержащего восстановитель, и положительно заряженного катода, содержащего окислитель [1–9].

В основе работы ХИТ в условиях замкнутой внешней цепи лежат пространственно–разделённые процессы окисления восстановителя на отрицательном аноде и образование свободных электронов, переходящих по внешней цепи к положительному катоду [1–3].

К наиболее распространенным химическим источникам тока относятся аккумуляторы, которые различают по материалам для изготовления анода (кадмий, цинк, свинец и др. металлы), катода (гидроксид никеля, оксид марганца, оксид свинца), а также по виду применяемого электролита. Аккумуляторы, работающие в щелочной среде, называют щелочными, в кислотной – кислотными. (рис.1.1) [1–5,10,11].

Не смотря на различия в материалах для изготовления анодов, катодов и кислота), электролитов (щелочь или принцип устройства всех ВИДОВ аккумуляторов практически одинаков (рис. 1.2) [12]. Они состоят из корпуса (полипропилен (PP), тройной сополимер акрило-бутадиен-стирол (ABS) или стирол-акрил-нитрил (SAN)), крышки с клеймами и заливной горловиной для заправки электролитом, анодов и катодов, представляющих собой плоские решётки, разделенные пористыми сепарационными прокладками, изготовленными из различных материалов, не взаимодействующих с кислотой (кислотные аккумуляторы) или щелочью (щелочные), и препятствующие замыканию электродов, погруженных в электролит (как правило, 35% водный раствор серной кислоты для кислотных аккумуляторов или раствор едкого калия (КОН) или едкого натрия (NaOH) 20% концентрации для щелочных). В целом, аккумулятор состоит из множества небольших секций, соединённых между собой в единый пакет, на концах которого закреплены клеммы «+» и «-».



Рисунок 1.1 – Классификация электропитающих устройств и химических источников тока [11]



Рисунок 1.2 – Устройство аккумулятора [12]

Принцип работы свинцово-кислотных и щелочных никель-кадмиевых (наиболее распространённые среди ХИТ) аккумуляторов основан на

электрохимических реакциях, в первом случае свинца и диоксида свинца в водном растворе серной кислоты, во втором – оксид-гидроксида никеля *NiOOH* и смеси железа и кадмия в растворе щелочи [1,3, 13].

В случае кислотных аккумуляторов при подключении к электродам внешней нагрузки начинается обратимая электрохимическая реакция взаимодействия, при которой во время разряда на катоде происходит восстановление диоксида свинца, а на аноде окисление свинца:

$$PbO_{2} + Pb + 2 H_{2}SO_{4} = 2 PbSO_{4} + 2 H_{2}O$$

$$PbSO_{4} + 2 H_{2}O = PbO_{2} + Pb + 2 H_{2}SO_{4}$$
(1.1)
(1.2)

В процессе разряда концентрация кислотного электролита уменьшается, а при заряде наоборот увеличивается. Конечный продукт разряда обоих электродов это неэлектропроводный сульфат свинца, что при разряде на большую величину емкости может привести к отслоению кристаллов сульфата и необратимому снижению емкости аккумулятора.

В случае щелочных аккумуляторов разряд сопровождается протеканием реакции с образование гидрата закиси никеля (*Ni*(*OH*)₂):

$$NiOOH + Cd + 2 H_2O = 2 Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$$
 (1.3)

$$2 Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2 = NiOOH + Cd + 2 H_2O$$
(1.4)

Одновременно подобный процесс происходит на отрицательном электроде с образованием гидратов окисей кадмия (рис.1.3) [1–3, 14–16].

При заряде щелочного аккумулятора происходит обратный химический процесс. Положительные электроды при воздействии тока окисляются, превращая гидрат закиси никеля в гидроокись никеля. Отрицательный электрод при этом восстанавливается, и в его массе образуется кадмий. Важно, что вещества, образующиеся в результате электрохимических реакций, практически не растворяются в электролите и не вступают в реакцию взаимодействия друг с другом, вследствие чего электролит не расходуется и его плотность не изменяется [6].



Рисунок 1.3-Принцип работы щелочного аккумулятора [15]

Никелевый электрод представляет собой стальную сетку с нанесённым слоем пасты гидроксида никеля, смешанного с проводящим материалом, а кадмиевый электрод — стальную сетку с заключенным в неё губчатым кадмием. Щелочной электролит находится в желеобразном состоянии и имеет температуру замерзания порядка -27°C. Индивидуальные ячейки собирают в батареи, удельная энергия которых составляет 20–35 Вт·ч/кг [8].

Говоря о преимуществах и недостатках кислотных и щелочных следующее. Кислотные аккумуляторы аккумуляторов, следует отметить является более дешевыми; имеют низкий саморазряд (3-20% в месяц); эксплуатируются без добавления электролита; обладают высокой токоотдачей (не менее 16А). При этом свинцово-кислотные аккумуляторы не могут храниться В разряженном состоянии, обладают повышенной чувствительностью перепадам температур, К что сказывается на продолжительности их работы, а также допускают лишь ограниченное количество полных циклов разряда [8,9,17].

К преимуществам щелочных аккумулятор следует отнести: высокую электрическую проводимость, позволяющую увеличивать ток в цепи разрядки/зарядки без риска разрушения активной массы; высокую ресурсность (до 3 тыс. циклов разряд/заряд), превосходящую в 2 раза срок службы свинцово-кислотных аккумуляторов 1,5 тыс. циклов). Эксплуатация щелочных аккумуляторов, в отличие от кислотных, допускает их кратковременные короткие замыкания. Так как, выше отмечалось, что в процессах заряда/разряда щелочных аккумуляторов электролит не расходуется и его концентрация не изменяется, то это обеспечивает высокую морозостойкость щелочных аккумуляторов

К недостаткам щелочных ХИТ относится, так называемый «эффект памяти»— снижение емкости при подключении к зарядному устройству частично разряженного аккумулятора. При этом этот эффект имеет и положительную составляющую. После восстановления гидроксид никеля приобретает повышенную активность, что вызывает интенсификацию процесса саморазряда [18].

Такой недостаток никель-щелочных аккумуляторов как высокая стоимость, окупается их большим сроком эксплуатации.

Вышеперечисленные преимущества щелочных никель-кадмиевых аккумуляторов определяет область их применения в качестве тяговых устройств электрокар, трамваев, электробусов, речных и морских судах, в качестве бортовых аккумуляторных батарей самолётов и вертолётов, а также как источники питания для изделий бытового назначения (электродрели, шуруповерты, электропилы и др.) [19,20].

Благодаря возможности эксплуатации при резко отрицательных температурах, вплоть до – 40 С, возможности длительного хранения в законсервированном состоянии, отсутствию склонности к возгоранию при разгерметизации в отличии от литиевых батарей, малой массе, по сравнению со свинцовыми аккумуляторами, меньшему внутреннему сопротивлению, никель–кадмиевые аккумуляторы находят широкое применение в военной технике и портативной радиосвязи [13].

Для последней области использования особенно актуальны таблетированные мини никель-кадмиевые аккумуляторы, в которых две спрессованные тонкие таблетки из активной массы вложены в пакет из

сорбционного материала и заключены в никелированный стальной корпус размером с монету. Такие аккумуляторы рассчитаны на небольшие зарядные токи, так как внутри корпуса должна успевать происходить рекомбинация выделяющихся газов. Напряжение такого аккумулятора ниже, чем у негерметичного, и мало изменяется в процессе разряда вследствие избытка активной массы катода, создаваемого с целью ускорения рекомбинации кислорода [21].

1.2 Виды сепарационных материалов и их роль в химических источниках тока

Важной составляющей любого аккумулятора, от которого во многом зависит эффективность генерирования электрического тока, является сепаратор – материал, расположенный между анодом и катодом (Рис. 1.4) [2,22].



Рисунок 1.4 – Устройство аккумулятора с жидким электролитом с указанием места расположения сепараторов [23].

Основной функциональной задачей сепарационного материала XИТ является разделение положительных и отрицательных электродов для предотвращения возможности короткого электрического замыкания, но с одновременной быстрой передачей носителей заряда (ионов), необходимых для замыкания цепи при прохождении тока в электрохимической ячейке [1,2,8,9].

Несмотря на то, что сепараторы могут быть изготовлены из разных материалов, эффективность их работы определяется одними и теми же параметрами, к которым относится высокая ионная проводимость;

сопротивление электронному переносу; минимальная толщина; максимальная пористость; устойчивость к действию электролита; механическая прочность; и сопротивление прорастанию дендритов металлов [24]. Перечисленные требования, безусловно, закладывались в материалы и технологии для их получения, которые в исторической ретроспективе производились и применялись в качестве сепараторов, а также являются основополагающими для разработки новых подходов к созданию более эффективных сепарационных материалов для ХИТ.

Рассматривая вопрос создания сепараторов в исторической хронологии, известно, что изначально это были конструкции в виде емкостей, заполненных агломератами из целлюлозы и целлофана, затем эбонитовые и полистирольные стержни, полиэтиленовые шнуры, сетки и т.д., вощеная бумага и т.д. [21, 25].

Если до 60-х годов прошлого века в качестве сепарационных материалов использовали преимущественно натуральные ткани, специальную щелочную бумагу, волокна или пористые резиновые листы на основе натурального каучука, то с середины 60–70-х годов основным сырьем для их получения становятся искусственные и синтетические полимеры [4].

Характеризуя методы производства сепарационных материалов, можно выделить следующие: получение сепараторов из термо- и хемостойких полимерных материалов с применением различных порообразователей, которые разлагаются при повышенной температуре с выделением газа или полимерной вымываются ИЗ матрицы; получение сепараторов бумагоделательным способом или по технологии производства нетканых материалов из расплавов расплава полимеров; производство сепараторов из неорганических материалов, таких как цемент, алюмосиликаты, окиси циркония, асбест, стеклянные волокна с использованием или без использования связующего[26–31]; нанесение порошкообразных частиц и закрепление их при термообработке или путем приклеивания на листы требуемой формы [25-32]; производство сепарационных материалов методом электроформования волокон [26,33–37].

Одним из первых сепараторов, который выпускался в СССР в

промышленном масштабе, был сепаратор под торговым названием «Поровинил», который получали из смеси крахмала и полихлорвиниловой смолы (ПХВ), растворенной в циклогексаноне. Выпускной формой такого сепаратора была лента, которую после отмывки от растворителя погружали в воду для набухания крахмала. Полученный полуфабрикат обрабатывали раствором щелочи и серной кислоты, вызывая гидролиз крахмала, промывали водой, модифицировали ПАВ и сушили [21].

В конце 70-х гг. и в начале 80-х гг. в качестве сепараторов стали применять материалы под торговыми названиями «Пластипор», «Винипор», «Мипласт», «Порвиг», представляющие собой гладкие или волнистые пористые листы, а также пленки на основе гидратцеллюлозы и полиэтилена, специально обработанного коронным разрядом. Натуральные ткани были заменены на ткани из полиамида или нетканые материалы [21]

Так, в патенте [38] описан отечественный микропористый фильтрующий сепарационный материал на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, ДОФ и технического углерода, полученный на валковом оборудовании, с последующим удалением диоктилфталата методом селективной экстракции. Полученный пористый материал обладал высокой объемной пористостью, требуемой прочностью, низким электрическим сопротивлением

В патенте [39] описаны пленочные сепараторы сложного состава на основе двойных сополимеров, таких как акрилонитрил с бутадиен-стиролом, имеющие пористость от 30 до 95%.

В работе [40] приведены данные о сепараторе на основе политетрафторэтилена и аэросила, полученного на вальцах в виде эластичных и прочных листов с пористостью 70 – 80% и средним размером пор 0,2–3 мкм.

В работе [41] речь идет об экструзионной биоксиально- ориентированной пленке из изотактического полипропилена, использование которой в качестве сепаратора обеспечивает электрическое сопротивление 75 Ом×см при толщине 0,075 мм. Средний размер пор такого материала составляет от 0,03 до 0,25 мкм, общая пористость от 40 до 65%.

В последнее время, в связи с новой тенденцией, связанной с

производством гибридных автомобилей, наблюдается повышенный интерес к применению для производства сепараторов полиэтилена.

Так, компания «Exxon Mobil Chemical» представила новый сепарационный материал конвертного типа для литий–ионных батарей (LIB), представляющий собой перфорированную пленку из полиэтилена [42].

Примером таких конверт-сепараторов на основе полиэтилена является OAO продукция Российских производителей, таких как «Тюменский аккумуляторный завод», ООО «Курский завод «Аккумулятор», которые производство аккумуляторную батарею для грузового внедрили В автотранспорта. Такой конвертный полиэтиленовый сепаратор предотвращает возможность короткого замыкания, приводит к сокращению саморазряда и малому расходу воды во время эксплуатации ХИТ [43].

Отдельно следует отметить сепараторы AGM (Absorbent Glass Mat) состоящие из стеклянных волокон и выполняющие двойную функцию: сепаратора, разделяющего анод и катод и одновременно резервуара для электролита. Такие функции определяются структурными особенностями данного сепарационного материала, пористость которого составляет ≥ 90% при максимальном диаметре пор ≤18 мкм, а также низким электрическим сопротивлением, высокой устойчивостью к окислению, стабильностью химических свойств. При этом и эти сепарационные материалы не лишены недостатков, в частности, они низко чувствительны к движению кислорода и рекомбинационным процессам, имеют низкое сопротивление прокалыванию, что плохо влияет на их применение при повышенной вибрации.

Для нивелирования вышеперечисленных недостатков применяют пакетные решения по комбинированию слоев из стекловолокна (наружные) и пористой пленки на основе сверх высокомолекулярного полиэтилена (внутреннего).

Сепараторы AGM используют в источниках бесперебойного питания (UPS) переменного и постоянного тока; средствах связи и вещания и т.д. При этом доля таких аккумуляторов в масштабах мирового производства очень мала (порядка 10%), что связано с их высокой стоимостью. Батареи с

сепараторами AGM только в последнее время стали использоваться в качестве комплектующих такими автопроизводителями как Mercedes S класса, BMW 7-й серии и некоторых других [44].

В России аккумуляторы с сепараторами AGM выпускает в тестовом режиме компания «Тубор» под торговой маркой «ТИТАН GEL» [45].

1.3 Применение метода электроформования волокон из растворов полимеров для получения сепарационных материалов химических источников тока

Отдельную категорию сепарационных материалов составляют текстильные материалы, к которым относятся тканевые материалы, полученные согласно технологиям, применяемым В текстильном И трикотажном производствах. Такие сепарационные материалы можно отнести к крупнопористым и малоэффективным для применения в производстве химических источников тока [46,47].

К мелкопористым текстильным материалам относятся нетканые сепарационные материалы, состоящие из волокон, формирование которых происходит расплавов полимеров фильерным способом. Однако ИЗ особенности данной технологии, связанные с продавливанием сильновязких расплавов через узкие отверстия фильер, вызывают необходимость применения высоких давлений, которые согласно закону Пуазейля растут обратно пропорционально четвертой степени диаметра отверстия фильер, и, в конечном счете, ограничивают возможность получения волокон с диаметром меньше 3 мкм [48,49].

Значительно уменьшить диаметр волокон до 0,01 мкм и ниже и сохранить при этом высокую пористость нетканого материала позволяет метод электроформования волокон (ЭФВ) из растворов полимеров [50].

На рис. 1.5 приведена схема узла электрокапиллярной установки, создающей электростатическое поле, в которое через капилляр диаметром 0,1–0,4 мм подается раствор полимера, из которого происходит интенсивное испарение растворителя с одновременным растяжением и оседанием сухого

волокна на противоположно заряженный электрод [51].



Рисунок 1.5 – Схема электрокапиллярной установки для получения волокон методом электроформования из растворов [51].

Есть несколько факторов, накладывающих ограничение на применение метода ЭФВ. Для устойчивого процесса электроформования необходимо, чтобы электропроводность прядильного раствора была не ниже 10⁻³ См/м). Увеличение электропроводности возможно добавлением в раствор моногенных веществ [50].

Величина коэффициента поверхностного натяжения раствора, должна быть < 0,05 Н/м, при этом, чем ниже коэффициент поверхностного натяжения прядильного раствора, тем устойчивее жидкая струя, и тем легче избежать возникновения подавляющего процесс газового разряда с дозирующего сопла.

Одной из важных характеристик полимерного раствора для ЭФВ является его динамическая вязкость, которая В начальный момент электроформования является фактором, увеличивающим потери энергии на преодоление внутреннего трения в жидкой струе, но затем именно вязкость, во определяет диаметр формируемого волокна. Высокая многом, вязкость (высокая концентрация полимера) увеличивает производительность процесса и нивелирует капиллярные эффекты, приводящие к дефектам в материале [52]. Высокая вязкость способствует повышению прочностных характеристик нетканых материалов. Вместе с тем уменьшение вязкости дает возможность получения более тонких волокон.

В целом, для полимерных растворов, применяемых в процессе электроформования, характерен диапазон ММ от нескольких десятков до нескольких сотен, массовая концентрация до 20% и диапазон вязкостей от 0,5 до 10 Пз [53].

Варьируя состав прядильного раствора, управляя технологическими параметрами процесса, а также применяя различное технологическое оборудование методом ЭФВ можно получать равномерные бездефектные микропористые нетканые материалы из волокон различных диаметров в любых сочетаниях, что невозможно сделать другими методами волокнообразования [50].

В работах [54,55] было показано, что зависимость размера пор нетканых материалов, полученных методом ЭФВ, от диаметра волокон и плотности их упаковки, которую можно варьировать методом прессования, подчиняется уравнению:

$$d_{nop} = D_{607} \times (\sqrt{\Pi/2B} - 1)$$
 (1.5),

где d_{nop} — диаметр пор нетканого материалов, мкм; $D_{60л}$ - диаметр волокон, мкм; B – плотность упаковки волокон в слое, зависящая от удельного давления прессования, температуры и времени.

Из приведенной формулы видно, что уменьшение размера пор в материалах возможно в результате уменьшения диаметра волокон или увеличения плотности их упаковки в элементарном слое.

В работе Садовского Б.Ф. [55] было показано, что увеличение плотности упаковки волокон на 30-40%, вследствие увеличения удельного давления прессования, позволяет уменьшить размер пор нетканого материала максимум в три раза. Дальнейшее увеличение давления прессования не приводит к изменению данного показателя. Исходя из этого, наиболее эффективным способом уменьшения размера пор нетканого материала, полученного методом ЭФВ, является уменьшение диаметра формуемых волокон.

Все вышесказанное, в совокупности с характеристиками щелочных аккумуляторов, в которых содержание электролита не меняется, и он, практически, не переносится к электродам, объясняет интерес к нетканым производства сепараторов, материалам для полученным методом электроформования из ультратонких волокон, которые могут увеличить объемную электрическую удельную емкость И снизить внутреннее сопротивление электролита в порах [55].

Проблемы уменьшения толщины сепарационных материалов с одновременным увеличением их пористости достаточно хорошо освещена в научной литературе.

В патенте [56] описаны материалы для сепараторов, полученных методом электроформования волокон из расплавов полистирола, поликарбоната с диаметром волокон 0,05–20 мкм и средним диаметром пор 0,5–15 мкм.

В патенте [57] представлен материал на основе раствора полиарилсульфона, полученный методом ЭФВ, с диаметром волокон от 6 до 2 мкм и порами размером 2–3 мкм. Недостатком этого материала является низкая устойчивость к прорастанию дендритов.

В патенте [58] в качестве нетканого сепаратора описан материал, полученный методом ЭФВ из волокон полисульфона, модифицированный ПАВ.

В патенте [59] приведена технология изготовления нетканого полотна из раствора полисульфона в органическом растворителе (дихлорэтане, этилацетате, бутилацетате, циклогексаноне) методом ЭФВ. Материал имел трехслойную структуру, где внутренний слой состоял из волокон диаметром 0,3–3,0 мкм, а наружные из волокон диаметром 4–8 мкм. Поверхностная плотность материала составляла порядка 30 г/м², сопротивление потоку воздуха > 12 Па при скорости 1 см/с, щелочевпитываемость не > 150%, электросопротивление <0,05 Ом·см⁻¹, прочность на разрыв >0,5 кгс.

Подобный трехслойный материал для сепараторов кислотных аккумуляторов описан в патенте [60] в двух вариантах исполнения:«...из трех скрепленных между собой волокнистых слоев: наружных, выполненных из

смески полиэфирных волокон линейной плотности 0,33 текс, способных к термоусадке при температуре 190 – 220°С, и вискозных линейной плотности 0,31 текс, и внутреннего, выполненного из полиэфирных волокон линейной плотности 0,17 текс».

В бывшем СССР в качестве сепарационных материалов использовали нетканые материалы под торговым названием Фильтры Петрянова (ФП) полученные методом ЭФВ из растворов перхлорвинила [50].

На основе сепарационных материалов ФПП-15-2,2, ФПП-20С были созданы щелочные аккумуляторы с высокими электрическими характеристиками и способностью сохранять заряд до 6–10 лет.

Однако эти материалы не были лишены недостатков, так дополнительная их гидрофилизация неионогенными ПАВ не приводила к равномерной смачиваемости, что характеризовалось значительном разбросом показателей сопротивления электролита от 0,036 до 0,16 0м×м. Одной из причин такой неравномерности модификации являлся характер адсорбции ПАВ из водного раствора, который будучи самопроизвольным обратимым процессом сопровождался как адсорбцией, так и десорбцией, вследствие чего отдельные участки сепаратора оставались гидрофобными [61,62].

Кроме того, в работах [61,63] было установлено, что сверхтонкие волокна на основе ПХВ под действием водного раствора едкого калия в присутствии растворенного и газообразного кислорода и температуры подвержены деструкции, это выражено появлении в электролите хлор–иона и увеличением содержания карбонатов.

Наряду с применением ПХВ, в НИФХИ им. Л.Я. Карпова был разработан материал ФПФ-10-3.0 на основе растворимых химически стойких фтор полимеров Ф-32 и Ф-42 [50].

Из материала $\Phi\Pi\Phi$ -10-3. 0 после прессования при удельном давлении 10 МПа и дополнительной гидрофилизации водным раствором смачивателя ОП-7 был изготовлен сепаратор для щелочного аккумулятора, который после контакта в течение трех месяцев с 8*н* раствор *КОН* при температуре 70⁰С полностью разрушился, а электролит приобрел коричневую окраску. Несмотря

на то, что фторсодержащие полимеры обладают высокой устойчивостью к щелочам, по–видимому, их гидрофилизация поверхностно–активным веществом привела к полной потере их химической стойкости к воздействию температуры и концентрированных щелочей [64].

Еще одним видом сепарационных материалов, разработанных в НИФХИ им. Л.Я. Карпова были сепарационные материалы на основе полисульфонов, как промышленно выпускаемого ПСФ -150, так и экспериментальных, специально синтезированных для исследовательских целей ПСБ-230, ПСФ-180 и ПСФК-1. Перечисленные полисульфоны отличались химическим составом и молекулярной массой. В работах были разработаны условия получения сепарационных материалов методом ЭФВ с требуемым диаметром волокон, показавшие свою эффективность работы в щелочных батареях [61].

1.4. Требования к нетканым сепарационным материалам для щелочных аккумуляторов

Сепаратор является самой малой по объему и самой уязвимой составляющей аккумулятора, потеря производительности которого, а также полный выход из строя, зачастую обусловлены повреждениями, возникающими в сепарационных материалах [2,3,5,7].

Исходя из этого, к сепараторам предъявляется ряд жестких требования по показателям физико–механических свойств; минимальному сопротивлению электролита; электрической изоляции и химической устойчивости, не приводящей к изменению состава электролита или материалов активного электрода и др. [65,66].

Структура и свойства сепарационных материалов прежде всего определяется химической природой полимера. Используемый полимер должен обладать высокими физико-механическими показателями, термохомостойкостью к агрессивным средам и стойкостью к гидролитической и термоокислительной деструкции. Кроме этого, полимер и другие ингредиенты рецепта для получения сепараторов не должны содержать азота, так как его присутствие выше 0,005% от массы полимера приводит к увеличению саморазряда источников тока. Так же желательно, чтобы полимер выпускался промышленностью и был сравнительно недорогим [65].

Из выпускаемых промышленностью полимеров интерес для производства сепараторов представляет перхлорвинил, однако, как было показано в предыдущем разделе материалы на его основе не лишены недостатков, в частности не обеспечивают стабильную и продолжительную работу в условиях повышенных температур. Говоря о полимерах с более высокой термо- и хемостойкостью, следует назвать полифениленоксид и полисульфон [67–71].

Однако, исследования, проведенные на полифениленоксиде показали, что он из-за сравнительно низкой молекулярной массы и ограниченной растворимости в дихлорэтане не дает возможности получать тонкие и ультратонкие однородные волокна.

Говоря о полисульфоне (ПСФ), следует отметить, что линейные молекулярной массой 30 60 полисульфоны с и тыс. получают поликонденсацией 4,4'-дихлордифенилсульфона и динатриевой соли бис фенола А [19]. При этом наибольший интерес для производства сепараторов имеют ароматические полиэтиленсульфоны, из-за их большей термостойкости по сравнению с алифатическими [72-78].

Ароматические полисульфоны представляют собой гетероцепные высокомолекулярные соединения, содержащие в основной цепи повторяющиеся группы SO₂, простые эфирные связи и ароматические фрагменты в различном сочетании [79].

Широко применяемые в промышленности представители этого класса полимеров имеют технические названия «полисульфон» (ПС) (Юдель), «полиэфирсульфон» (ПЭС) (Витрекс) и «полифениленсульфон» (ПФС) (Родель). (рис. 1.6) [76,80].



Полисульфон («UDEL» «Ультросокс», ПС-Н



Полиэфирсульфон («Виктрекс», «Ультрасон Е»)



Полифениленсульфон («Родель») Рисунок 1.6– Химическое строение полисульфонов

В промышленности ароматические полисульфоны получают нуклеофильной поликонденсацией в апротонных растворителях. В качестве растворителей используют дифенилсульфон, диметилсульфоксид, диметилацетамид, N-метилпирролидон, диметилсульфон [81].

Полисульфон получают взаимодействием щелочной соли бисфенола-А с сульфонсодержащим мономером, 4,4'-дихлор-дифенилсульфоном:



Полиэфирсульфон по реакции 4,4'-диоксидифенил-сульфона в виде щелочной соли с 4,4'-дихлордифенилсульфоном:



Полифенилсульфон получают реакцией 4,4'-диоксидифенила и 4,4'дихлордифенилсульфона [80]:



Степень полимеризации промышленных полисульфонов колеблется от 60 до 120, что соответствует молекулярным массам полимера от 30 до 60 тыс. ед. [80].

Линейные полисульфоны на основе бисфенола, содержащие в цепи изопропилиденовые группы, легко перерабатываются в изделия и имеют высокую гидролитическую устойчивость [80]. Наличие в полимерных цепях простых эфирных связей делает их более гибкими и придает таким полисульфонам большую прочность.

Ароматические полисульфоны относительно устойчивы к термоокислительной деструкции, так как сера в таких полимерах находится в наивысшем валентном состоянии и под влиянием сульфоновых групп электроны соседних бензольных ядер смещаются в сторону сульфогрупп, что обуславливает стабильность полимеров к окислению. При этом химическая стойкость уменьшается в ряду полисульфон – полиэфиросульфон – полифениленсульфон. Не зависимо от вида полисульфона, все они стойки к разбавленной соляной и серной кислоте, разбавленным растворам щелочей [82].

К одному из важнейших достоинств полисульфонов относят широкий диапазон рабочих температур (ПС до 75°С, ПЭС до 125°С). При этом полиэфирсульфоны и полиарилсульфоны позволяют получить термопластичные материалы с рабочими температурами эксплуатации 200 °С и выше.

Полисульфоны устойчивы к действию минеральных кислот, щелочей и растворов солей, углеводородным маслам [79]. Растворяются в полярных органических растворителях (хлорированные углеводороды, диметилформамид, диметилацетамид, циклогексанон и др.).

В табл. 1.1 Приведены показатели физико-механических свойств полисульфонов [82,83].

Показатель	Полисульфон	Полиэфиросульфон	Полифениленсульфон
Плотность, г/см' ³	1,25	1,37	1,29
Температура стеклования, °С	190	230	220
Предел текучести, МПа	75	84	82
Модуль упругости, МПа	2480	2410	2140
Относительное удлинение, %	50-100	40-80	6,5
Ударная вязкость, кДж/м^	69	85	85
Теплостойкость, °С	174	200	204
^a . ⁰ C ⁻¹	5,6×10 ⁻⁵	5,5×10 ⁻⁵	4,9×10 ⁻⁵
р ₀ , Ом×см	5,0×10 ¹⁶	5,6×10 ¹⁶	7,7×10 ¹⁶

Таолица 1.1– Физико-механические своиства полисульфонов тоз	Таблица 1.1-	Физико-механические	свойства по	олисульфонов	[83]
---	--------------	---------------------	-------------	--------------	------

Из таблицы видно, что температура стеклования и теплостойкость полимеров возрастает в ряду полисульфон – полиэфиросульфон – полифениленсульфон, при этом растворимость ухудшается.

Мировое производство полисульфонов в настоящее время составляет примерно 60 тыс. тонн в год. Сегмент полисульфонов -один из наиболее интенсивно развивающихся, его ежедневный прирост к 2010 году достигнет 8%. Крупнейшими производителями полимера являются такие компании, как Arkema, BASF AG, Bayer Group, Celanese Corporation, Ticona, Chevron Phillips Chemical Company, Daikin Industries Ltd., Degussa AG, The Dow Chemical Company, DSM Engineering Plastics B.V, DuPont Engineering Polymers Inc., Dyneon LLC, Formosa Plastics Corporation USA, GE Plastics, Kuraray Group, Mitsui Chemicals Inc., Performance Plastics Ltd., Polyplastics Co Ltd., Solvay Group, Toray Industries Inc и Victrex Pic [81,82].

В табл. 1.2 приведены марки полисульфонов импортного производства и их температурные характеристики в зависимости от химического строения [84].

Полисульфоны	Промышленные марки	Tc, °C	HDT/ A, °C	Температу рный индекс, °С
1	2	3	4	5
-{\]-\$0;{\]-0-{\]}	Полисульфоны Udel A, 1700, 1720,GF-110, 120, 130, LT6200	190	175 195	170
+	Полиэфирсульфоны Radel 100P, 200P, 300P, AG 320, 330, Victrex 200P	230	200- 215	200
+()-o-()-so ₁ +, H n>m	Полиэфирсульфон Radel 720P	290	205	180–200
Полисульфоны	Промышленные марки	Tc, °C	HDT/ A, °C	Температу рный индекс, °С

Таблица 1.2-Температурные характеристики промышленных полисульфонов

+()-o-()-so ₂ ++ +()-()-so ₂ ++ N n <m< th=""><th>Полиарилсульфоны Astrel 300, 360, 380, Radel</th><th>275– 285</th><th>270 (TE28 5)</th><th>260</th></m<>	Полиарилсульфоны Astrel 300, 360, 380, Radel	275– 285	270 (TE28 5)	260
	Полисульфон Arylon	175	145 (HDT/ C 160)	100–130
-{O- -O+ <u>0</u> -	Полиэфирсульфон Ultrason E	180	150	200
+00- <u> </u> -0-0- <u> </u>].	Полиэфирсульфоны Radel A 200, 300	220	200– 215	180–190
{0-0-0- <u>}</u> 0- <u>}</u> ,	Полифенилсульфон Radel R 5000, 5100	220	210	180
+0-1-00-1-0 <u>1</u>	Полисульфоны Stabar, Ultrason S, S2010G6, E 2010	180	70– 150	160

В РФ синтезом ароматических полисульфонов занимается НИИ пластмасс, в лаборатория химии и технологии полисульфонов которого был выполнен значительный объем исследований как в области синтеза полисульфонов, так и синтеза мономеров [81].

В табл. 1.3 приведены марки полисульфонов Российского производства и области их применения

Марка	ТУ	Применение
ПСН	ТУ6-05-1969-84	
ПС-ТП	ТУ-6-05-1969-84	Плавкие предохранители
ПСК-1	ТУ 6-05-211-1017-81	Пленочный клей; пленочное связующее -клей ВК-36:
ПСФ-150, ПСФ-150-1,	ТУ 6-05-211-1454-88	Композиции с Ф-4МБ и ТіО2 для изготовления точных деталей
ПС-КС, ПСФ-КМ	ТУ 6-05-211-14-12-85	-
ΠCΦ-ΤΠ	-	Получение нитей.

Таблица 1.3 – Марки полисульфонов отечественного производства

В 1984 г. было пущено промышленное производство полисульфона мощностью 200 т/год на Шевченковском заводе пластмасс (Казахстан) и

производство мономера мощностью 300 т/год на ПО «Капролактам» (г. Дзержинск, Нижегородской обл.). В 2000 гг. проведена реконструкция опытного производства и начат выпуск порошкообразного полисульфона клеевого назначения марок ПСК-1 и ПСК-2 по новой технологии [81,85].

В настоящее время основными поставщиками полисульфонов на Российском рынке являются такие компании как «Авермат», «Химмед», ОАО Акционерной компании Химпрм, НИИ пластмасс им. Г. С. Петрова с Опытным московским заводом пластмасс [85].

Что касается собственного производства полисульфонов в РФ, то нужно отметить, что в рамках политики импортозамещения на базе МИЦ «Композиты России» стартовал проект по разработке отечественной малоотходной технологии синтеза полисульфонов и полиэфирсульфонов.

В ходе исследовательских работ был произведен синтез теплостойких, диэлектрических, функциональных, суперконструкционных, аморфных полисульфонов (ПСФ) и полиэфирсульфонов (ПЭСФ) с использованием высокоэффективных методов поликонденсации в растворе. Полученные материалы позволят сократить темпы отставания России в области получения ПСФ и ПЭСФ, создать условия для производства полиэфиров (ПЭФ) и их нанокомпозитов [86].

Устойчивость полисульфонов к термической и термоокислительной деструкции можно повысить путем введения в полимерные цепи жестких объемных циклических групп, либо жестких бифенильных структур [82]. Однако при этом происходит нежелательное для сепараторов повышение температуры стеклования, что нужно учитывать, принимая во внимание требование по температурному интервалу работы аккумуляторов.

Недостатками полисульфона полимера являются гидрофобность и невысокая прочность.

С учетом вышесказанного актуальным является подбор определённой марки полисульфона, например, с более высокой молекулярной массой полимера, а также разработка условий его переработки методом ЭФВ и способов дополнительной модификации в направлении повышения

гидрофильности для усиления химической стойкости к термоокислительной деструкции в щелочной среде.

Говоря о нетканых сепарационных материалах, получаемых методом ЭФВ, следует также обозначить определенные условия, накладывающие ограничения на выбор полимера и растворителя. Так как получение волокон ведется из раствора, то полимер должен обладать хорошей растворимостью в достаточно широком интервале температур и концентрацией (от -10 до + 30- 40^{0} C).

Растворитель также должен отвечать определенным требованиям. Температура его кипения должна быть выше температуры, при которой ведется процесс получения материала, а упругость паров достаточно большой, так как это дает возможность получения тонких волокон [87].

Полимерный раствор, из которого ведется получение волокон, должен обладать определенной электропроводностью, величину которой можно варьировать в интервале от 10^{-6} до 10^{-2} $0 \text{m}^{-1} \times \text{m}^{-1}$ при электропроводности раствора $\leq 10^{-6}$ $0 \text{m}^{-1} \times \text{m}^{-1}$ скорость волокнообразования уменьшается до нескольких м/с, а при электропроводности $\geq 10^{-2}$ $0 \text{m}^{-1} \times \text{m}^{-1}$ стабильность процесса нарушается из-за необходимости применения слишком большого напряжения, что приводит к неустойчивости процесса за счет подсыпания струйки расплава и коронирования электрода[50,87].

Помимо химического состава, сепарационные материалы должны обладать определенной морфологией и структурой. Толщина сепарационного быть минимальной, материала должны пористость максимальной, конфигурации И размера пор должны обеспечивать минимальное электрическое сопротивление; структура материала должна обеспечивать высокую скорость смачивания электролитом [14,61,87].

В табл. 1.4 приведен ряд показателей основных функциональных характеристик нетканых сепарационных материалов типа ФП на основе перхлорвинила [61]. Помимо указанных требований, которые зависят от химического состава того или иного сепарационного материала и его индивидуальных структурных характеристик, существует общая проблема, характерная для эксплуатации аккумуляторов, связанная с ростом дендритов металлов, которые могут повредить сепаратор, значительно сократив расстояние между электродами, привести к короткому замыканию, увеличить скорость саморазряда аккумулятора и уменьшить срок его эксплуатации (рис. 1.7).

Таблица 1.4- Характеристики сепарационных нетканых материалов,

Наименование показателей	ФПП-10СГ, ФПП-10С	ФПП-20СА
Толщина, мкм	40-60	40-60
Диаметр пор, мкм, не более	6	9
Щелочевпитываемость*, %, не менее	130	100
Электросопротивление, Ом·см ² , не более	0,055	0,075
Прочность на разрыв, МПа, не менее	0,00162	0,00162
Относительное удлинение при разрыве, %,	25	25
не менее		

полученных методом ЭФВ из раствора перхлорвинила [61]

*-Щелочь – *КОН* [10], р=1,32 г/см³. ФПП – «Фильтры Петрянова» - сепарационные материалы из перхлорвинила [61]



Рисунок 1.7 – Схема образования и прорастания дендритов при эксплуатации аккумуляторов [88,89]

Механизм возникновения и роста дендритов на примере кадмиевых аккумуляторов достаточно подробно рассмотрен в работах [90–99].

Дендриты на кадмиевом электроде образуются случайным образом и увеличиваются в размерах во время эксплуатационных циклов заряда-разряда аккумуляторов. При анодной поляризации током 600 А/м2 (0,06 А/см²) образуется высокая концентрация ионов кадмия, которые под действием сил поля и градиента концентрации диффундируют в сторону положительного электрода и в поры сепаратора. Повторение этого процесса на каждом разряде приводит к накоплению кадмия в порах сепаратора [90].

Так как сепарационный материал является определенной преградой для прорастающих кадмиевых мостиков, эффективность его работы на создание устойчивого барьера зависит от толщины сепаратора, диаметра пор, а также возможных многовариантных сочетаний, среди которых: наличие в сепараторе крупных пор и совпадением их месторасположения с "активными" участками поверхности; наличие удобного для проникновения шунтирующего мостика в сочетании с размерами пор в данном месте сепаратора и др.

Логично предположить, что хаотичная волокнистая структура, формируемая в процессе ЭФВ, в зависимости от плотности и размера может быть существенной преградой для роста дендритных образований (рис. 1.8).



Рисунок 1.8– Механизм прорастания дендритов в зависимости от структуры сепаратора [100]

Совмещение микропористого и нанопористого слоёв, по мнению авторов патента [101], предотвращает рост дендритов в части гидрофильного слоя, что подтверждается более поздним патентом этого же коллектива учёных [102] и различными статьями [103,104], где авторы ищут способы решения проблемы

роста дендритов в никель-кадмиевых аккумуляторах на основе сравнения их конструкций.

В патенте [35] авторы рассматривали проблему дендритообразования в щелочных аккумуляторах и предложили для ее нивелирования сепарационный материал, состоящий из последовательно наслоенных нанопрористых гидрофобных и микропористых гидрофильных мембран. Совмещение микропористого и нанопористого слоёв, по мнению авторов патента, способствует предотвращению роста дендритов в гидрофильном слое, из-за наличия в нем наноразмерных пор.

В работе [101] описан трехслойный сепаратор из ПХВ, внутреннего, из волокон диаметром 0,3–3 мкм, и наружных, из волокон диаметром 4–8 мкм. Сепаратор имеет поверхностную плотность 26–39 г/м² и диаметр пор не более 7 мкм. Материал имеет 100% щелочевпитываемость, электросопротивлением < 0,075 Ом×см², прочность на разрыв >18 кгс/см², относительным удлинением при разрыве >25%.

Компания Dreamweaver Technology (США) предложила решение проблемы дендритообразования применением сепарационного материала, также состояшего ИЗ микроволокнистого И нановолокнистого слоев. полученных методом электроформования [105]. Сочетание в материале нанослоя с плотной упаковкой волокон и микрослоя с достаточно большим диаметром пор позволило получить сепаратор с высокими физикомеханическими характеристиками и высокой устойчивостью к прорастанию дендритов (рис. 1.9).



Рисунок 1.9 – Сепарационный материал компании Dreamweaver [105]

Еще одной не менее важной эксплуатационной проблемой аккумуляторов является их саморазряд.

Герметичные никель-кадмиевые аккумуляторы представляют собой замкнутую электрохимическую систему, стабильность работы которой в течение всего срока эксплуатации в ходе многократных зарядно-разрядных процессов определяется высокой степенью обратимости электрохимических реакций [7].

Работа аккумуляторов сопровождается медленно протекающим процессом необратимого потребления кислорода, который связан с окислением оксидно-никелевого электрода и образованием на нем органических примесей и органических активирующих и стабилизирующих добавок, вводимых в активную массу.

Наиболее вредными примесями для щелочного электролита являются: хлор, аммиак, кремний, различные металлы, такие как цинк, магний, алюминий, никель и др., а также и органические вещества. Особенно вредными добавками для щелочного электролита являются карбонаты, приводящие к повышению внутреннего сопротивления и снижению емкости аккумулятора [106].

Второй сопряженной с первой проблемой работы аккумуляторов является их саморазряд, вероятность возникновения которого зависит не только от структуры сепарационного материала, но и от его направленной модификации в направлении их гидрофилизации.

Говоря о модификации сепарационных материалов с целью ИХ гидрофилизации, следует выделить следующие подходы к ее реализации. Это введение добавок непосредственно в прядильный раствор или постфактум обработка уже сформированных полотен. Введение добавок в прядильный раствор можно считать химической модификацией только в том случае, если добавка остается в волокне, связана с ним химическим взаимодействием и свойства. физико-химические В придает материалу новые случае поверхностной обработки, также может происходить химическая прививка. В остальных случаях речь идет об абсорбции или адсорбции модифицирующей

добавки на волокне [107].

Подавляющее большинство волокон со специальными свойствами получают методом химической модификации исходных растворов, что обеспечивает больший эффект от их применения для придания специальных свойств волокнистому носителю [107].

Исходя из данных теоретических предпосылок в начале 70-х годов прошлого столетия были проведены работы по модификации прядильных растворов ПХВ с целью их гидрофилизации с сохранением химической устойчивости к термоокислительной деструкции в щелочной среде.

В качестве гидрофилизирующих добавок были применены "контакт Петрова керосиновый", ОП-7, ОП-10. В качестве стабилизирующих добавок – оловоорганические соединения. Было показано, что характеристики работы сепаратора увеличиваются с уменьшением диаметра получаемых волокон. В целом, применение гидрофильных материалов в качестве сепаратора позволило улучшить работоспособность Ni-Cd аккумуляторов при температуре 70⁰ C, уменьшить саморазряд и обеспечить работоспособность XИТ с сохранностью заряда в течение >10 лет [64].

Весьма распространенным приемом гидрофилизации сепарационных материалов является их сульфирование [107-109].

В патенте [109] описан метод гидрофилизации бикомпонентных волокон (БКВ), представляющий собой симбиоз физической плазменной обработки и химической прививки на поверхность волокон сульфогрупп. Тот же принцип модификации отражен в работе (рис. 1.10) [110].

Мембрану обрабатывали раствором серной кислоты 98 масс. % при T= 90° C, варьируя время обработки от 3 до 128 ч. После завершения сульфирования образцы промывали деионизированной водой под ультразвуком до *pH* воды в промывочной ванне 6-7 и сушили при T= 105° C в течение 5 ч.


Рисунок 1.10 – Схематическое изображение нетканой структуры до и после сульфирования [110]

Электронные микрофотографии сепараторов до гидрофилизации и после приведены на рис. 1.11



Рисунок 1.11– Электронная сканирующая микроскопия нетканого материала из полипропилена/полиэтилен бикомпонентных волокон до сульфирования (слева) и после (справа) [110]

Видно, что после обработки серной кислотой структура материала существенно изменяется. Происходит увеличение пористости и уменьшение диаметра модифицированных волокон.

На рис. 1.12 приведены результаты определения абсорбции электролита сульфированными сепараторами, обработанными серной кислотой при комнатной температуре в течение разных временных промежутков. Из

приведенного графика видно, что увеличение времени сульфирования приводит к значительному росту гидрофильности сепарационных материалов.



Рисунок 1.12–Кривые поглощения обработанных серной кислотой в течении 0 часов, 3 часов, 72 и 128 часов неткаными мембранами 32 мас. %-ного раствора КОН комнатной температуры [110]

В патенте [111] описан сепаратор для щелочных аккумуляторов из полисульфона (10–40 масс. %) и гидроксида магния (60–90 масс. %). Для получения сепарационного материала нетканый материал на основе полисульфона пропитывали суспензией гидроксида магния в воде. Полученный сепаратор, содержащий 90 масс. % гидроксида магния и 10 масс. % полисульфона после сушки и прессования до нужной толщины имел пористость порядка 55,3%, газозапорное давление 0,31 МПа и терял 0,6 масс. % при испытаниях на коррозию в течение 100 часов (табл. 1.5)

В работе [112] волокнистую мембрану на основе полиэтилена, модифицировали химическим осаждением на кислородно-плазменном оборудовании (плазменный фильтр Harrick, мощность: 115 В, переменный ток 60 Гц) частиц SiO₂. Мембрану помещали в камеру, заполненную насыщенным водяным паром на несколько минут, в течение которых на поверхности

сепаратора адсорбировалась вода, вызывающая реакцию с тетрахлоридом кремния.

Таблица 1.5 – Результаты коррозионных испытаний сепаратора из модифицированного полисульфона по сравнению с асбестовым сепаратором

Г	1	1	1	٦
	T	T	T	T
- L.				

Материал	Уменьшение массы образца в результате коррозионных испытаний в растворе гидроокиси калия (<i>pH</i> 7), %			
	50 часов	100 часов		
Мембрана из хризолитового асбеста	2,1	2,7		
Сепаратор из полисульфона с гидроксидом магния	0,6	0,6		

На рис. 1.13 приведены фотографии необработанного полиэтиленового волокнистого сепаратора и сепаратора с адсорбированными частицами оксида кремния. Видно, что результатом модификации является существенное увеличение впитывающей способности сепаратора.



Рисунок 1.13 – Фотографии сепаратора на основе полиэтилена до(слева) и после (справа) обработки SiO₂ [112].

Также было установлено, что модификация сепаратора на основе полиэтилена оксидом кремния увеличивает термостойкость сепараторов при увеличении циклов обработки материала (рис. 1.14)

Авторы объясняют такой эффект появлением на волокнах полиэтилена тонкого термостойкого барьера из осажденного из газовой фазы оксида кремния. Очевидно, что при разовой обработке полного покрытия волокон не

происходит, а многократная позволяет полностью покрыть волокна полиэтиленового сепаратора.



Рисунок 1.14 – Фотографии сепараторов после нескольких циклов химического осаждения оксида кремния из газовой фазы: a) до b) после хранения при 150°С в течение 20 мин [112]

На рис. 1.15 приведены результаты работы, описанные в статье [113], по сравнению сепараторов из полимерных материалов с разной поверхностной обработкой. Все приведенные на рис. 1.14 материалы помещались в лабораторную ячейку для испытаний электрохимических характеристик сепаратора, при условиях, полностью имитирующих реальные условия в никель-кадмиевых аккумуляторах. Анализировали процент саморазряда ячейки с разными сепараторами от времени и температуры испытаний.



Рисунок 1.15– Результаты саморазряда для ячеек Ni-Cd, оснащенных различными неткаными сепараторами, состоящими из полиамида (ПА) или полиолефинов после обработки, соответственно [113]

По результатам испытаний все сепараторы были разделены на три категории: выделяющие соединения азота в электролит и сильно увеличивающие саморазряд; нейтральные, не выделяющие соединения азота, но слабо защищенные от саморазряда; сепараторы, поглощающие соединения азота и имеющие высокую устойчивость к саморазряду.

Таким образом, очевидно, что избежать саморазряд аккумулятора позволяет модификация сепарационных материалов в направлении их гидрофилизации. Это могут быть не только химические, но и симбиоз химических и физических способов обработки, например, плазменная прививка полиакриловой кислоты к полипропилену и/или полиэтилену и др.[114--117]

На рис. 1.16 приведена упрощенная схема процесса плазменной прививке полиакриловой кислоты на поверхность гидрофобных плёнок или волокон с целью гидрофилизации их поверхности.



Рисунок 1.16 – Схематическое изображение процедуры прививки полиакриловой кислоты [114].

В работе [115] плазменную обработку применяли для микропористых сепараторов никель-кадмиевых аккумуляторов из нетканых материалов, полученных по технологии «спанбонд» на основе полипропилена. Материалы имели поверхностную плотность 50 г/м², толщину 280 мкм, средний размером пор 38 мкм и пористость 78%. Время воздействия плазмы составило 5 сек. В

результате обработки на поверхности сепаратора образовывались активные радикалы, которые являлись мишенями для последующей прививки акриловой кислоты из ее водного раствора 10 мас. %, заключенного вместе с нетканым материалом в стеклянную ампулу

После деаэрации путем барботирования азотом ампулу герметизировали и проводили прививку в течение 1 ч при T= 60°C. В итоге на поверхности материала появлялся модифицированный гидрофильный слой, толщиной 377 нм (рис. 1.17).



Рисунок 1.17– Поперечное сечение полипропиленового волокна, с привитым слоем полиакриловой кислоты, толщиной 377 нм [115].

Источником плазмы служил СВЧ-плазменный генератор с частотой 2,45 ГГц и мощностью, регулируемой от 0 до 600 Вт (рис.1.18)



Рисунок 1.18 – Схематическое изображение прямоугольной одинарной вентилируемой ячейки (с=0,36 Ач, один катод и два анода-спеченные пластины). 1– катод; 2 – аноды; 3– мембраны (сепараторы); 4– контейнер ячейки [116]

В качестве матрицы для прививки использовали микропористую мембрану Celgard 2500 (Daicel Chemical Industries, Ltd) на основе

полипропилена с размером пор от 0,05 до 0,20 мкм при толщине 25,4 мкм и пористости 45%. Для прививки использовали акриловую кислоту производства Aldrich Chem. Ко. (Германия) и плазменный СВЧ генератор, аналогичный устройству рис. 1.17.

Для удаления нековалентно связанной полиакриловой кислоты с поверхности мембраны ее тщательно промывали водой, а затем подвергали УФ-облучению для полимеризации ПАК на поверхности мембраны. Согласно определению краевого угла смачивания, проведённая модификация привела к гидрофилизации полипропиленовой мембраны. Электролитическое сопротивление таких модифицированных сепараторов составило примерно 0,60 Ом·см², число циклов разряда порядка 100.

В работе плазменную [117] технологию использовали для гидрофилизации сепаратора марки Celgard 2320 – трёхслойной мембраны на основе ПП/ПЭ/ПП наночастицами диоксида кремния. Плазменную обработку в газовой среде кислорода проводили на установке PVA Tepla 400 при 50 Вт в течение 5 мин. Наночастицы диоксида кремния предварительно обрабатывали N-триметоксисилилпропилом-N,N,N-триметиламмонийхлорида, функционируя их поверхности четвертичными аммониевыми группами. Цикл нанесения покрытия включал погружение обработанного плазмой сепаратора в водную суспензию наночастиц диоксида кремния (при заданном *pH*) с последующим испарением растворителя и повторным промыванием в воде для удаления любых слабосвязанных наночастиц (рис. 1.19).

Анализ микрофотографий показывает, что морфология поверхности гидрофилизованных сепараторов зависит от pH суспензии катиоономодифицированных наночастиц диоксида кремния. Например, использование суспензии с pH = 7,5 приводит к образованию толстого слоя наночастиц на внешней поверхности, который препятствует попаданию наночастиц во внутренние поры сепаратора(рис.1.19а). При использовании дисперсии с pH = 7 на внешней поверхности сепарационной мембраны формируется гомогенное многослойное покрытие (от 5 до 6 слоев) из наночастиц (рис. 1.19b). При pH = 7 4 наночастицы примерно на один микрон с каждой стороны проникают внутрь мембраны (рис.1.19 с и е).



Рисунок 1.19 – СЭМ-изображения обработанных плазмой сепараторов, покрытых суспензией катионно модифицированных наночастиц кремнезема с pH (a) 7,5, (b и c) 7, (d и e) 4. Изображения справа показывают глубину покрытия наночастиц [117]

Определение краевого угла смачивания показало, что осаждение частиц оксида кремния в сочетании с плазменной обработкой более эффективно, чем гидрофилизация только плазмой. (рис.1.20).



Рисунок 1.20– Изменение угла поверхностного натяжения воды на поверхности сепаратора до и после модификации, в т.ч. многократной [117]

Таким образом, в главе 1 дана характеристика, описано устройство и принцип работы химических источников тока. Приведены отличия кислотных и щелочных аккумуляторов, а также их преимущества и недостатки.

Обозначена роль сепараторов в ХИТ и в исторической ретроспективе изложены основные технологические подходы к их производству.

Описан метод электроформования волокон из растворов полимеров, как один из возможных способов формирования нетканых сепарационных материалов, позволяющий управлять процессами структурообразования с точки зрения возможности варьирования в широких пределах диаметр получаемых волокон в зависимости от вида прядильного раствора и технологических периметров процесса ЭФВ.

Сформулированы основные требования к химическому составу полимеров, структуре и свойствам сепарационных материалов для щелочных аккумуляторов. Показано, что их толщина должна составлять порядка 30-60 мкм, пористость от 80 до 90 %, предпочтительны поры с размерами в пределах от 0,01 мкм до 4 мкм.

Наличие таких структурно-морфологических признаков должно обеспечить способность сепаратора надежно разделять противоположно заряженные электроды ОТ прямого контакта BO избежание короткого

замыкания; противостоять прорастанию дендритов кадмия, во избежание утечки тока и короткого замыкания; гарантировать быструю пропитываемость электролитом (щелочевпитываемость не менее 150%) и обеспечивать минимальное электрическое сопротивление электролита в порах.

При этом основной волокнообразующий полимер должен обладать химической стойкостью к воздействию щелочи и компонентам активной массы, не выделять в электролит низкомолекулярных продуктов деструкции, способных восстановить активные массы и увеличить саморазряд.

Показано, что несмотря на мировую тенденцию применения для изготовления современных аккумуляторов сепараторов конвертного типа на основе полиэтилена, их производство в России, прежде всего с учетом экономического отсутствия рентабельности при выпуске менее 15 млн. м², не целесообразно.

Альтернативу им по-прежнему составляют волокнистые сепараторы, которые при правильном проектировании состава и структуры не только не уступают по качественным характеристикам полиэтиленовым, но и имеют меньшую себестоимость производства.

При этом при производстве нетканых сепараторов возникают новые задачи, связанные с обеспечением более высоких требований, предъявляемых инновационными техническими устройствами. К таким задачам по–прежнему относятся задачи повышения удельных электрических характеристик и работоспособности аккумуляторов как при высоких, так и при низких температурах, увеличение сохранности заряда, срока службы и надежности в работе химических источников тока.

Среди методов производства сепараторов, наиболее перспективными можно назвать метод электроформования, который позволяет совмещать микро- и нановолокнистые слои, а также проводить дополнительную гидрофилизацию материала различными химическими и физическими способами [80].

Безусловный интерес среди волокнообразующих полимеров представляют полисульфоны, обладающих требуемыми структурно-

46

морфологическими характеристиками и химической стойкостью. При этом отсутствие полномасштабного синтеза полимера в РФ и вынужденные закупки сырья у иностранных производителей, вызывают необходимость проведения исследований по выбору наиболее эффективных марок полисульфона для переработки методом электроформования, а также способов их гидрофилизации с целью получения высокоэффективных сепарационных материалов для щелочных аккумуляторов.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

В качестве волокнообразующих полимеров в работе использовали:

Полисульфон марки Udel P-3500 (производства LLC Solvay Advanced Polymers NT LCD) (рис. 2.1).





Получен 4.4'реакцией поликонденсации динатриевой соли диоксидифенил-2,2-пропана (бисфенола А) и 4,4'-дихлордифенилсульфона в диметилсульфоксиде и хлорбензоле. M_w =69000, плотность 1,24 г/см³, диэлектрическая прочность 17 кВ/мм, удельное объемное электрическое 5×10^{16} Ом-см. Полисульфон сопротивление, относится к классу термопластичных полимеров, прочен и стабилен при высоких температурах, обладает стойкостью к кислотам и щелочам. Температура плавления 316-371 °C. Растворим диметилформамиде, В циклогексаноне, хлорированных углеводородах.

Полисульфон марки ПСФ–150 (полисульфон класса *Udel*), аналог по строению полисульфона марки Udel P-3500 (рис 2.1), продукт реакции поликонденсации натриевой соли ароматического дифенола и бис-(4-хлорфенил) сульфона. M_w =44300.

Полисульфон марки ПСБ–230 (полисульфон вида *Rodel*), продукт поликонденсации дикалиевой соли 4,4'-дигидроксидифенила с 4,4'дихлордифенилсульфоном в растворе (рис. 2.2). *M_w* =25000, плотность 1,29 г/см³, диэлектрическая прочность 19 кВ/мм, удельное объемное электрическое сопротивление, $7,7 \times 10^{16}$ Ом^{-см}, $T_{ct} = 95-115^{\circ}$ С. $T_{nn} = 320-370^{\circ}$ С.



Рисунок 2.2–Формула звена полисульфона класса Родель (полифиниленсульфон)

Фторопласт – (Ф – 42) марки «Л» (производства ООО «ГалоПолимер» Кирово-Чепецк). Продукт радикальной полимеризации, сополимер винилиденфторида и тетрафторэтилена. *М_w* =490000. Не горюч, химически устойчив К концентрированным кислотам, щелочам И окислителям. Температура плавления 155–160°С. Растворим в кетонах и сложных эфирах, незначительно набухает в 98% азотной кислоте, «царской водке», спиртах, хлорированных и ароматических углеводородах.

Хлорированный поливинилхлорид (перхлорвинил) марки ПСХ-ЛС. $M_w = 40\ 000$. Полимер хорошо растворим в хлористом метилене, хлороформе, дихлорэтане, тетрахлорэтане, хлорбензоле, о-дихлорбензоле, толуоле, ксилоле, ацетоне, циклогексаноне, набухает в четыреххлористом углероде, бензоле, анилине, эфире, дибутилфталате, трикрезилфосфате, не растворяется в гексане, метаноле, этаноле, изопропаноле, бутаноле и воде. Вязкость растворов перхлорвиниловой смолы изменяется в широких пределах; при прочих равных условиях она сильно зависит от типа растворителя.

Смола перхлорвиниловая марки ПСХ-ЛС. Вязкость раствора при T= 25 °C; массовая доля хлора61,0–65,0 % ;зольность, не более 0,30 %; термостабильность, не менее 20мин,

Полистирол марки ПСМ – 118 – аморфный, прозрачный, хрупкий продукт. Плотность 1,05 г/см³, *M*_w=250000. Растворим в мономере, ароматических и хлорированных углеводородах, сложных эфирах, кетонах,

сероуглероде, пиридине, нерастворим в низших спиртах, низкомолекулярных алифатических углеводородах, простых эфирах, фенолах. Стоек к действию щелочей и галогеноводородных кислот, разрушается концентрированной азотной и ледяной уксусной кислотами.

В качестве растворителей в работе использовали:

Циклогексанон (C₆H₁₀O)– алициклический кетон, бесцветная маслянистая жидкость с запахом ацетона и мяты. Молярная масса 98,14 г/моль, плотность 0,9478 г/см³, $T_{nn} = 16,4^{\circ}$ C, $T_{кип} = 155,7^{\circ}$ C. Используется в качестве растворителя нитратов и ацетатов целлюлозы, жиров, восков, природных смол, поливинилхлорида.

Дихлорэтан

1,2-Дихлорэтан – бесцветная жидкость. Молярная масса 98,96, плотность 1,4448, T_{пл} =35,36 °C T_{кип} = 83,47 °C. Хорошо растворяется в спирте, эфире, нефтяных углеводородах, плохо растворим в воде. Является хорошим растворителем многих органических соединений и полимеров.

Хлороформ жидкость со сладковатым запахом. Молярная масса 119,38 T_{пл} =63,5 °C, T_{кип} =61,1 °C, плотность 1,4832. Хорошо растворяется в органических растворителях.

В качестве модифицирующих добавок применяли

ОП-7 - неионогенное поверхностно-активное вещество, представляющее собой продукты обработки моно-и диалкилфенолов окисью этилена [ГОСТ 8433-81].

Алкиларилсульфонат (сульфанол) – ионогенное поверхностноактивное вещество, представляющее собой смесь алкиларилсульфокислот, получаемых при сульфировании керосинового дистиллята [ОСТ 380116-76], содержащий в качестве сольватирующей группы остаток серной кислоты.

Вспомогательные вещества:

Тетрабутиламмония йодид ([CH₃(CH₂)₃]₄N) I, Молекулярная масса 369,38 г/моль; T_{пл} = 142 – 145°С. Применяется в качестве добавки для увеличения электропроводности раствора.

Хлорид лития (LiCl) – бесцветные кристаллы с t_{пл}=610°C, t_{кип} =1382°C; плотность 2,07 г/см³. Хорошо растворим в ацетоне, хлороформе, пиридине, сложных эфирах. Сильный высаливающий и дегидратирующий агент. Применяется в качестве добавки для увеличения электропроводности раствора

Водный раствор КОН 29% концентрации

2.2. Методы исследования

Определение динамической вязкости полимерных растворов

Определение вязкости производили на вискозиметре Rheotest-2 в диапазоне скоростей сдвига от 10 до 500 с⁻¹ с использованием принципа соосных цилиндров («цилиндр в цилиндре»). Замеры проводили при температуре окружающего воздуха.

Исследуемый раствор помещается в кольцевой зазор между наружным неподвижным цилиндром с внутренним радиусом R внутренним цилиндром с наружным радиусом г. Касательное напряжение т пропорционально разности крутящих моментов вала двигателя и вала внутреннего цилиндра. Разность крутящих моментов вызывает деформацию соединяющей валы пружины, что приводит к разбалансировке измерительной электрической схемы. Величина возникающего при этом электрического тока, пропорциональная τ , измеряется микроамперметром. Значения градиента скорости для каждой измерительной системы являются стандартными табличными данными, сопоставимыми со Основными скоростными режимами. ланными являются показания микроамперметра. Между ними и вязкостью растворов имеют место, следующее соотношения:

$$\tau = z \times \alpha$$
, дин/см² (2.1),

где τ – касательное напряжение, α – показание микроамперметра, z–константа узла.

Для измерительного узла, в котором проводились исследования значения z = 5,71 на I режиме и 57,1 на II (режимы определяют пределы измерений микроамперметра):

$$h = \tau / D$$
, Π_3 (2.2),

где *h* - эффективная вязкость, *D* - градиент скорости, определяемый по таблице для данного измерительного узла.

В работе использовались цилиндрические измерительные устройства типов S1, S2, S3 (табл. 2.1).

Таблица 2.1– Технические характеристики цилиндрических

Измерительное цилиндрическое	Отношение радиусов	Кол-во раствора, мл	Режим	Сдвиговое напряжение,	Скорость сдвига, с ⁻¹	Вязкость, Пз
устройство	R/r	± 5 %		lla		
S 1	1,02	25	Ι	2,8 - 56	0,15- 1310	0,02 - 3800
			II	28 - 560		0,2 - 38000
S2	1,06	30	Ι	3 -60	0,05 - 437	0,07 -12000
			II	30 - 600		0,7 -120000
S 3	1,24	50	Ι	4 - 8 0	0,0167-145,8	0,3 - 50000
			II	40-800		3 - 500000

измерительных устройств вискозиметра Rheotest-2

Количество параллельных замеров для нахождения среднего значения составляло не менее 5. Приборная погрешность измерений для цилиндрических измерительных устройств типов SI, S2, S3 составляла менее 1%.

Определение вязкости и энергии активации вязкого течения на вискозиметре Гепплера

Для определения вязкости прядильных растворов использовали вискозиметр Гепплера (рис. 2.3).



Рисунок 2.3- Вискозиметр Геплера

Принцип действия прибора заключается в определении времени прохождения стальным шариком расстояния между метками. Прибор дает возможность определять вязкость при нормальных и повышенных температурах.

Динамическую вязкость исследуемой жидкости *η* (Па·с) при заданной температуре вычисляли по формуле Стокса:

$$\eta = \frac{d_{\mathfrak{m}}^{2} \cdot (\rho_{\mathfrak{m}} - \rho_{\mathfrak{c}\mathfrak{b}}) \cdot D \cdot g \cdot t_{\mathfrak{c}\mathfrak{p}}}{18 \cdot L \cdot (D + 2,104 \cdot d_{\mathfrak{m}})}$$
(2.3),

где $d_{\rm m}$ – диаметр шарика, м; $\rho_{\rm m}$ – плотность материала шарика (для стали 7856 кг/м³), кг/м³; $\rho_{\rm cB}$ – плотность связующего, определяется расчетным путем по правилу смеси или экспериментально, кг/м³; D – диаметр пробирки, м; g – ускорение свободного падения, м/c²; $t_{\rm cp}$ – среднее значение времени прохождения шариком расстояния между метками, с; L – расстояние между метками, м.

Вязкость раствора определяли при трех температурах, отличающихся более чем на 10°С, за результат измерений принимали среднее значение не менее 3 параллельных результатов, полученных при каждой температуре.

По результатам эксперимента строили зависимости вязкости от температуры и *lgh–1/T*. По наклону прямой на графике *lgh–1/T* рассчитывали энергию активации вязкого течения, используя формулу:

$$E_{\rm ab} = \frac{R \cdot \lg(\eta_1 / \eta_2)}{1/T_1 - 1/T_2},$$

(2.4),

где R- универсальная газовая постоянная (R = 8,314 кДж/(моль K); η_1 , η_2 – экспериментальные значения динамической вязкости, Па·с; T_1 , T_2 – значения температуры, при которых определена вязкость, K.

Измерение электропроводности полимерных растворов

Электропроводность растворов определяли при помощи кондуктометра Эксперт-002 (рис. 2.4), используя специальный погружной электрод, предназначенный для работы с агрессивными средами.



Рисунок 2.4. – Кондуктометр Эксперт-002

Определение линейных размеров нетканых материалов осуществляли по ГОСТ 15902.1-80 с помощью измерительных средств длины и ширины образца. Для измерения линейных размеров использовали измерительную линейку длиной 30 см и ценой деления 1 мм. Длину и ширину определяли в трех точках и вычисляли среднее значение.

Поверхностную плотность нетканого материала определяли по ГОСТ 15902.1-80. Образцы вырезали в виде квадратов со стороной 10 см. и определяли линейные размеры и толщину. Далее их взвешивали на электронных весах с точностью до 0,001 г. Поверхностную плотность образцов р_{пов} (г/м²) вычисляли по формуле:

$$p_{\Pi OB} = \frac{m}{L \times b} \tag{2.5},$$

где: *m* – масса образца, г; *L* – длина образца, м; *b* – ширина образца, м.

Определение разрывной длины и относительного удлинения нетканых материалов

Измерение показателей выполняли на разрывной машине PM-3-1 (рис. 2.5) методом наложения на элементарную пробу материала разрушающего усилия F с фиксированием его и измерением разрывной длины L и относительного удлинения ε . Величину разрушающего усилия выражали в ньютонах, разрывную длину в метрах, относительное удлинение в %.



Рисунок 2.5– Разрывная машина: 1 - контакт реле отключения при максимальном усилии разрыва, 2 – нижний зажим, 3 – контакт отключения при разрыве образца, 4 – тумблер двухпозиционный, 5 – провод к реле отключения

Образцы имели ширину 15,0±0,5 мм длину между зажимами 60,0±0,5 мм. Скорость движения нижнего зажима устанавливали 25±5 мм/мин. При работе на разрывной машине, подключенной к компьютеру все значения в процессе измерения сразу в цифровом виде, выводились на дисплей.

Разрывная длина рассчитывалась по формуле:

$$L = (F \cdot L_0 / m_0) \times 10^3, \qquad (2.6),$$

где L - разрывная длина образца, м; F - разрушающее усилие, H; m_0 - масса разорванного образца, г; L $_0$ - начальная длина образца, м.

Относительное удлинение определяли по формуле:

$$\varepsilon = ((L - L_0)/L_0) \times 100,$$
 (2.7).

Определение среднего оптического диаметра волокон и его распределения по размерам

Для определения среднего оптического диаметра волокон и его распределения по размерам применяли сканирующий электронный микроскоп марки HitachiTM-1000 (рис. 2.6) с программным обеспечением Photoshop CS5.



Рисунок 2.6– Электронный сканирующий микроскоп HitachiTM-1000

На образец нетканого материала напыляли тонкий золото-палладиевый слой, позволяющий предохранить образцы от разрушения в процессе сканирования пучком электронов и получать при этом микрофотографии с большим увеличением. По полученным фотографиям волокон, обработанных в программе Photoshop CS5, определяют диаметр волокон, который равен

ширине волокна. Для построения диаграммы распределения волокон по размерам замеряли не менее 100 волокон.

Методика измерения диаметра средней поры волокнистого материала

Распределение пор по размеру определяли на поромере модели Coulter Роготег пузырьковым методом (рис. 2.7).



Рисунок 2.7-- Поромер модели Coulter Poromer

В фильтродержатель поромера устанавливали образец материала, предварительно смоченного жидкостью – порофилом. После этого через него прокачивали воздух, расход которого увеличивался. Момент, когда происходил проскок первого пузырька воздуха через материал, называется точкой раскрытия максимальной поры. Воздух прокачивался до тех пор, пока образец совсем не высохнет, после этого процесс повторяли, прокачивая воздух через сухой материал. Полученная зависимость пересчитывалась прибором в распределение пор по размерам.

Определение щелочестойкости волокнистых материалов

Суть методики заключается в измерении разрывной прочности волокнистых материалов до и после контакта *с* щелочью при T= 80°C в течение 36 часов. Образцы материалов погружали в закрытую ёмкость с щелочью, после истечения времени эксперимента их извлекали и промывали соляной кислотой до нейтрализации pH, с целью растворения образовавшихся между волокон кристаллов, после чего промывали дистиллированной водой и сушили при T= $20\pm5^{\circ}$ C. У высушенных образцов определяли прочность на разрыв. Материал считался щелочестойким, если потеря прочности после контакта с щелочью составляла менее 10%.

Метод определения щелочевпитываемости сепаратора

Сущность метода заключается в измерении привеса образца после его погружения в щелочь на 30 минут и стекания щелочи в течение 15 минут в вертикальном положении материала.

Для проведения исследования использовали аналитические весы, бюксы, эксикатор, шаблон 40мм×40 мм, пинцет, щелочь *КОН* (ГОСТ 4203-75).

Щелочевпитываемость рассчитывали по формуле:

$$B = (m_p - m_c)/m_c \cdot 100\%$$
 (2.8),

где B – щелочевпитываемость, %; m_c – масса сухого остатка, г; m_p – масса образца, пропитанного щелочью, г;

Метод определения толщины сепаратора

Метод основан на измерении толщины сепаратора при удельном давлении измерительного прибора н 9,8·10⁴ Па. Для измерения толщины применяли толщиномеры типа ТНБ с ценой отсчетного устройства 0,001 мм.

У сепаратора толщиной менее 0,03 мм определение толщины производили одновременно у 4-х слоев с пересчетом на 1 слой. У сепаратора толщиной 0,04–0,05 мм замеряли одновременно два слоя с пересчётом на 1 слой. Сепаратор толщиной более 0,06 мм замерялся в один слой. Толщина сепаратора определялась как среднее арифметическое из пяти образцов, измеренных по трем точкам. Определение электросопротивления сепаратора в растворе щелочи КОН

Электрическое сопротивление сепаратора определяли по разности электрического сопротивления определенного участка щелочи с сепаратором и электрического сопротивления того же участка щелочи без сепаратора.

Для проведения испытания использовали ячейку из оргстекла с платиновыми электродами (рис. 2.8), стакан на 150 мл, пинцет, шаблон 40мм×40 мм, щелочь *КОН* (х.ч.) удельного веса 1,3 г/см³.



Рисунок 2.8.– .Ячейка для определения электросопротивления электролитов и сепараторов: 1– корпус; 2 ---стеклянный капилляр; 3–фторопластовая трубка; 4 – термопара ХК;5– штуцер для выхода газа; 6– прокладка;7 – никелевые электроды; 8 – крышка;9 – сепаратор; 10 – прокладка и Ф–4;II - штуцер для заполнения электролитом.

Из каждого сепаратора вырезали 3 образца шаблонного размера. Измеряли толщину и опускали в стакан с раствором щелочи без окунания на 3 часа для равномерного смачивания. По истечении указанного времени проводили замеры.

Ячейку погружали в сосуд с раствором щелочи (электроды должны быть полностью опущены в щелочь) и измеряли сопротивление раствора щелочи без сепаратора – *Rщ*. Воздух удаляли покачиванием ячейки в растворе щелочи.

Затем между электродами в ячейку вставляли образец материала и измеряли электрическое сопротивление участка раствора щелочи с образцом сепаратора – *Rщс*. Электросопротивление замеряли в момент компенсации, который фиксировали сходящимися в прямую линию на экране осциллографа. Абсолютное электросопротивление единицы поверхности сепаратора определяли по формуле:

$$Rx = (R_{u,c} - R_{u,i}) \times S \qquad (2.9),$$

где R_{uc} – электросопротивление участка щелочи с сепаратором, Ом; R_{ul} – электросопротивление щелочи, Ом; S – площадь сепаратора, равная площади электродов, см².

Применение программы «Компьютерный молекулярный дизайн» Для определения численных значений параметров растворимости, поверхностного натяжения и молярного объема полимеров в работе использовали программу «Компьютерный молекулярный дизайн» [118].

Получение образцов нетканых материалов на установке капиллярного типа

Для получения образцов нетканых материалов использовали установку капиллярного типа (рис. 2.9), позволяющую варьировать параметры процесса электроформования, такие как расход прядильного раствора, напряжение, подаваемое на капилляр, расстояние от капилляра до осадительного электрода, количество и параметры обдувочной смеси, а также устанавливать влияние этих параметров на скорость волокнообразования и диаметр получаемых волокон.

В работе использовались различные прядильные элементы в зависимости от свойств системы «полимер–растворитель», параметров ЭФВ и необходимой структуры и свойств волокнистого материала.



Рисунок 2.9 – Схема процесса электроформования

Определение аэродинамического сопротивления в порах нетканых материалов

Аэродинамическое сопротивление нетканых материалов определяли как перепад давления ΔP (Па или мм. вод. ст. при скорости потока 1 см/с) на входе и выходе потока воздуха, проходящего с постоянной объемной скоростью V образец через известной площади, зажатый В фильтродержателе. Принципиальная схема установки для измерения аэродинамического сопротивления представлена на рис. 2.10

Установка состоит из запорного клапана (1); воздушного фильтра (2); редуктора (3); предохранительного клапана (4); регулирующего вентиля для установки заданной объемной скорости (5); ротаметра (6); металлического зажима для крепления образцов площадью 50 см² (7); дифференциального манометра (8); источника компрессорного воздуха.

61



Рисунок 2.10- Схема установки для измерения аэродинамического сопротивления

Сопротивление фильтрующего слоя материала ΔP прямо пропорционально линейной скорости фильтрации вплоть до нескольких десятков метров в секунду.

Определение основных параметров процесса

Для определения объемного расхода прядильного раствора (G) отбирали пробы волокон по времени. Зная параметры раствора, определяли G, см³/с:

$$G = m / N \times \rho_p \times t \times C, \ c M^3 / M u H \qquad (2.10),$$

где: *m*-масса сухого волокна, нанесенного на приемный электрод, г; N - количество капилляров; ρ_p — плотность раствора, г/см3; t — время нанесения, с; C - концентрация раствора, абс. ед.

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

Как было показано в главе 1 отечественные производители щелочных аккумуляторов до последнего времени активно применяли в качестве сепараторов нетканые материалы типа фильтров Петрянова (ФП) под торговыми названиями ФПП -10С, ФПП-20-СА, ФПП -10СГ на основе перхлорвинила. В настоящее время эти марки сепарационных материалов, ЭΦВ В получаемых методом промышленном масштабе, производит предприятие Esfil Tehno AS (Эстония) [119], используя разработки НИИФХИ им. Л.Я Карпова и бывшие советские технологии, внедренные на предприятии в г. Силамяе.

Российские же переработчики полимеров в последние годы испытывают серьезные проблемы с приобретением перхлорвинила, синтез которого не осуществляется. Это вызывает необходимость перехода на новое сырье, в качестве которого компании по производству нетканых материалов пытаются использовать хлорированный полиэтилен, а также полисульфон.

Из отечественных производителей одним из поставщиков сепарационных нетканых материалов на основе полисульфонов и хлорированного полиэтилена является компания ООО «Пластфильтр» г. Балаково. Материалы этой компании, по данным производителя, состоят из двух либо трех слоёв, основной из которых производят на основе полисульфона или хлорированного полиэтилена. Остальные выполняют функцию укрепляющего каркаса и защиты основного фильтрующего слоя и представляют собой нетканые материалы типа спанбонд на основе полипропилена. Одной из торговых марок компании является материал СПС-1,5Р ТУ 2282-002-26852835-2016 [120].

Несмотря на широкую рекламу продукции, ООО «Пластфильтр» не указывает марки полимеров, используемые в производстве сепарационных

материалов, что затрудняет анализ их функциональных свойств и не позволяет установить степень влияния на них состава прядильного раствора, структуры нетканого полотна, технологических параметров их производства, а также оценить их рабочий ресурс.

В табл. 3.1 приведены основные характеристики материалов на основе перхлорвинила промышленного производства, а также материалов на основе полисульфона и хлорированного полиэтилена.

\$1111 2007A						
TT V	Наименование материала					
Наименование показателеи	ФПП-10С	ФПП-20СА	СПС-1,5Р*	ФПП ХПЭ**		
Толщина, мкм	40-60	40-60	40-60	40-60		
Поверхностная плотность, г/м ²	25-30	25-30	15-25	25-30		
Средний диметр волокон, мкм	0,5-1,1	1,5-2,5	1,5-2,5	0,5-1,5		
Диаметр пор, мкм	6	9	3	5		
Щелочевпитываемость, %	130	100	-	-		
Электросопротивление, Ом см ²	0,055	0,075	-	-		
Прочность на разрыв, МПа	1,8	1,8	1,5	1,1		
Относительное удлинение при разрыве, %	25	25	30	27		

Таблица 3.1– Характеристики материалов из перхлорвинила ФПП-10С и ФПП-20СА

*- данные полученные экспериментально в настоящей работе

**-материал получен в ходе работы в ООО «Технологии электроформования»

На начальном этапе исследований материалы, полученные по технологии электроформования в настоящей работе, были обозначены как ФПП ХПЭ – материал на основе хлорированного полиэтилена, ФПП ПХВ – материал на основе перхлорвинила и ФПСФ – материал на основе полисульфона марки ПСК-1.

Основной задачей анализа являлось сравнение функциональных характеристик материалов, определяющих эффективность их использования для сепараторов химических источников тока с целью разработки научнообоснованных подходов к проектированию и производству новых нетканых полотен типа ФП с улучшенными показателями свойств [123]. Одним из «узких» мест в производстве сепарационных материалов является достижение требуемых показателей физико–механических свойств.

На рис. 3.1 приведены показатели разрывной длины (показатель, принятый в технологии электроформования и характеризующий прочность материала) и относительного удлинения при разрыве нетканых материалов разного химического состава с примерно одинаковой поверхностной плотностью, что обеспечивало адекватность оценки вклада конкретного полимера в прочностные показатели.





Видно, что практически все материалы при соблюдении равенства поверхностной плотности имеют близкие значения относительного удлинения. Значения разрывной длины материалов на основе перхлорвинила И полисульфона практически совпадают, материалов а для на основе хлорированного полиэтилена этот показатель значительно ниже.

Одной из обязательных технологических операций при производстве сепараторов является холодное прессование нетканых материалов при давлении 150–200 атм. Эта операция необходима для уменьшения толщины сепарационного материала, формирования устойчивой поры, уменьшения разброса пор по диаметрам, а также повышения показателей физико–механических свойств [123,124].

На рис. 3.2 приведены результаты изменения показателей разрывной длины и относительного удлинения нетканых материалов на основе перхлорвинила после процесса прессования при T= 25 ± 5 °C под давлением 200 $\pm 0,5$ атм. в течение 5 минут.



Рисунок 3.2 – Показатели физико-механических свойств нетканых материалов ФПП ПХВ до и после процесса прессования

Очевидно, что процесс прессования приводит к увеличению показателей прочностных свойств нетканых материалов на основе ПХВ, что, по-видимому, связано с достаточно высокой термопластичностью полимера, обеспечивающей релаксацию волокон полотен и их надежное скрепление друг с другом с образованием устойчивой «поры».

На рис. 3.3 приведены микрофотографии, характеризующие структуру материала на основе ПХВ до и после процесса прессования, из анализа которых можно сделать вывод о сохранении волокнистой структуры материалов при увеличении плотности упаковки волокон.

На рис. 3.4 приведены результаты изменения показателей физикомеханических свойств нетканых материалов на основе полисульфона. Учитывая более высокую жесткость цепи этого полимера, процесс прессования проводили при T= 25 ± 5 °C под давлением 200 ± 0.5 атм в течение 5 и 15 минут.



Рисунок 3.3 – Микрофотографии нетканого материала на основе перхлорвинила до (а) и после (б) процесса прессования



Рисунок 3.4 – Показатели физико-механических свойств нетканых материалов на основе полисульфона до и после процесса прессования

Как следует из рис. 3.4, прессование нетканых материалов на основе полисульфона, не зависимо от времени проведения процесса, практически не влияет на разрывную длину и относительное удлинение материала или немного снижает показатель относительного удлинения при увеличении времени прессования до 15 минут. Такое поведение, можно объяснить более низкой термопластичностью полисульфонов и повышенной жесткостью, которые препятствуют релаксации и зацеплению волокон. Из рис. 3.5 видно, что процесс прессования нетканых материалов на основе полисульфона в течение 15 минут приводит к трансформации волокнистой структуры материала в фрагментарно пленочную.



Рисунок 3.5– Микрофотографии нетканого материала на основе полисульфона до (а) и после (б) процесса прессования

В случае материалов на основе хлорированного полиэтилена ХПЭ (рис. 3.6) показатель разрывной длины при прессовании в течение 3 и 5 минут возрастает, однако в значительно меньшей степени, чем у материала на основе ПХВ, а относительное удлинение остается постоянным.



Рисунок 3.6– Показатели физико-механических свойств нетканых материалов на основе ХПЭ после процесса прессования

На рис. 3.7 представлены микрофотографии нетканых материалов на основе хлорированного полиэтилена до и после прессования, видно, что изменения в структуре материала минимальны, уплотнения не происходит, что вызывает обоснованные претензии к свойствам промышленных сепарационных материалов из хлорированного полиэтилена со стороны производителей аккумуляторов АО НИИХИТ.



Рисунок 3.7 – Микрофотографии материалов на основе перхлорвинила до (слева) и после (справа) прессования

На рис.3.8 приведены обобщенные результаты исследований показателей физико-механических свойств материалов разного химического состава после прессования. Видно, что прочностные характеристики ФПСФ соразмерны с показателями для ФПП ПХВ. При этом материалы на основе хлорированного полиэтилена уступают им как по прочности, так и по удлинению.



Рисунок 3.8 — Показатели физико-механических свойств нетканых материалов различного химического состава после процесса прессования

Как было показано в главе 1, одной из первостепенных характеристик сепарационных материалов для щелочных аккумуляторов является их устойчивость к рабочей среде электролита, т.е. к щелочи.

Для определения наличия или отсутствия деструкции, вызванной контактом с агрессивной щелочной средой, использовали образцы, полученные 000 «Технологии электроформования» близкой поверхностной B с Γ/M^2 . 38 соответствующей плотности промышленных плотностью сепарационных материалов (20-40 г/ м²), и средним диаметром волокон 1,1 (средний диаметр волокон во внешних слоях сепаратора) МКМ ИЗ полисульфона перхлорвинила (ПXB), марки (ПСК-1), хлорированного полиэтилена (ХПЭ), а также полистирола и фторполимера Ф-42. При выборе данных полимеров исходили из теоретических сведений о их устойчивости к действию кислот и щелочей (табл.3.2).

Поликор	Химическая стойкость в средах				
Полимер	Вода	Кислоты	Щелочи	Окислители	
Полистирол	5	4-5	5	3	
Перхловиинил	5	4	4	4	
Полисульфон	5	4-5	5	4-5	
Сополимер винилиденфторида и тетрафторэтилена	5	5	5	5	

Таблица 3.2- Химическая устойчивость полимеров к агрессивным средам [79]

Электролит представлял собой 29%-ный раствор *КОН* в воде. Обработку материалов проводили в течение 36 часов при T = 80°C с последующей промывкой водой и сушкой. В качестве критерия щелочестойкости использовали разницу в показателях разрывной длины и относительного удлинения до и после контакта материалов с электролитом (рис. 3.9).

Видно, что сепарационный материал из перхлорвинила устойчив к действию щелочи. Материалы на основе полисульфона и хлорированного полиэтилена потеряли от 25 до 50 % от первоначальной разрывной длины и поразному отреагировали на изменение относительного удлинения (рис. 3.9). Полученные экспериментальные данные не в полной мере согласуются с данными литературного источника (табл. 3.2), например, в части устойчивости к агрессивным средам фторопластов. Как показали исследования нетканый материал на основе Ф-42 после контакта с щелочью почернел и частично разрушился, несмотря на высокие показатели прочностных свойств до щелочной обработки.



Рисунок 3.9 – Сравнение показателей физико-механических свойств нетканых материалов разного химического состава до и после контакта с шелочью

Аналогичные результаты наблюдали с образцами на основе полистирола, что, по-видимому, связано с затруднением релаксационных процессов в волокнах вследствие полярности и высокой жесткости цепи полимера.

По показателям падения прочности очевидно, что использование хлорированного полиэтилена не целесообразно. Что касается полисульфона, то однозначного ответа на данной стадии исследований не было, поскольку полисульфоны представляют собой достаточно широкий круг разнообразных по строению цепи полимеров, обладают разной жесткостью, имеют разные *MM* и разные *MMP*. Поэтому результаты, полученные при использовании полисульфона марки ПСК-1, не валидны и требуют дополнительных исследований с применением других марок полимера.

Таким образом, проведенный в работе анализ образцов промышленных материалов ФПП показал, что прямая замена перхлорвинила на хлорированный полиэтилен и полисульфон марки ПСК-1 приводит к получению материалов с более низкими показателями физико-механических свойств, что, прежде всего, связано с особенностями их химического состава, структуры с ее последующей трансформацией при прессовании.

По результатам проведенного анализа и их обсуждения с представителями производителя химических источников тока АО НИИХИТ (Промежуточный акт, см. Приложение 1) была сформулирована задача по разработке новых сепарационных материалов типа фильтров Петрянова для замены на них сепараторов из хлорированного полиэтилена, которые не обладают необходимой устойчивостью к электролиту и не могут обеспечить эффективную бесперебойную работу аккумуляторов.

Перспективным представляется разработка материалов на основе полисульфона, при условии выбора марок полимера, устойчивых к действию электролита и обеспечивающих высокие прочностные показатели, а также дающиех возможность получения на их основе сепараторов с требуемой морфологией и характеристиками пористости.

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

Согласно описанию объектов исследования, представленных в главе 2, а также результатов предварительных исследований, приведенных в разделе 3.1, для получения сепарационных материалов методом электроформования волокон из растворов были выбраны следующие марки полисульфонов: Udel P-3500, ПСФ-150 (рис. 3.10), а также полифениленсульфон марки ПСБ-230 (рис.3.11), отличающийся от первых строением главной цепи.


Рисунок 3.10–Структурная формула полисульфонов марок Udel P-3500 LCD, ПСФ-150



Рисунок 3.11– Структурная формула полифениленсульфона марки ПСБ-

230

Согласно теории процесса электроформования, его практическая реализация, включая разработку состава прядильного раствора и подбор параметров процесса, во многом зависят от характера взаимодействия в системе «полимер–растворитель», особенно если стоит задача получения материалов с определенным диаметром волокон.

В работе для определения численных значений параметров растворимости, поверхностного натяжения и молярного объема использовали программу «Компьютерный молекулярный дизайн» [118]. При помощи программы были определены физические свойства полисульфонов исследуемых марок (табл.3.3), а также оценены параметры растворимости полимера и растворителей (табл. 3.4).

Известно, что полисульфоны растворяются в большом числе растворителей, наиболее часто применимыми из которых в процессе ЭФВ являются дихлорэтан (ДХЭ), циклогексанон (ЦГН) и хлороформ. Последний был исключен из экспериментов по причине его высокой проникающей способности и агрессивного воздействия на патрубки установок для электроформования волокон.

Показатель	Udel P-3500	ПСФ-150	ПСБ-230
Молярная масса	690	443	254
повторяющегося звена,			
г/моль			
Плотность, $\kappa \Gamma/M^3$	1250	1250	1270
Тст, К	465	467	480
Т нач. дестр, К	679	679	670
Молярный объем, см ³ /моль	353	353	370
Параметр растворимости,	21,0	21,0	22,0
$(/ J / c M^{-5}) 1 / 2$			
Поверхностное натяжение,	38,8	38,8	40,8
мH/м			

Таблица 3.3- Показатели физических свойств полисульфонов

Таблица 3.4- Соотношения параметра растворимости полисульфона и	И
растворителей, полученные расчетным методом	

Растворитель	Udel P-3500 LCD		ПСФ-150		ПСБ-230	
	А	В	А	В		
Дихлорэтан	0,930					
		0,904				
	А>В не растворяется		А>В не растворяется		А>В не растворяется	
Циклогексанон	1,001	1,006				
	А <В -растворяется		А <В -раство	оряется	А>В не ра	астворяется

Согласно алгоритму расчета, заложенному в программу «Компьютерный молекулярный дизайн», условный параметр «А», зависящий от характеристик полимера, сравнивался с условным параметром «В», характеризующим растворитель. Если параметр «А» меньше условного параметра «В», то полимер должен растворяться в растворителе, при А> В растворения не происходит [118].

Согласно данным, приведенным в табл. 3.4, полисульфон должен растворяться в циклогексаноне, но не растворяться в дихлорэтане.

При этом экспериментальные данные, представленные в табл. 3.5, показали растворимость полимера в обоих растворителях, причем в дихлорэтане полисульфоны растворялись легче и быстрее.

Растворитель	Udel P-3500	Udel P-3500 ПСФ-150	
	LCD		
Дихлорэтан	растворяется	растворяется	растворяется
Циклогексанон	растворяется	растворяется	растворяется
Хлороформ	растворяется	растворяется	растворяется

Таблица 3.5– Оценка растворимости полисульфона в растворителях экспериментальным методом

Таким образом, теоретические расчеты не в полной мере отражают истинную растворимость выбранных марок полисульфонов в ДХЭ и ЦГН, что может быть связано с отсутствием необходимых характеристик полимеров, вносимых в программу, вследствие неточных данных об их химическом составе и возможном присутствии примесей.

Известно, что на способность полимера растворяться в различных растворителях существенное влияние оказывает величина молекулярной массы полимера [121,122] В табл. 3.6 приведены значения молекулярных масс ММ, отношений *Mw/Mn* и энергии активации вязкого течения *E*_{акт} различных марок полисульфона. Молекулярную массу определяли по характеристической полисульфонов MMP вязкости растворов В дихлорэтане, методом гельпроникающей хроматографии и она практически совпала с программными Полученные данные позволили рассчитать энергию активации значениями. вязкого течения для исследуемых систем:

Таблица 3.6- Молекулярно-массовые характеристики полисульфонов

Марка	MM×103	Mw/ Mn*	Е _{акт} , кДж/моль**
полимера			
Udel P-3500	69,5	2,8	29,7
ПСФ-150	40,02	2,7	25,3
ПСБ -230	25,40	3,0	20,9

*Mw/ Mn*без учета низкомолекулярных пиков

**Энергию активации вязкого течения определяли у растворов 20% концентрации

Как следует из данных таблицы, при практически равном MMP, молекулярные массы полисульфонов различны. Значения E_{akm} , которые уменьшаются с уменьшением молекулярной массы полимеров достаточно высоки, по сравнению с гибкоцепными полимерами, такими как линейные полиэтилены (6 кДж/моль), полиизобутилены (10,5–2 12,1 кДж/моль) [79], что свидетельствует о принадлежности полимеров к жесткоцепным соединениям с примерно одинаковой жесткости цепи, не смотря на наличие в полисульфоне марки ПБС–230 дополнительного ароматического кольца.

В табл. 3.7 приведены результаты определения энергии активации вязкого течения для раствора ПСФ-150 в дихлорэтане и циклогексаноне.

Таблица 3.7 – Энергия активации вязкого течения растворов ПСФ-150 в дихлорэтане и циклогексаноне

Концентрация	Еакт, кДж/моль				
раствора	ПСФ-150 -дихлорэтан	ПСФ-150-циклогексанон			
20%	25,3	30,1			

Видно, что растворимость полисульфонов в циклогексаноне ниже, чем в дихлорэтане, так как известно, что энергия активации вязкого течения концентрированных растворов полимеров в плохих растворителях выше, чем в хороших.

Применительно к процессу ЭФВ, один и тот же растворитель может быть «хорошим» с точки зрения термодинамического сродства и «плохим» с технологической точки зрения. По величине энергетических затрат на формирование волокон, лучшим технологическим растворителем является тот, для которого значение вязкости при равной концентрации полимера меньше. То есть «хороший» с термодинамической точки зрения растворитель будет «плохим» с технологической точки зрения, так как при одном и том же значении вязкости концентрация полимера в «хорошем» с термодинамической точки зрения растворителе будет больше, чем в «плохом». Исходя из этого, после удаления растворителя количество сухого вещества в готовом волокне будет меньше, и, как следствие, будет меньше производительность процесса за Поэтому единицу времени. для производства нетканых волокнистых материалов методом электроформования предпочтительнее использование лучшего по технологическому качеству растворителя [87,125,126].

Одним из определяющих параметров полимерного раствора, от которого зависят как энергетические затраты на волокнообразование, так и диаметр формируемых волокон, является их вязкость. Исследование динамической вязкости растворов проводили на ротационном вискозиметре Reotest 2.

Ha рис. 3.12.-3.14 приведены зависимости вязкости растворов полисульфонов концентрации В дихлорэтане, ОТ ИХ a также смеси растворителей ДХЭ: ЦГН в соотношениях: 80:20;50:50;40:60. В чистом ЦГН процесс волокнообразования носил неустойчивый характер и наблюдалось аэрозольное распыление прядильного раствора.



Рисунок 3.12 – Зависимость динамической вязкости формовочных растворов от концентрации полисульфона марки Udel P-3500 LCD при разных составах растворителей



Рисунок 3.13 – Зависимость динамической вязкости формовочных растворов от концентрации полисульфона марки ПСФ -150 при разных составах



Рисунок 3.14 – Зависимость динамической вязкости формовочных растворов от концентрации полисульфона марки ПБС -230 при разных составах растворителей

Видно, что лучшим растворителем, 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 40:60 об. %, так как при одинаковой концентрации всех исследуемых растворов, они обладают наименьшей вязкостью.

Как было показано в главе 1, в начальный момент выхода раствора из формующего капилляра имеют место сдвиговые деформации. В этих условиях полимерный раствор может проявлять аномалию вязкости, которая влияет на диаметр волокон.

Проведенные исследования растворов всех исследуемых марок полимера в диапазоне концентраций от 10 до 15% в дихлорэтане и смеси дихлорэтана с циклогексаноном в соотношении (50:50) в диапазоне напряжений сдвига от 50 до 500 Па и градиентах скоростей от 50 до 400 сек-¹ показали, что они не проявляют аномалию вязкости и демонстрируют ньютоновское течение (рис. 3.15 а, б). Вероятнее всего, перестройка структуры в растворах полисульфонов под действием сдвига компенсируется тепловым движением макромолекул, которое восстанавливает первоначальную структуру. Также такой эффект может быть связан с относительно невысокой молекулярной массой исследуемых полисульфонов и наличием в них низкомолекулярных «хвостов», что, несмотря на относительно высокое значение полидисперсности 2,8 (табл.3.4), приводит к ньютоновскому характеру течения их растворов.

Таким образом, на основании вышесказанного, можно предположить, что для растворов полисульфонов в дихлорэтане и его смеси с циклогексаноном вязкость на начальном участке формования жидкой нити равна наибольшей ньютоновской вязкости прядильного раствора, следовательно она не будет оказывать существенного влияния на диаметр получаемых волокон в момент выхода прядильного раствора из капилляра.

В целом на основании проведенных исследований установлено, что значения энергии активация вязкого течения для полисульфонов исследуемых марок находятся в симбатной зависимости с их молекулярной массой и уменьшаются в ряду Udel P-3500(*MM*=69,5)> ПСФ–150 (*MM*=40,02)>ПСБ -230

(*MM*=25). При этом достаточно высокие значения энергии активации говорит о принадлежности полимеров к жесткоцепным соединениям.



б

Рисунок 3.15 – Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для растворов полисульфонов в 1,2-дихлорэтане (а) и циклогексаноне (б)

Показано, что лучшим термодинамическим растворителем для полисульфонов является ДХЭ, для которого характерно наибольшее увеличение динамической вязкости с ростом концентрации полимеров, а лучшими технологическими растворителями – смеси ДХЭ: ЦГН, так как при одинаковой концентрации всех исследуемых растворов, в этих растворителях они обладают наименьшей вязкостью.

Установлено, что растворы полисульфона в ДХЭ и смеси ДХЭ и ЦГН концентрацией от 10 до 15 % 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 зависимости от вязкости прядильных растворов, будет аналогичен закономерностям, характерным для ньютоновских жидкостей и будет в большей степени определяться технологическими параметрами процесса электроформования в возможном диапазоне их варьирования.

3. З Исследование процесса получения волокон из полисульфонов

Помимо полимерного состава для материалов щелочных аккумуляторов, огромную роль играет их морфология и структура. Эти материалы относятся к материалам мембранного для которых необходимы типа, высокая проницаемость, низкое гидродинамическое сопротивление и «устойчивая пора», которая обеспечивает неизменность и долговечность функциональных свойств ХИТ. Эти характеристики зависят не только от состава прядильной композиции, но И от технологических параметров процесса электроформования.

Говоря о структуре нетканых материалов для сепараторов, следует отметить, что наиболее важными параметрами являются средний и максимальный диаметр пор, который прежде всего зависит от диаметра формируемых волокон.

Большинство рассмотренных в разделе 3.1 промышленных образцов сепарационных материалов имеют многослойную структуру, которая в большей степени отвечает условиям работы аккумуляторов и способствует решению тех компромиссных задач, которые стоят перед сепаратором. Слои на основе ультратонких волокон с диаметром менее 0,5 мкм необходимы для обеспечения проницаемости и защиты аккумулятора от роста дендритов, слои из микроволокон большего диаметра играют роль каркаса и защищают фильтрующий слой от механических повреждений. Также необходим рациональный способ скрепления этих слоев, обеспечивающий крепкое когезионное или адгезионное зацепление волокон и создание устойчивой поры.

Исходя из вышесказанного в работе была поставлена задача разработки многослойного композиционного материала из защитных внешних слоев на основе волокон со средним диаметром порядка 1-2 мкм (ориентируясь на ФПП-10С) и функционального внутреннего слоя из волокон наноразмерного диапазона (порядка 300 нм)

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

Исследование процесса волокнообразования из растворов полисульфона всех исследуемых марок в дихлорэтане показало, что при концентрации полимера 5% процесс волокнообразования носит нестабильный характер и получение бездефектных равномерных волокон невозможно даже при увеличении электропроводности растворов.

На рис. 3.16 на примере ПСФ-150 приведена микрофотография волокон, полученных из 12 % раствора ПСФ-150 в ДХЭ (динамическая вязкость раствора 0,3 Па×с, объемный расход 0,110 см³/мин, электропроводность 8,0-10⁻⁴ См/м, напряженность электростатического поля 0,6-10⁴ В/м).



Рисунок 3.16– Микрофотография волокон, полученных из 12 % раствора ПСФ-150 в ДХЭ

82

На рис. 3.17 приведены результаты определения распределения волокон по диаметру.

Видно, что повышение концентрации раствора и изменение параметров электроформования, в частности повышение электропроводности, привело к получению волокон со средним диаметром порядка 1,4-1,6 мкм, но полидисперсным распределением по диаметрам. При этом даже существенное увеличение электропроводности раствора до 8,0-10⁻⁴ См/м не позволило получить волокна с диаметром менее 1 мкм.



Рисунок 3.17-Распределение волокон полисульфона марки ПФС 150 по

диаметрам

Известно, что одним из возможных вариантов уменьшения диаметра волокон является применение более высококипящего растворителя, которым для полисульфонов является циклогексанон.

Экспериментальные процесса волокнообразования исследования растворов полисульфонов в смеси ДХЭ: ЦГН (50:50) показали, что наиболее стабильный процесс прядения характерен для растворов с концентрацией 10-1,5-2,5 Па×с. (объемный расход $c M^3/MИН$, 15 % И вязкостью 0.15 электропроводность 4,0-10-3 См/м, напряженность электростатического поля 1,3-10⁵ В/м). Соблюдение вышеперечисленных параметров позволило получить волокна с оптическим диаметром 0,6–0,8 мкм (рис. 3.18 на примере ПСФ Udel P-3500 LCD) при этом материал имел не такое широкое распределение волокон по диаметру (рис. 3.19)



Рисунок 3.18– Микрофотография волокон, полученных из 10 % раствора ПСФ марки Udel P-3500 LCD в смеси ЦГН-ДХЭ (50:50)



Рисунок 3.19– Распределение волокон полисульфона марки ПСФ Udel Р-3500 LCD по диаметрам

В ходе проведения исследований с полисульфоном марки ПСБ– 230 было установлено, что для формования волокна с диаметром 0,4–0,7 мкм необходимо использовать 20% раствор в смеси ДХЭ: ЦГН (70:30) вязкостью 0,8 Па×с, электропроводностью 1,2-5,0 ×10 -3 Ом ⁻¹м⁻¹). При этом процесс являлся низко производительным по скорости.

В табл. 3.8 приведены обобщенные данные по определению условий получения волокон с диаметром менее 1 мкм из растворов полисульфонов различных марок методом электрокапиллярного формования.

Параметры процесса		ΠCΦ			
	ПСФ Udel P-3500	ПСФ 150	ПСБ-230		
ДХЭ: ЦГН	50:50	50:50	30:70		
Концентрация раствора,%	10-15	10-15	20		
Вязкость раствора, Па×с	0,43	1	1		
Электропроводность раствора, Ом -1м-1	9,0×10 ⁻⁴ -6,5×10 ⁻³	1,3–5,5 ×10 ⁻³	1,2–5,0 ×10 -3		
Ср. опт. диаметр волокон, мкм	0,3-0,7	0,5-0,8	0,4-0,8		

Таблица 3.8– Условия получения волокон с диаметром менее 1 мкм из растворов полисульфонов различных марок

В целом, на основании исследований процессов волокнообразования из полисульфонов различных марок установлено, что при соблюдении определённых параметров процесса электроформования, таких как вязкость, электропроводность, объемный расход прядильного раствора, а также в зависимости от состава прядильных композиций, можно добиться стабильного процесса получения нетканых материалов с определённым диаметром волокон (табл. 3.8).

С целью получения волокон диаметром менее 1 мкм процесс волокнообразования нужно вести из растворов полимеров в смеси ЦГН с ДХЭ. При этом, для получения волокон диаметром 0,5–0,8 мкм из полисульфона марки ПСФ-150 необходимо использовать в качестве растворителя смесь ДХЭ с ЦГН, при содержании последнего не ниже 50%. При этом концентрация полимера в растворе должна быть 10%, вязкость 1,0 Па×с, электропроводность $1,3-5,5 \times 10^{-3}$ Ом ¹м⁻¹.

Для формования волокон с диаметром 0,3–0,7 мкм из полисульфона марки Udel 3500 можно рекомендовать следующий состав: концентрация раствора полимера 10–15 %, растворитель ДХЭ:ЦГН, с содержанием последнего не менее 50 об.%, вязкость–0,43 Па ×с, электропроводность 9,0×10 $^{-4}$ – 6,5×10 $^{-3}$ Ом $^{-1}$ м⁻¹.

Для формования волокна из раствора полисульфона марки ПСБ– 230 с диаметром 0,4–0,7 мкм необходимо использовать 20% раствор в смеси ДХЭ :ЦГН (30:70) вязкостью 0,8 Па×с, электропроводностью 1,2-5,0 ×10⁻³ Ом ⁻¹м⁻¹).

С точки зрения обеспечения производительности процесса и уменьшения диаметра волокон предпочтительнее использование полисульфонов ПСФ-150 и Udel P-3500.

Подаваемое напряжение на капилляр, которое в процессе экспериментов варьировали от 20 до 40 кВ, не оказывало существенного влияния на скорость волокнообразования и диаметр получаемых волокон.

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

В основу проектирования состава и структуры нетканых материалов для производства щелочных аккумуляторов были заложены результаты исследований, описанные в главе 3, а также теоретически обоснованная концепция о необходимости создания многослойных материалов с разным размером пор во внешних и внутренних слоях.

Помимо этого, принимая во внимание необходимость дополнительной обработки нетканых материалов методом прессования для увеличения показателей физико-механических свойств и появления устойчивой поры, необходимо было выбрать оптимальный способ и режим уплотнения, которые позволят придать материалу градиентную морфологию с переходом от микрок субмикронному строению и разрешат компромисс между прочностью и сохранением фильтрующих свойств материала.

Учитывая низкую производительность капиллярного метода формирования волокон, которая была отмечена в ходе эксперимента, а также зная преимущества в этом электроаэродинамического способа ЭФВ, в работе было принято решение о его апробации для получения внутреннего функционального слоя сепарационного материала.

Известно, что наряду с более высокой производительностью, метод электроаэродинамического формования позволяет перерабатывать менее концентрированные растворы, а также увеличивать в смеси растворителей долю растворителя менее термодинамически совместимого с полимером, в данном случае циклогексанона, а также уменьшить диаметр формируемых волокон [52]. Но, при этом недостатком аэродинамического метода, является получение волокон с очень низкими показателями физико-механических свойств из-за постоянных обрывов струи.

Исходя из вышесказанного очевидно, что наружные микрослои этим методом производить нецелесообразно, а для внутреннего слоя из нановолокон – не критично, т.к. основную механическую нагрузку несут внешние слои. При этом можно поднять производительность за счет дополнительной аэродинамической силы, фактически это многоструйный режим с одного формовочного элемента (форсунки). Еще один плюс аэродинамического метода: нет необходимости обувать парами растворителя кончик капилляра в случае низколетучих растворителей.

Все вышеперечисленное было положено в основу проектирования и получения сепарационных материалов для щелочных аккумуляторов на основе полисульфона марки Udel P-3500 LCD.

Исходя из результатов, изложенных в предыдущей главе для формования нетканых материалов с диаметром волокон более 1 мкм, использовали электрокапиллярный метод, а для внутренних – метод электроаэродинамического формования

Для экспериментов использовали растворы полимера 10 - 15% концентрации. В качестве растворителя для формирования внешних слоев применяли дихлорэтан, а ДЛЯ внутреннего – смесь дихлорэтана с циклогексаноном с содержанием последнего -50%. 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).

Говоря о структуре нетканых материалов для сепараторов, следует наиболее отметить, что важными параметрами являются средний И максимальный диаметр пор, поскольку материал выполняет в том числе фильтрующую роль. Принимая во внимание, что в процессе ЭФВ, особенно по по электроаэродинамическому методу, образуется множество волокон разной наиболее удобной длины (преимущественно коротких), структурной характеристикой материала является средний оптический диаметр волокон, с ростом которого прямо пропорционально растёт средний диаметр поры

88

материалов. Из эмпирических исследований [50,87] известно, что, в общем случае, средний диаметр поры в три раза больше среднего диаметра волокна.

На рис. 4.1 представлена зависимость среднего оптического диаметра волокна от вязкости растворов ПСФ в ДХЭ и смеси растворителей ДХЭ: ЦГН (50:50).

Кривые носят логарифмический характер, согласно которому увеличение вязкости раствора приводит к увеличению значения среднего оптического диаметра волокон. Резкое увеличение диаметра волокон можно наблюдать в интервале низких значений вязкости от 0,5 до 1 Па ×сек с последующим переходом кривых на плато.

Наличие точки перегиба связано с тем, что вязкость является стабилизирующим фактором, обеспечивающим неразрывность струи. Чем выше вязкость, тем меньше времени остается движущим электростатическим силам на вытяжку волокна.



Рисунок 4.1 – Влияние динамической вязкости раствора ПСФ-3500 в ДХЭ и его смеси с ЦГН на средний оптический диаметр волокон

В растворах термодинамически хорошего растворителя ДХЭ, который также является легколетучим компонентом, поскольку его температура кипения практически в 2 раза ниже Т_{кип} циклогексанона, происходит практически линейное увеличение диаметра волокон. Быстрое испарение растворителя приводит к уменьшению времени вытяжки волокна.

Из приведенной зависимости видно, при какой вязкости раствора ПСФ-3500 в 100% ДХЭ можно получить волокна с диаметром от 1,5 до 3 мкм. Из раствора полимера в смеси ДХЭ: ЦГН (50:50) % об. от 0,1 до 1,0 мкм. В последнем случае уменьшение диаметра волокон происходит за счет увеличения времени вытяжки при увеличении доли высококипящего растворителя (ЦГН).

На рис. 4.2 представлена зависимость среднего оптического диаметра волокна от концентрации ПСФ в ДХЭ 100% и в смеси ДХЭ: ЦГН (50:50)

Кривые аналогичны кривым рис.3.13,3.14, носят логарифмический характер и показывают увеличение значения среднего оптического диаметра волокон с ростом концентрации раствора.



Рисунок 4.2 – Влияние концентрации раствора ПСФ-3500 в ДХЭ и его смеси с ЦГН на средний оптический диаметр волокон

Из приведенных зависимостей видно, что для раствора ПСФ в чистом низкокипящем растворителе ДХЭ имеет место самый широкий диапазон диаметров волокон, поэтому этот параметр легче всего изменять, варьируя концентрацию.

На рис. 4.3 приведены микрофотографии нетканых материалов, полученные из 5 и 10 % раствора ПСФ -3500 в смеси ДХЭ: ЦГН (50:50). Видно, что в случае применения 5% раствора в материале возникает множество дефектов в виде аэрозольных капель на волокне. В случае применения раствора 10% концентрации формируется равномерная структура без видимых дефектов.



Рисунок 4.3 – Микрофотографии волокон, полученных из растворов ПСФ а- 5%; б-10% концентрации

Принимая во внимание результаты, приведенные выше, в работе предложена концепция получения сепарационного материала типа фильтров Петрянова, представляющего собой единый трехслойный «пакет», состоящий из двух внешних слоев, содержащих волокна диаметром 1,6–3 мкм и внутреннего слоя из волокон диаметром менее 1 мкм. Для получения внешних слоев использовали раствор ПСФ-350 в чистом дихлорэтане, для внутренних раствор ПСФ-3500 в смеси ДХЭ: ЦГН (50:50).

На рис. 4.4 приведены микрофотографии нетканых материалов, поученных из раствора ПСФ в ДХЭ со средним диаметром волокон 1,4 мкм (внешние слои сепарационного материала) и растворов ПСФ-3500 в смеси

ДХЭ: ЦГН (50:50) со средним диаметром 800 нм (внутренний функциональный слой.



Рисунок 4.4 – Микрофотографии нетканых материалов на основе ПСФ -3500. а–растворитель ДХЭ (внешний слой); б– растворитель ДХЭ: ЦГН (50:50) (внутренний функциональный слой). Концентрация растворов 10 %

Как было показано в главе 1, сепарационные материалы для щелочных аккумуляторов, разработанные в НИИФХИ им Л.Я. Карпова изготавливались из растворов перхлорвинила электрокапиллярным методом. При этом каждый слой формировался отдельно, а потом скреплялся с остальными методом холодного прессования (рис. 4.5).

В настоящей работе для получения нетканых материалов была использована видоизмененная технология, представленная Блок-схемой (рис. 4.6).

Для реализации предложенной технологии отдельно готовили два прядильных раствора из полисульфона марки ПСФ- Udel P 3500.. Для внешних слоев использовали раствор полимера в дихлорэтане, для внутреннего в смеси ДХЭ и ЦГН в соотношении 50:50. Концентрация прядильных растворов составляла 10%. Внешний слой формировали электрокапиллярным методом, внутренний электроаэродинамическим [127].

В отличие от электрокапиллярного метода, метод электроаэродинамического формования предусматривает возможность раздува струи раствора, выходящей из капилляра потоком воздуха (рис.4.7).



Рисунок 4.5– Блок–схема производства сепарационных материалов электрокапиллярным методом с последующей постобработкой методом холодного прессования





Рисунок 4.6– Блок–схема производства сепарационных материалов комбинированным методом с последующей постобработкой методом каландрования



Рисунок 4.7 – Схема получения волокон из растворов полимеров методом электроаэродинамического формования

где 1-компрессор, 2-рвентиль регулировки; 3-монометр; 4- источником высокого напряжения; 5- вольтамперметр; 6-емкость с полимерным раствором; 7-форсунка(капилляр) с устройством для подачи воздуха от компрессора; 8- вентиль подачи воздуха; 9- манометр регулирования подачи воздуха; 10- расщепление струи под действием аэродинамических сил сжатого воздуха (конус Тейлора); 11, 12- заземленный электрод для формирования нетканого полотна

Согласно Блок–схеме (рис. 4.6), на первой стадии получали двухслойный материал, состоящий из нижнего микроволокнистого слоя и верхнего, состоящего из волокон наноразмерного ряда (рис. 4.8).



Рисунок 4.8–Двухслойный полуфабрикат, состоящий из нижнего слоя на основе микроволокон и верхнего на основе нановолокон

Сепарационный материал получали перемоткой двух рулонов, сформированных вышеописанным способом, в один, где нанослои обоих полуфабрикатов оказывались внутри, после чего его сматывали в рулон и подвергали термообработке при температуре 50°C для удаления остаточного растворителя.

Таким образом, готовый сепарационный материал представлял собой трехслойную конструкцию с двумя внешними слоями на основе волокон микроразмерного ряда и внутреннего из волокон с наноразмерным диаметром (рис. 4.9).



Рисунок 4.9– Трехслойный материал с двумя внешними слоями из микроволокон и внутреннего из нановолокон

Как было показано в главе 1, обязательной операцией в производстве сепарационных материалов является холодное прессование, цель которого придание материалу дополнительной прочности при сохранении пористости, необходимой для эффективной фильтрации, беспрепятственного перемещения ионов через сепаратор, обеспечения требуемого сопротивления электролита в порах, а также фиксация размера пор.

В настоящей работе полученный трехслойный материал каландровали с использованием многофункционального каландра с системой гладких и рифленых валов (каландр марки Bulros FM650A) (рис. 4.10), которые могут работать автономно или последовательно. В случае постобработки с

применением только рифленых валов, материал дополнительно уплотнялся без существенного изменения пористости.



Рисунок 4.10– Схема каландрования трехслойного сепарационного материала

Замена холодного прессования на каландрование горячими валами была связана с высокой температурой стеклования полисульфонов, которая в среднем составляет порядка 182°С–190 °С.

Однако, вопреки прогнозу, в отличие от сепарационных материалов на основе перхлорвинила, где операция холодного прессования обеспечивает скрепление отдельных слоев в единый композиционный материал, увеличивает показатели физико-механических характеристик сепаратора, приводит к получение устойчивой поры, метод каландрования не зависимо от вида применяемых валов не оказал такого влияния на полисульфоновые полотна.

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

Согласно первому, была проведена модификация прядильного раствора путем добавления к полисульфону полистирола в соотношении 70: 30. Выбор полистирола был обусловлен его более низкой термостойкостью по сравнению

с полисульфоном, что могло бы обеспечить необходимые когезионноадгезионные связи между слоями сепаратора.

Для реализации второго варианта исходили из возможности использования остаточного растворителя в материале после процесса ЭФВ, содержание которого согласно литературным данным может составлять от 5 до 22% мас.

Для апробации второго варианта из свежеполученного материала на основе полисульфона методом частичной отгонки растворителя добивались его остаточного содержания в полотне не более 3–5% мас, после чего материал подвергали горячему каландрованию. Температуру каландрования варьировали от 110 до 160°С, исходя из необходимости «подрастворения» волокон только в точках контакта, без существенного изменения пористости и перехода к полупленочной структуре.

В качестве критериев результативности вариантов модификации материалов использовали показатель изменения максимального диаметра поры и прочность связи между слоями до и после каландрирования (табл. 4.1).

Как следует из данных, приведенных в табл.4.1, максимальный диаметр поры для материалов, полученных методом ЭФВ, достаточно большой. При этом очевидно, что в результате каландрования происходит их нивелирование, и средний диаметр поры уменьшается в 3–3,5 раза.

Видно, что прочность связи между слоями и разрывная длина у материала только из полисульфона в среднем в 2,5 раза больше, чем у материалов из смески волокон полисульфона и полистирола. Это, повидимому, связано с плохой термодинамической совместимостью полимеров, что приводит к появлению в структуре волокон границ раздела фаз, снижающих когезионную прочность между волокнами и между отдельными слоями сепарационного материала.

Полученные результаты, потребовали проведения более детальных исследований процесса каландрования материалов, содержащих остаточный растворитель.

Показатели свойств	Вариант модификации			
материала	Применение в качестве прядильного раствора смеси ПСФ-ПС	Постобработка материала, содержащего остаточный растворитель, на каландре		
Макс. диаметр пор до каландрирования, мкм	17	23		
Макс. диаметр пор после каландрирования, мкм	6	9		
Прочность связи между слоями, Н/м	9	21		
Разрывная длина, м	410	945		

Таблица 4.1 – Влияние способа модификации композиционных

материалов на показатели свойств сепарационных материалов

4.2 Постобработка нетканых сепарационных материалов методом каландрования

Для выбора типа каландровых валов и оптимальных режимов постобработки нетканых сепарационных материалов был проведен обширный эксперимент, включающий обработку при разных температурно–временных режимах и давлении в зазоре как между гладкими, так и между рифлеными валами (табл.4.2).

Режимы каландрирования	Среднее аэродинамическое		Прирост
	до после каландрирования каландрирования		%
Т = 115°С, Р = 0,3 МПа, V=5 об/мин	28	53	190
Т = 100°С, Р = 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
Т = 150°С, Р = 0,2МПа, V =6,5 об/мин	25	35	140
Т = 150°С, Р = 0,3МПа, V =6,5 об/мин	24	38	160
Т = 160°С, Р = 0,2МПа, 5 об/мин	27	47	170

Таблица 4.2 – Влияние режимов каландрирования на показатель аэродинамического сопротивления нетканых материалов

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.

Одной из основных эксплуатационных характеристик сепарационного материала, которая напрямую связана с внутренним объемом порового пространства и пористостью, является щелочевпитываемость.

На рис. 4.11 приведены результаты влияния температуры каландрования на щелочевпитываемость нетканых материалов. Давление между валами каландра в ходе эксперимента не менялось и составляло 0, 3 МПа при скорости каландрования 6,5 об/мин.



Рисунок 4.11 – Влияние типа каландра и температуры каландрования на щелочевпитываемость нетканых материалов на основе полисульфонов

Как видно из графика, 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 показателя впитывания щелочи, что говорит о более деликатном воздействии на материал и меньшем влиянии на пористость материала.

Таким образом, по совокупности полученных результатов, с учетом не значительного повышения аэродинамического сопротивления и

несущественного снижения щелочевпитываемости, наиболее благоприятными условиями каландрования является режим T = 130°C, P =0,3 МПа, V =6,5 об/мин.

Говоря о разработке сепарационного нетканого материала, следует отметить, что одним из актуальных вопросов является получение оптимальных характеристик пористости, задача которой обеспечить беспрепятственное прохождение ионов электролита от анода к катоду по максимально длинному пути для обеспечения наибольшей емкости конденсатора.

Для измерения диаметра пор и их распределения по размерам использовали пузырьковый метод, описанный в разделе 2.2. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 4.3

Таблица 4.3– Характеристики пористости нетканых материалов, содержащих различные слои

лиаметр волокон		Диаметр пор			
внешнего/внутреннего слоя, мкм	поверхностная плотность г/м ²	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	

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.

На рис. 4.12 приведены результаты определения распределения пор по диаметрам

Видно, что у материала без внутреннего слоя, распределение по диаметрам пор шире в 3 раза, чем у материалов, в состав которых наряду с внешними слоями входит мелкопористый внутренний. Большая однородность материала в совокупности со снижением максимального диаметра поры является препятствием для возникновения точек «пробоя» при эксплуатации химических источников тока, а также предотвращает рост дендритов.





На рис. 4.13 представлена, полученная в работе [61] графическая зависимость скорости прорастания дендритов кадмия от диаметров волокон сепарационного материала.

Из графика видно, что с уменьшением диаметра волокна с 5 до 0,3 мкм скорость прорастания дендритами кадмия в сепараторах снижается в 350 раз.

Функциональная зависимость скорости прорастания дендритов кадмия от диаметров волокон хорошо описывается формулой:

$$\bigvee_{np} = 1,025335d^{-1,762}exp \left\{ 0,08243d^2 \right\}$$
(4.1) [61]

где – V_{np} скорость прорастания дендритов кадмия, м/с; d – диаметр волокон, мкм. Коэффициенты формулы определялись по методу наименьших квадратов после логарифмирования.



Рисунок 4.13 – Влияние диаметра волокон на скорость прорастания дендритов кадмия [61]

В табл. 4.4 приведены данные экспериментальных и расчетных значений скорости прорастания дендритов кадмия от диаметров волокон для материалов на основе перхлорвинила.

Таблица 4.4– Экспериментальные и расчетные данные скорости прорастания дендритов кадмия в зависимости от диаметра волокон сепарационного

материала

Диаметр	волокон,	V _{пр} эксп.	V _{пр} расч
МКМ			
5		1,4×10 ⁻⁸	1,37×10 ⁻⁸
2		2,0×10 ⁻¹⁰	2,8×10 ⁻¹⁰
0,3	3	1,1 ×10 ⁻¹¹	1,14 ×10 ⁻¹¹

Исходя из высокой сходимости экспериментальных и расчетных значений, приведенная математическая зависимость дает возможность прогнозировать скорость прорастания дендритов кадмия через нетканые сепараторы с определенным диаметром волокон.

Можно предположить, что скорость прорастания кадмия через

сепаратор, изготовленный из волокон полисульфона в смесевом растворителе, диаметром 0,1 мкм снизится в 100 раз по сравнению с сепаратором, изготовленным из волокон диаметром 2 мкм, а для волокон диаметром 0,01 в 10000 раз.

Таким образом, в работе были предложены новые технологические и технические решения, которые включали в себя:

-замену получении внутреннего функционального при слоя ЭΦВ сепарационного материала капиллярного метода на более производительный электроаэродинамический, который предусматривает дополнительное воздействие на струю раствора сжатого воздуха;

-сокращение цикла производства, путем получения двух полотен, в которых на каждый микроволокнистый слой формовали слой из нановолокон с последующим дублированием полуфабрикатов и получением единого пакета с нанослоем внутри;

-замену полного термостатирования нетканого полотна на операцию снижения содержания растворителя (методом отгонки) с последующим применением нового метода постобработки сепарационного материала методом горячего каландрования с применением рифленых валов

Совокупность вышеперечисленных решений схематично показана на рис.4.14.

Реализация разработанной технологии позволила получить в производственных условиях ООО «ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ» трехслойный сепарационный материал, состоящий их двух наружных слоев со средним диаметром волокон 1,4 мкм и поверхностной плотностью 11 г/м² и внутреннего слоя из волокон со средним диаметром 0,4 мкм и поверхностной плотностью 6 г/м², обладающего высокой щелочевпитываемостью и регламентируемой прочностью (Приложение 2).



Рисунок 4.14 – Получение сепарационного нетканого материала по видоизмененной технологии

4.3 Гидрофилизация сепарационного материала и его испытания в электрохимической ячейке

Как было показано в главе 1, одним из важных этапов производства сепарационных материалов является их гидрофилизация с целью повышения щелочевпитываемости. В ряде ранее проведенных работ было показано, что самым простым и при этом достаточно эффективным способом гидрофилизации нетканых материалов является их обработка поверхностно– активными веществами, которые можно вводить как в формовочный раствор, так и применять для пропитки уже сформированных и уплотненных сепарационных материалов [61, 64].

В работе [64] было установлено, что в случае введения ионогенных ПАВ непосредственно в прядильные растворы, при их формовании под действие электрического поля может происходить переориентация дифильных молекул модификатора с образованием новой поверхности раздела. Электростатическое поле «вытягивает» гидрофильную часть молекулы ПАВ на поверхность раздела фаз, а гидрофобная часть, имеющая большее сродство к гидрофобному полимеру и растворителям, остается в растворе (рис.4.15)

Однако более поздняя работа [61] показала, что эффект от такой модификации не сопоставим с теми сложностями, которые возникают в связи с необходимостью соблюдения ряда условий, таких как наличие растворимости ПАВ в растворителе полимера, отсутствие или допустимое влияние на электропроводность раствора и его вязкость, а также обеспечение требуемых структурных характеристик функциональных свойств получаемых И материалов. Так, например, в случае использования алкиларилсульфоната, который не совместим с дихлорэтаном, его необходимо предварительно растворять в этиловом спирте и только после этого вводить в раствор ДХЭ. При этом концентрация этилового спирта должна быть не ниже 4%, во избежание образования коллоидного раствора [64].



Рисунок 4.15 – Схема адсорбции ионогенного ПАВ из раствора на поверхности сухого волокна (а) и в момент формования волокна из раствора в электростатическом поле (б) [64].

В настоящей работе для гидрофилизации нетканых материалов было применено два метода. При использовании неионогенного ПАВ ОП –7 его вводили непосредственно в прядильный раствор или применяли для пропитки уже сформированного полотна. В случае использования алкиларилсульфоната применяли только метод пропитки.

Для реализации первого метода модификации, на основании предварительных экспериментов, проведенных с использованием лабораторной капиллярной установки, были установлены концентрация и содержание ОП- 7, необходимые для достижения рабочей электропроводности раствора и требуемой смачиваемости нетканого волокнистого материала электролитом (раствором щелочи).

В табл. 4.5, в качестве примера, приведены характеристики технологических растворов для получения гидрофильных волокон диаметром 1,5 мкм из раствора полисульфона в дихлорэтане.

Таблица 4.5 – Характеристика прядильных растворов, модифицированных ОП-7

Характеристика раствора				Условия пр	оядения	
ПСФ	ДХЭ	ОП 7	Вязкость	Электро-	Объем раствора	Влажность
			Па× с	проводность	см ³ /с кап×10 ⁻³	воздуха,%
				$C_M \times_M \times 10^{-4}$		
10	89	1	0,5	2,1	6	30
10	88	2	0,5	3,4	6	35
10	86	4	0,5	6,0	6	35
10	84	6	0,5	8,3	5	40
10	83	7	0,5	9,6	4	45

Следует отметить, что процесс струеобразования, вытягивания и сушки волокна, его перенос к осадительному электроду, а также формирование слоя нетканого материала протекало устойчиво, без каких- либо нарушений стабильности процесса ЭФВ.

В табл. 4.6 в качестве примера, приведены свойства гидрофильных волокон диаметром 1,5 мкм

Характеристика раствора			Характеристики материала			
ПСФ	ДХЭ	ОП 7	Щелоче-	Высота	Электросопроти	
			впитываемость,%	капиллярного	вление Ом×м	
				поднятия, мм		
10	89	1	0	0	0,55	
10	88	2	140	5	0,30	
10	87	3	780	18	0,06	
10	86	4	1300	20	0,04	
10	84	6	1500	33	0,02	
10	83	7	1500	33	0,02	

Таблица 4.6- Характеристики нетканого материала, модифицированного ОП -7

Как следует из данных, приведенных в таблице, для достижения высоких показателей гидрофильности и низкого электрического сопротивления в порах сепаратора по электролиту, необходимы материалы, полученные из растворов полимера в ДХЭ с содержанием ПАВ ОП-7 не менее 40%.

В табл. 4.7 приведены показатели физико-механических свойств нетканых материалов, содержащих 40 % ПАВ.

Таблица 4.7- Физико-механические показатели нетканого материала,

модифицированного ОП – /	мо	дифиц	ированного	ОП -7
--------------------------	----	-------	------------	-------

Материал	Толщин	Диаметр	Показатели физико-механических свойств	
	а, мкм	пор, мкм	Прочность, МПа	Относительное
			-	удлинение, %
ПСФ-ДХЭ-	60	3-9	1,5	30
ОП-7(40%)				

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 электролизу 29% раствором *КОН* при T= 80 ⁰C. Химическую стойкость сепараторов оценивали визуально, а также по изменению его физико-механических характеристик и содержанию в электролите хлор-иона и карбонатов.
При вскрытии электрохимической ячейки с сепаратором, содержащим 40% ОП–7 было установлено, что практически все слои разрушены, а в электролите обнаружено 32–36 г/л хлор-ион а и 50–55 г/л карбонатов калия.

В случае пропитки готового материала раствором ОП–7 (концентрация 5г/л), при вскрытии электрохимической ячейки было обнаружено разрушение только одного слоя со стороны анода, при этом прочностные свойства уменьшились в 10 раз, а содержание хлор-иона и карбоната калия составили 27 и 50 соответственно (табл.4.8)

Таблица 4.8 – Характеристики нетканых сепарационных материалов, и состава электролита после испытаний в электрохимической ячейке

Материал	Толщина,	Показатели физи	Содержание, г/л		
	МКМ	свойств			
		Прочность, МПа Относительное		Cl^{-}	K ₂ CO ₃
			удлинение, %		
ПСФ-					
ПСФ - ОП-7 (40%)	60	0,3	6-8	32-36	50-55

В табл. 4.9 приведены результаты пропитки сепарационного материала раствором алкиларилсульфоната 1 % концентрации. Полное разрушение наблюдалось только у первого слоя, прилегающего к аноду, механическая прочность второго слоя сохранилась, а эластичность уменьшилась в два раза по сравнению с исходными показателями. В электролите после испытаний обнаружено 4,6-4,7 хлор-ионов и 9-10 г/л карбоната калия.

Таблица 4.9 – Характеристики нетканых сепарационных материалов, и состава электролита после испытаний в электрохимической ячейке

Материал	Толщина,	Показатели физи	Содержание, г/л		
	МКМ	свойств			
		Прочность, МПа	Относительное	Cl^{-}	K ₂ CO ₃
			удлинение, %		
ПСФ	60	1,5	60	4,6-4,7	9-10
алкиларилсуль					
фонат (1%)					

В целом проведенные исследования показали, что химическая стойкость

гидрофильных нетканых сепараторов почти в два раза выше, чем у сепаратора ИЗ не модифицированных нетканых материалов, а электрическое сопротивление в порах гораздо ниже. При этом наиболее эффективным способом гидрофилизации является обработка готовых нетканых сепараторов ΠAB. ионогенным который за счет стерического эффекта групп алкиларилсульфокислот, равномерно распределяющихся по поверхности ультратонких волокон, затрудняет подход к ним химически агрессивных групп ОН и кислорода.

В табл. 4.10 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 ТУ на сепарационный материал ФПП-10 С на основе перхлорвинила.

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

Материал	ρ _{пов} , г/м ²	h, мкм	Щелочевпитываемость, %	Электросопротивле ние, Ом×см ²	d _{пор} , мкм
ФПП-10С	22-24	40-60	Не менее 130	Не более 0,055	Не более б
Гидрофили зация без постобраб отки на каландре	24-27	80-137	587-654	0,014-0,025	1,9-2,2
Гидрофили зация с постобраб откой на каландре	24-27	44-57	144-293	0,032-0,036	1,1-1,6

Таблица 4.10 – Характеристики разработанного сепарационного материала* после испытаний в электрохимической ячейке

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

Прессование на каландре и гидрофилизация разработанного материала позволили достичь толщины сепарационного материала как у промышленного прототипа, снизить диаметр пор в 1,5 раза и обеспечить щелочевпитываемость в размере 150-300%. Вследствие уплотнения материала имело место незначительное увеличение электросопротивления, по сравнению с материалом без каландрования, при этом его значение остается меньше порогового. Стоит отметить, что данный показатель зависит не от среднего диаметра пор функционального слоя, а от пористости композиционного материала в целом, которая уменьшается вследствие тепловой обработки.

Видно, что разработанный материал из полисульфона, обработанный на каландре и гидрофилизованный алкиларилсульфонатом, по своим характеристикам не уступает материалу ФПП-10С на основе перхлорвинила и может быть рекомендован для оснащения щелочных аккумуляторов.

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 ×10-3 Ом ⁻¹м⁻¹. Для полисульфона Udel P–3500 LCD: растворитель – смесь ДХЭ с ЦГН (50:50), концентрация раствора 10–15 %, вязкость 0,43 Па ×с, электропроводность 9,0×10 -4 – 6,5×10 -3 Ом -1м-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 ×10 -3 Ом -1м-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

113

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 полуфабрикате 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: $T = 150^{\circ}$ C; P = 0,3МПа; скоростью вращения валов V = 6,5 об/мин.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Большой энциклопедический словарь / гл. ред. А. М. Прохоров. -М.: Советская энциклопедия. – 2002. — 1628 С.

2. Абакумова Ю.П. Химические источники тока. –СПб: СПбГУ. – 2004. – 26 С.

3. Андреев И.Н. Электрохимические устройства ХИТ. – Казань: Изд-во КГТУ. –1999. –84 С.

 Бурков А.Ф История электротехники до конца 19 века. – Владивосток: Морской Гос. Ун-т.– 2006. – 153 С.

5. Лебедев О.А. Химические источники тока. –СПб.: ЛЭТИ. – 2002. – 55 С.

6. Таганова А.А, Бубнов Ю.И., Орлов С.Б. Герметичные химические источника тока: Элементы и аккумуляторы. Оборудование для испытаний и эксплуатации: Справочник. – СПб.: Химизма. – 2005. – 264 С.

7. Химические источники тока: Справочник // Под редакцией Н.В. Коровина и А.М. Скундина. – М.: Издательство МЭИ. –2003.– 740 С.

8. Хрусталев Д.А. Аккумуляторы. – М.: Изумруд. –2003. – 224 С.

9. Шпак И.Г. Химические источники тока. –Саратов: СГТУ. – 2003. – 95
 С.

10 .Аксютёнок М.В. Моделирование зарядно-разрядных процессов на кадмиевом электроде никель-кадмиевого аккумулятора Текст научной статьи по специальности «Химические науки» // М.В. Аксютёнок, А.А. Москвичёв, Ю.Л.Гунько, О.Л. Козина, М.Г. Михаленко. –2018. – №4. – С.96-98.

11. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Химический_источник_тока (дата запроса 19.10.2022)

12. URL: https://ya.ru/images/search?from=tabbar&img (дата запроса 25.09.2023)

13. История возникновения электрических батарей. Междунар. науч. пед. интернет-журнал. – М.– 2016. (Электронный ресурс: https://best-energy.com.ua/ support/battery/684-bu-101 (дата запроса18.04.2021))

Багоцкий В.С. Скундин А.М. Химические источники тока. – М.:
 Энергоатомиздат. – 1981. – 360 С.

15 Варыпаев В.Н., Дасоян М.А., Никольский В.А. Химические источники тока. – М.: Высшая Школа. – 1990. —240 С.

16. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Никель-кадмиевый_аккумулятор (19.10.2020)

17. Кубасов В.Л., Зарецкий С.А. Основы электрохимии. – М.: Химия. – 1985. – 168 С.

18. Давидов А. О. Теоретическое описание и анализ механизмов протекания деградационных процессов в электрохимических аккумуляторах при их эксплуатации в объектах ракетно-космической техники //Авиационно-космическая техника и технология. – 2023. – №. 3. – С. 89-98.

19. Чуриков А.В., Казаринов И.А. Современные химические источники тока. – Саратов. – 2018. – 49 С.

20. Арзуманян Н., Микаэлян А., Данелян А. Топливные элементы - вчера, сегодня, завтра. //Альтернативная энергетика и экология. –2005. – №10.– С.65-68

21. Ибрагимов Р.Г. Современные технологии производства сепараторов для аккумуляторных батарей из полимерных материалов. / Р.Г. Ибрагимов, Е.С. Нефедьев, Р.Т. Галлямов, М. И. Хайруллин // Вестник технологического университета. –2019. –Т.20.– №18.– С.52-64.

22. URL: http://www.akku-vertrieb.ru (19.10.2022)

23.URL:https://ya.ru/images/search?from=tabbar&img_url=https%3A%2F%2. (дата запроса 24.09.2022)

24. Luis A. Selis and Jorge M. Seminario Dendrite formation in silicon anodes of lithium-ion Batteries// RSC Adv.– 2018.–№ 8– PP.5255–5267

25. Животинский П.В. Пористые перегородки и мембраны в электро¬химической аппаратуре. Л.: Химия. – 1973– С.141.

26. Щетанов, Б.В. Способ получения пористого композиционного материала для сепараторов щелочных аккумуляторных батарей / Б.В. Щетанов, Ю.А. Ивахненко, Е.В. Семенова, В.Г. Максимов, Н.М. Варрик // Патент RU

2298261 С1, 10.11.2005. Заявка № 2005134774/09 от 10.11.2005, опубликовано 27.04.2007

27. Каблов, Е.Н. Композиционный материал для сепараторов щелочных аккумуляторных батарей и способ его получения / Е.Н. Каблов, Б.В. Щетанов, Ю.А. Ивахненко, Е.В. Семенова, В.Г. Максимов, Н.М. Варрик //Патент RU 2279159 C1, 21.10.2004. Заявка № 2004130771/09 от 21.10.2004, опубликовано 27.06.2006

28. Щетанов, Б.В. Способ получения пористого композиционного материала для сепараторов щелочных аккумуляторных батарей / Б.В. Щетанов, Ю.А. Ивахненко, Е.В. Семенова, В.Г. Максимов, Н.М. Варрик // Патент RU 2298261 С1, 10.11.2005. Заявка № 2005134774/09 от 10.11.2005, опубликовано 27.04.2007

29. Томба, Ник Дж. Пористый безасбестовый разделитель и способ его изготовления / Ник Дж. Томба, Ричард Л. Роумайн, Майкл С. Моутс, Томас Ф. Флоркевич, Дуглас Дж. Васкович, Эдвард С. Казимир // Патент RU 2395137 С2, 07.09.2006. Заявка № 2008113438/09 от 07.09.2006, опубликовано дата 20.07.2010

30. Груздев, А.И. Пористая электродная подложка / А.И. Груздев, Ю.В. Морозов, В.М. Подледнев, В.Л. Туманов // Патент RU 2208269 C1, 28.01.2002. Заявка № 2002101884/09 от 28.01.2002, опубликовано 10.07.2003

31. Щетанов, Б.В. Композиционный материал для сепаратора щелочных аккумуляторных батарей / Б.В. Щетанов, Ю.А. Ивахненко Ю.А., Е.Н. Каблов Е.Н., А.Ю. Берсенев, Е.В. Семенова Е.В., В.Г. Максимов, Н.Ф. Плуталов Н.Ф. // Патент RU 2231868 C1, 18.11.2002. Заявка № 2002130742/09 от 18.11.2002, опубликовано 27.06.2004

32. Животинский П.В., Бессонова Т.М. Сепараторы для свинцовых аккумуляторов// Сборник работ по химическим источникам тока. Выпуск 7. Л.: Энергия. – 1972.– С. 81-91

33. Захарьян, А.А. Нетканый микропористый материал для сепараторов химических источников тока и способ его получения / А.А. Захарьян, Б.Ф.

Садовский, А.К. Будыка, Ю.Н. Филатов, С.Г. Саакян // Патент RU 2307428 C2, 21.10.2003. Заявка № 2003131003/09 от 21.10.2003, опубликовано 27.09.2007

34. Садовский, Б.Ф. Нетканый микропористый материал для сепараторов химических источников тока и способ его получения / Б.Ф. Садовский, А.К. Будыка, Ю.Н. Филатов, А.А. Захарьян, С.Г. Саакян // Патент RU 2279157 C2, 20.06.2002. Заявка № 2003131004/09 от 20.06. 2002, опубликовано 07.09.2003

35. Садовский, Б.Ф. Нетканый микропористый материал для сепараторов химических источников тока и способ его получения / Б.Ф. Садовский, А.К. Будыка, Ю.Н. Филатов, А.А. Захарьян, С.Г. Саакян // Патент RU 2279158 С2,15.04.2001. Заявка № 2003131005/09 от 15.04.2001, опубликовано 04.06.2003

36. Садовский Б.Ф. Разработка новых плотных пористых материалов на основе слоев ультратонких волокон. Дис. канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова– 1958.–213 С.

37. Щетанов, Б.В. Способ получения пористого композиционного материала для сепараторов щелочных аккумуляторных батарей / Б.В. Щетанов, Ю.А. Ивахненко, Е.В. Семенова, В.Г. Максимов, Н.М. Варрик // Патент RU 2298261 С1, 10.11.2005. Заявка № 2005134774/09 от 10.11.2005, опубликовано 13.05.2005

38. Кореляков, А.В. Формовочная смесь для сепараторов свинцовокислотных аккумуляторов и способ ее приготовления / А.В. Кореляков, Д.В. Хорин, С.А. Разинков // Патент RU 2562258 C1, 05.08.2014. Заявка № 2014132378/04 от 05.08.2014, опубликовано 10.09.2015

39. Xavier, A. Organic electrolyte electrochemical system including a polymeric separator / Andrieu Xavier, François Boudin, Ib Ingemann Olsen // Patent US 6274276, 25.11.1997. Application № US08/977,051 from 25.11.1997, published 14.08.2017

40. Юдина, Е.В. Сепаратор для химического источника тока и способ его изготовления / Е.В. Юдина, М.П. Тиунов, И.И. Локтев, А.Л. Синявин, Т.Б. Хабарова, И.Г. Чапаев // Патент RU2 051446 C1, 26.03.1992. Заявка № 5043938/07 от 26.03.1992, опубликовано 27.12.1995

41. Барсукова, С.П. Состав для получения микропористого материала и способ получения микропористого материала / С.П. Барсукова, Э.А. Некрасова, А.Н. Карев, Н.С. Валеев, Л.И. Павленко, Е.С. Степанов, Л.Н. Козлов, Ю.А. Редькин, В.Г. Васильев, В.Т. Волынкин, О.В. Крепак // Патент RU 1838345 С1, 23.08.1991. Заявка № SU915005043A от 23.08.1991, опубликовано 30.08.1993

42. URL: https://www.polymery.ru/letter.php?n_id=1328&cat_id=3 (дата запроса 24ю09ю2022)

43. URL: https://www.polymery.ru/letter.php?n_id=1328&cat_id=3 (дата запроса 24.09.2024)

44. URL: https://battery.nt-rt.ru/images/manuals/2-produkciya- sobstvennogo-proizvodstva.pdf (дата запроса 20.09.2024)

45. URL: https://www.polymery.ru/letter.php?n_id=1328&cat_id=3 (дата запроса 24.09.2024)

46. Аракелов, Г.Г. Ткань сепарационная / Г.Г. Аракелов, М.А. Рябчикова, Л.В. Седова, В.Ф. Котова, Н.В. Румянцева, О.Г. Екатеринина, М.Р. Кузьмичев // Патент RU 91073 U1, 24.09.2009. Заявка № 2009135459/22 от 24.09.2009, опубликовано 21.01.2010

47. 张一村刘渊民郭柯丽原当辉余胜肖楠 Woven fabrics characterised by the material, structure or properties of the fibres, filaments, yarns, threads or other warp or weft elements used // Патент CN 104328577 A, 05.11.2014. Заявка № CN201410618098.7A от 05.11.2014, опубликовано 14.09.2016

48. Цебренко М.В., Виноградов Г.В., Аблазова Т.И., Юдин А.В. О механизме явления специфического волокнообразования при течении расплавов смесей полимеров // Колоидный журнал. – 1976– том 38, Вып. 1– С. 200-203

49. Генис А. В. Разработка научных основ получения волокнистых материалов из расплавов полимеров аэродинамическим способом. Дисс. д.т.н.– 1998.–499 С.

50. Филатов Ю. Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ процесс). М.– 2021. – 231С.

51.URL:https://yandex.ru/images/search?

from=tabbar&img_url=https%3A%2F%2

Fstudfile.net%2Fhtml%2F2706%2F410%2Fhtml_9Fx13oTrlp.Vb4j%2Fhtmlconvd-VMQbAY_html_c03a6656556d83d7.png&lr=213&pos=1&rpt=simage&text=Cxeмa %20электрокапиллярной%20установки%20для%20получения%20волокон%20м етодом%20электроформования%20и3%20растворов (дата запроса 24.09.2024)

52. Филатов И.Ю., Филатов Ю.Н., Якушкин М.С. Электроформование волокнистых материалов на основе полимерных микро- инановолокон история, теория, технология, применение// Вестник МИТХТ. – 2008– Т. 3– № 5.– С 3-18

53. Зябицкий, А. Теоретические основы формования волокон. М.: Химия. –1979. – 504 С.

54. Петрянов И.В., Садовский Б.Ф., Козлов В.И., Сиротин А.Д. и др. Поисковые работы по получению новых материалов ФП на основе ультратонких волокон для перегородок НК аккумуляторов. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова. – 1964.–№.104.–117 С.

55. Садовский Б.Ф. Разработка новых плотных пористых материалов на основе слоев ультратонких волокон. Дис. канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова– 1958.–213 С.

56. Schmidt, K. Storage battery with separator of dumbbell-shaped fibers / Klaus Schmidt, Harald Hoffmann, Erich Fahrback // Patent US 4137379, 19.04.1977. Application № US05/788,869, from 19.04.1977, published 30.01.1979

57. Артеменко, С.А. Материал для сепараторов щелочных аккумуляторов / С.А. Артеменко, М.Н. Байкулов, А.П. Шираевский, В.А. Волынский, А.А. Захарьян, В.Г. Мамагулашвили, Б.Ф. Садовский, Е.Н. Ушакова, И.П. Токарева, В.Т. Чевтаева, Л.М. Болотина, Л.В. Конкина, С.А. Юсупова // Патент RU 95108510 A1, 25.05.1995. Заявка № 95108510/07 от 25.05.1995, опубликовано 27.04.1997

58. Мгалоблишвили, Ю.В. Способ изготовления сепаратора / Ю.В. Мгалоблишвили, О.Ф. Мотынга, Д.Г. Чхаидзе // Патент RU 1781737, 22.08.1989. Заявка № 4747741 от 22.08.1989, опубликовано 15.12.1992

59. Захарьян, А.А. Нетканый микропористый материал для сепараторов химических источников тока и способ его получения / А.А. Захарьян, Б.Ф. Садовский, А.К. Будыка, Ю.Н. Филатов, С.Г. Саакян // Патент RU 2307428 C2, 21.10.2003. Заявка № 2003131003/09 от 21.10.2003, опубликовано 27.09.2007

60. Конюхова, С.В. Нетканый материал для сепараторов свинцовокислотных аккумуляторных батарей / С.В. Конюхова, Н.В. Пузанова, Н.В. Кашанова, Л.Н. Карышенская // Патент RU 94039 651 A1, 21.10.1994. Заявка № 94039651/07 от 21.10.1994, опубликовано 27.07.1996

61. Мамагулашвили В.Г. Разработка и создание волокнистых сепарационных материалов ФП для щелочных химических источников тока с повышенной энергоёмкостью. Дис. к.т.н. Москва. – 2021–176 С.

62. Воробьев Н.К., Годнев И.Н. и др. Кн.: Строение вещества. Термодинамика.; Кн.2: Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. Кн.1-2. Изд. 2, перераб. и доп.М.–1995. –832 С.

63. Галушкин Д. Н. Нестационарные процессы деградации в щелочных аккумуляторах, закономерности и технологические рекомендации. ЮРГТУ (НПИ). – 2018. –С.89-103.

64. Тимофеев В.Б. Физико-химическая модификация фильтра Петрянова для сепараторов химических источников тока. Дисс. к т н.– 1983.–151 С.

65.Дасоян М.А., Новодережкин В.В., Томашевский Ф.Ф. Производство электрических аккумуляторов. М.: Высшая школа. –1970.– 428 С.

66. Ратинян А.Л Прикладная электрохимия. Л.: Химия. – 1977.– 536 С.

67. Бюллер К.-У., Тепло- и термостойкие полимеры, пер. с нем. М.– 2014.–245 С.

 Воробьева Г. Я. Химическая стойкость полимерных материалов М.: Химия. –2018. – 296 С.

69. Зенитова Л.А. Полисульфон как функциональный полимерный материал и его производство / Л.А. Зенитова, Е. М. Штейнберг // Международный научно-исследовательский журнал. – 2022.– №6

70. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. СПб.: Научные основы и технологии. – 2021. –416 С.

71. Зенитова Л.А. Полисульфон как функциональный полимерный материал и его производство / Л.А. Зенитова, Е. М. Штейнберг // Международный научно-исследовательский журнал. –2012. –№6 (6).URL: https://research-journal.org/archive/7-6-2012-november/polisulfon-kak-

funkcionalnyj-polimernyj-material-i-ego-proizvodstvo (дата обращения: 27.09.2024).

72. Гуляев А.И. Технология электроформования волокнистых материалов на основе полисульфона и полидифениленфталида. Дисс. к.т.н.– 2009.–155 С.

73. Гуляев А. И., Филатов Ю. Н., Будыка А. К., Мамагулашвили В. Г. Исследование волокнистого материала на основе полисульфона, полученного способом электроформования //Шестые Петряновские чтения: сборник трудов международной конференции. М.– 2009 – С. 176–189

74. Гуляев А. И., Филатов Ю. Н., Будыка А. К Исследование электроформованного волокнистого материала из полисульфона// Вестник МИТХТ. – 2008.– Т. 3.– № 3 – С. 23–30.

75. Ли, Г., Стоффи Д., Невил К. Новые линейные полимеры / Г. Ли, Д.
Стоффи, К. Невил. М.: Химия. –1972 г. – 280 С.

76. Милицкова, Е.А. Ароматические полисульфоны,
 полиэфир(эфир)кетоны, полифениленоксиды и полисульфиды // Е.А.
 Милицкова, С.В. Артемов. М.: НИИТЭХИМ. – 1990 г.–101 С.

77. Салазкин, С.Н. Ароматические полимеры на основе псевдохлорангидридов / С.Н. Салазкин // Высокомолекулярные соединения. –
 2004. –Т. 46.– № 7.– С. 1244-1269

78. Крайкин, В.А. Термические превращения полиариленфталидов и их производных. Автореферат дисс. д. х. н.– 2008. – 50 с.

79. Энциклопедия полимеров: [в 3 томах] / ред. коллегия: В. А. Каргин (гл. ред.) и др. М.: Сов. Энциклопедия. – 1972.– 1224 С.

80. Тростянская, Е.Б. Теплостойкие линейные полимеры / Е.Б. Тростянская, М.И. Степанова, Г.И. Рассохин. Ростов-на-Дону. – 2002 г. –132 С.

81. Болотина Л.М. Развитие исследований в области химии и технологии ароматических полисульфонов / Л.М. Болотина В.П. Чеботарев // Пластические массы. — 2003. –№ 11.–С.12-18.

82.URL:http://www.solvavadvancedpolymers.com.SolvayAdvancedPolymers (дата запроса 24.09.2024)

83 URL: https://xumuk.ru/encyklopedia/2/3573.html(дата запроса 24.09.2024)

84.URL:https://dpva.xyz/Guide/GuideMatherials/Resines Elastomers Plastics Polimers /DiscriptionOfElastomers/PSUPESPPSU/ (дата запроса 24.09.2024)

85. URL: http://www.infotable.ru/production/полисульфоны (дата запроса 24.09.2024)

86. URL: https://sdelanounas.ru/blogs/133592/(дата запроса 24.09.2024)

87. Филатов, Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). М.: Нефть и Газ. – 1997 г. –297 С.

88.URL:https://i.pinimg.com/originals/ed/77/af/ed77af910a2c565b3cb5952db 918c4a8.png (дата запроса 24.09.2024)

89. URL: https://www.anl.gov/sites/www/files/CFC_feature.jpg(дата запроса 24.09.2024)

90.Дмитриенко Т.Г. Роль гидроксокомплексов кадмия в механизме шунтообразования Ni-Cd аккумуляторов: дисс. к. х. н. – 2018. – 259 С.

91. Luis A. Selis and Jorge M. Seminario Dendrite formation in silicon anodes of lithium-ion batteries// RSC Adv.– 2018–№ 8.– PP.5255–5267- 5255

92. P. Bai, J. Li, F. R. Brushett and M. Z. Bazant, Transition of lithium growth mechanisms in liquid electrolytes// Energy Environ. Sci.– 2016–№ 9(10). –PP. 3221–3229.

93. Z. S. Guo, J. Y. Zhu, J. M. Feng and S. Y. Du, Direct in situobservation and explanation of lithium dendrite of commercial graphite electrodes//RSC Adv.– 2015.– №5(85). –PP 69514–69521.

94. B. R. Wu, Q. Liu, D. B. Mu, H. L. Xu, L. Wang, L. L. Shi, L. Gaiand F. Wu, Suppression of lithium dendrite growth byintro ducing a low reduction potential complex cation in the electrolyte// RSC Adv.– 2016–№ 6(57). –PP.51738–51746.

95. M. Jacoby, Energy storage cryo-electron microscopy images battery dendrites// Chem. Eng. News. – 2017–№ 95(44). –P.10.

96. A. Jana and R. E. Garcia, Lithium dendrite growth mechanisms in liquid electrolytes// Nano Energy. – 2017.–№ 41. –PP. 552–565.

97. H. Lee, X. D. Ren, C. J. Niu, L. Yu, M. H. Engelhard, I. Cho, M. H. Ryou, H. S. Jin, H. T. Kim, J. Liu, W. Xu and J. G. Zhang. Suppressing Lithium Dendrite Growth by

Metallic Coating on a Separator//Adv. Funct. Mater. – 2017.–№ 27(45). – 1704391.

98. K. Park and J. B. Goodenough. Dendrite-Suppressed Lithium Plating from a Liquid Electrolyte via Wetting of Li3N// Adv. Energy Mater. – 2017– 37(19). – 1700732.

99. M. Saito, T. Nishimura, D. Yanagida, S. Satoh, K. Nishiumi, R. Akuta and K. Okamoto. Suppression of Dendrite Formation by Using a Hydrogel Separator for Zinc Alkaline Battery//Electrochemistry. –2017.–№85(10). –PP. 637–639.

100.

URL:

https://virtustec.ru/image/catalog/Izobrazheniyadlyastatej/starenielitij-ionnihakb.png (дата запроса 24.09.2024)

101. Kishimoto, T. Separator for alkali-zinc battery / Tomonori Kishimoto Mitsuo YamaneTakehito Bogauchi Yoshihiro Eguchi // Patent US5320916A, 20.12.1991. Application № US07/920,288 from 20.12.1991, published 14.06.1994

102. Kishimoto, T. Separator for alkali-zinc battery / Tomonori Kishimoto Mitsuo YamaneTakehito Bogauchi Yoshihiro Eguchi // Patent US 5547779 A, 10.12.1993. Application № US08/164,730 from 10.12.1993, published 20.04.1993 103. Махов С. В. и др. Сепарационный материал, полеченный методом электроформования, для литий-ионных аккумуляторов//Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии. – 2018. – С. 162-164.

104. Галушкин Н. Е. и др. Возможность теплового разгона в никелькадмиевых аккумуляторах фирмы Saft //Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2014. – №. 3 (178).

105. URL: https://www.dreamweaverintl.com/technology.html (дата запроса 4.12.2023)

106. Давидов А. О. Теоретическое описание и анализ механизмов протекания деградационных процессов в электрохимических аккумуляторах при их эксплуатации в объектах ракетно-космической техники //Авиационно-космическая техника и технология. – 2012. – №. 3. – С. 89–98.

107. Ершов И. П., Сергеева Е. А., Зенитова Л. А, Абдуллин И. Ш. Модификация синтетических волокон и нитей. Обзор С.136-143 (электронный pecypc https://cyberleninka.ru/article/n/modifikatsiya-sinteticheskih-volokon-i-nitey-obzor/viewer) (дата запроса 24.09.2024)

108. Wu G. M., Lin S. J., Yang C. C. Preparation and characterization of high ionic conducting alkaline non-woven membranes by sulfonation //Journal of membrane science. $-2019. - T. 284. - N_{\odot}. 1-2. - C. 120-127.$

109. Takai, Y. Separator material for storage batteries and method for making the same / Yousuke Takai, Toyohiko Sano, Isao Ikkanzaka // Patent US 5204197 A, 25.03.1991. Application № US07/673,910 from 25.03.1991, published 20.04.1993

110. Wu G. M., Lin S. J., Yang C. C. Preparation and characterization of high ionic conducting alkaline non-woven membranes by sulfonation //Journal of membrane science. $-2006. - T. 284. - N_{\odot}. 1-2. - C. 120-127$

111. Моисеев, В.Н. Способ изготовления сепаратора для аккумулятора /
В.Н Моисеев, И.И. Мокрецов, С.Н. Сечин // Патент RU 2074457 С1, 26.12.1994.
Заявка № 94044056/07 от 26.12.1994, опубликовано 27.02.1997

112. J. Fang, A. Kelarakis, Y.-W. Lin, C.-Y. Kang, M.-H. Yang, C.-L. Cheng, Y. Wang, E. P. Giannelis, L.-D.Tsai. Physical// Chemistry Chemical Physics. –2011.– №13. –PP. 14457-14461.

113. Kritzer P. Separators for nickel metal hydride and nickel cadmium batteries designed to reduce self-discharge rates //Journal of power sources. $-2004. - T. 137. - N_{\odot}. 2. - C. 317-321.$

114. Kopkane D. et al. Improvement of Mechanical Properties of Mortar Reinforced by Cold Plasma Treated Polypropylene Fibres //Advanced Science Letters. $-2023. - T. 19. - N_{\odot}. 2. - C. 429-432.$

115. L. M. Cernák, L. Cernáková, I. Hudec, D. Kovácik and A. Zahoranová. Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge and Its Applications for In-line Processing of Low-Added-Value Materials. // The European Physical Journal Applied Physics. -2009.– Vol. 47, No. 2.– P. 22806.

116. Gancarz I., Bryjak M., Ciszewski A. Microwave Plasma-Initiated Grafting of Acrylic Acid on Celgard 2500 Membrane to Prepare Alkaline Battery Separators— Characteristics of Process and Product// Journal of Applied Polymer ScienceVolume .–2009.–PP. 868-875

117. X.G. Wei, Ch. S. Ju, M.H. Zhu, J. Ch. Ren,J //Power Sources.- 2003.-№5.-PP. 442-445

118. Аскадский, А.А. Компьютерное материаловедение полимеров, т.1. Атомно-молекулярный уровень / А.А. Аскадский, В.И. Кондращенко. М.: Научный мир. –1999 г. – 544 С.

119. URL: <u>https://www.esfiltehno.ee/ru/ (дата запроса 24.09.2024)</u>

120. URL: http://plastfiltr.ru(дата запроса 24.09.2024)

121. Виноградов, Г.В. Реология полимеров / Г.В. Виноградов, А.Я. Малкин. М.: Химия. – 1977 г. –438 С.

122. Малкин, А.Я. Реология: концепции, методы, приложения / А.Я. Малкин., А.И. Исаев. - СПб.: Профессия, 2007 г. - 560 с.

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

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

125. 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. 126. 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.

127. Romanova Y.S., Bokova E.S. , Salivan A.A., Evsyukova N.V. , Smulskaya M.A., Filatov I.Y. Comparative Analysis of Alkaline Resistance of Separation Nonwovens of Various Chemical Composition // Fibre Chemistry. 2022. N_{253} (5). pp. 310-312.

Приложение 1



Научно-исследовательский институт химических источников тока (акционерное общество) НИИХИТ (АО)

ул. им. Орджоникидзе Г.К., д. Па, г. Саратов, 410015 пелефон: (845-2) 96-00-25 факс: (845-2) 96-23-98 E-mail: origin@nllhit.ru ОКПО 43743970, ОГРН 1026402485636, ИНН 6451118983, КПП 645101001

OT 21. 02. 2020 r. № 8/627

Зам. ген. директора по научной работе ООО «НПЦ «Электроспиннинг» Смульской М.А.

119296, Москва, Ленинский пр., д. 67, оф. 72 nir@electrospinning.ru

Уважаемая Мария Анатольевна!

НИИХИТ (АО) провел исследования характеристик сепарационного материала на основе полисульфона, изготовленного ООО «НПЦ «Электроспиннинг», после его обработки в растворе ОП по производственной технологии без прессования и после прессования. Результаты приведены в таблице, из которой видно, что до и после прессования обработанный в ОП материал соответствуют требованиям сепарационного материала ФПСФ-1,5С, кроме толщины непрессованного материала. Необходимо отметить сильный разброс материала по толщине, малый диаметр пор и низкую прочность сепаратора.

Сепара- тор	Пов. пл-ть, г/м ²	Толщина, мкм	Щелоче- впит., %	Электро- сопр., Ом*см ²	Диаметр пор, мкм	Потеря массы, %
треб. НД	22-24	40-60	не менее 130	не более 0,055	не более 6	не более 2,5
пресс.	24-27	44-57	144-293	0,032-0,036	1,1-1,6	18.22
непресс.		80-137	587-654	0,014-0,025	1,9-2,2	1,0-2,2

Для использования в серийном производстве НИИХИТ (AO) сепарационного материала ООО «НПЦ «Электроспиннинг» необходимо минимизировать потерю массы в этиловом спирте и разброс по толщине исходного сепарационного материала, а также увеличить прочность. После вышеуказанных доработок НИИХИТ (AO) готов приобрести сепарационный материал на основе нановолокон в количестве 500 м² для проведения испытаний материала в составе изделий типа НКМ.

Технический директор

В.Ю. Буров

Исп. Иванова С.Б. Тел. (8452) 96-34-54 доб. 2-66

land_

Приложение 2



о выпуске опытной партин-материала по диссертационной работе Романовой Ю.С на тему «Разработка сепарационного нетканого материала для производства щелочных аккумуляторов»

Настоящий акт состоит в том, что в феврале 2024 г. на предприятии ООО «ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ» согласно рецептуре и технологическим режимам, разработанным в диссертационной работе Романовой Ю.С., была выпущена опытная партия нетканых материалов на основе микро- и нанослоев, предназначенных для изготовления сепараторов щелочных аккумуляторов.

Нетканый материал получали комбинированным методом. Слои на основе микроволокон-методом электрокапиллярного формования, слои на основе нановолокон электроаэродинамическим способом. Полученный трехслойный полуфабрикат, содержащий 5% остаточного растворителя, скрепляли методом каландрования с использование рифленых валов. Было выпущено 10 м² материала для его последующей гидрофилизации и испытаний в электрохимической ячейке.

В табл. 1 представлены характеристики и состав слоев композиционного материала.

Таблица 1. Характеристики нетканого материала на основе полисульфона марки Udel P-3500 LCD

Слои/материала	Поверхностная плотность, г/м ²	Средний диаметр волокон, мкм	Средний диаметр поры, мкм
Нановолокнистый слой	6-8	0,4-0,6	1,2-1,5
Микроволокнистый слой	11-14	1,4-1,6	4,2-4,4
Трехслойный материал	26-28	1,2-1,3	2,2-2,4

От ООО «ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ»

Главный инженер

/Капустин И.А./ (20.02.24)

От РГУ им. А.Н Косыгина

/Романова Ю.С./ /Бокова Е.С./