

УДК 541.135

**ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКНИСТОГО ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА ИЗ СМЕСИ
ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ПОЛИСТИРОЛА МЕТОДОМ БЕСКАПИЛЛЯРНОГО
ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ ДЛЯ СЕПАРАТОРА ГЕРМЕТИЧНОГО СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО
АККУМУЛЯТОРА**

А. А. Избасарова, М. М. Бурашникова[✉]

*ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского»
410012, Россия, Саратов, Астраханская, 83*

[✉] E-mail: burashnikova_mm@mail.ru

Поступила в редакцию: 01.09.2020 / Принята: 14.09.2020 / Опубликовано: 21.12.2020

В работе рассмотрены наиболее значимые свойства формовочных растворов на основе смеси поливинилиденфторида и полистирола для процесса бескапиллярного электроформования нетканых материалов. Показано, что материал, полученный из смешанного раствора поливинилиденфторида и полистирола в соотношении компонентов 0.75 : 0.25, является наиболее крупнопористым, диаметр волокон находится в наиболее широком диапазоне от 0.14 до 2.8 мкм, причем наблюдается ветвление волокон. Использование сепаратора на основе абсорбтивно-стеклянной матрицы и данного материала повысило эффективность кислородного цикла.

Ключевые слова: сепаратор, бескапиллярное электроформование, пористая структура, герметизированный свинцово-кислотный аккумулятор.

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

**Obtaining a Fibrous Polymeric Material from a Mixture of Polyvinylidene Fluoride and Polystyrene
by Capillary-free Electrospinning for a Sealed Lead-Acid Accumulator Separator**

Aniia A. Izbasarova, <https://orcid.org/0000-0002-7783-3655>, anya.sapisheva@yandex.ru
Marina M. Burashnikova[✉], <https://orcid.org/0000-0003-2324-5273>, burashnikova_mm@mail.ru

*Saratov State University
83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia*

Received: 01 September 2020 / Accepted: 14 September 2020 / Published: 21 December 2020

The paper considers the most significant properties of moulding solutions based on a mixture of polyvinylidene fluoride and polystyrene for the process of capillary-free electrospinning nonwoven materials. It has been shown that the material obtained from the mixed solution of polyvinylidene fluoride and polystyrene in the ratio of components 0.75 : 0.25 is the largest porous, the diameter of the fibers is in the widest range from 0.14 to 2.8 μm, and branching of the fibers is observed. The use of an absorptive glass matrix separator and this material improved the oxygen cycle efficiency.

Keywords: separator, capillary-free electrospinning, porous structure, valve-regulated lead-acid battery.

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-4-219-229>

ВВЕДЕНИЕ

Одной из главных задач при создании герметичных свинцово-кислотных аккумуляторов (ГСКА) является выбор сепарационных материалов, которые смогли бы

создать единое межэлектродное пространство, позволяющее достаточно эффективно управлять газодиффузионным потоком.

Сепаратор – одно из главных составляющих ГСКА, поэтому он должен выпол-

нять следующие функции: абсорбировать электролит, обеспечивать легкий транспорт ионов H^+ и молекул H_2O , способствовать реализации газовых циклов с помощью рабочих электродов.

Одной из важнейших характеристик сепарационных материалов, используемых в герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторах, является их пористая структура. Для эффективного поглощения кислорода в аккумуляторе необходимо, чтобы пористая структура сепаратора была согласована с пористой структурой рабочих электродов. При оптимальном соотношении структуры пор сепаратора и электродов формируется единая газожидкостная сеть в межэлектродном зазоре, обеспечивающая фильтрационный механизм переноса газа к поверхности электрода [1].

В настоящее время в качестве сепараторов в ГСКА в основном используются абсорбтивно-стеклянные матрицы (АСМ). Но они не отвечают полностью всем требованиям, предъявляемым к сепараторам ГСКА [2]. Поэтому модифицирование или поиск новых материалов сепараторов весьма актуален. Одним из приоритетных способов модифицирования АСМ сепараторов с целью управления транспортом кислорода и улучшения компрессионных и уплотняющих свойств сепаратора является использование многослойных сепараторов АСМ-мембранный «сэндвич» с полимерной мембраной.

Одним из методов получения полимерных волокнистых материалов является процесс бескапиллярного электроформования [3]. Характерные особенности процесса – возможность использования разнообразного сырья и универсальность его технологического оборудования, позволяющие формировать волокнистые материалы очень широкого ассортимента и назначения.

Целью нашего исследования является получение полимерного волокнистого материала из смеси поливинилиденфторида и полистирола методом бескапиллярного

электроформования для модифицированного сепаратора ГСКА

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования являлись растворы смесей полимеров поливинилиденфторида марки Ф-2М (ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк» Россия, ТУ 2213-012-13693708-2004) и полистирол (ПАО «Нижнекамскнефтехим», Россия ТУ 2214-126-05766801-2003) в разном соотношении и нетканые волокнистые материалы на их основе, а также макеты свинцово-кислотных аккумуляторов с сепараторами на основе абсорбтивно-стеклянной матрицы (АГМ, АО Тюменский аккумуляторный завод, Россия) и полученных волокнистых полимерных материалов. В качестве контрольного варианта использовались ячейки с АСМ сепаратором без полимерной пленки.

Растворы смесей полимеров полистирола (ПС) и Ф-2М заданных концентраций в смеси растворителей диметилформамида (ДМФА) и бутилацетата (БА) готовили по точным (± 0.0001) навескам сухих полимеров. Взвешивание проводилось с помощью весов OHAUS Pioneer PA114C (OHAUS, Швейцария). Растворение проводили последовательно при температуре $50^\circ C$ с использованием магнитной мешалки (400–600 об./мин) IKA RCT BASIC (IKA, Германия). Время растворения 120 мин. Далее в полученные растворы вводили добавку хлорида лития ($0.2 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) для повышения электропроводности.

Вязкость растворов определяли при помощи цифрового ротационного вискозиметра системы Брукфильда (HAAKE Viscotester D, Испания).

Определение поверхностного натяжения растворов проводили на тензиометре Kruss 20S Easy Dyne (Германия) по методу пластины (метод Вильгельми).

Электропроводность растворов полимеров измеряли при помощи кондуктометра ЭКСПЕРТ-002 (НТФ Вольта, Россия).

Получение волокнистого материала осуществлялось методом бескапиллярного электроформования на установке NSLAB 200S фирмы Elmarco (Чехия). Электроформование осуществляли при напряжении 82 кВ при межэлектродном расстоянии 16 см. Формование волокон осуществляли с поверхности четырехструнного электрода или цилиндрического электрода, частично погруженного в прядильный раствор. Скорость вращения формовочного электрода составляла в зависимости от вязкости раствора 1–16 об./мин. Скорость движения подложки была минимальной (0.08 м/мин). В качестве подложки применяли спанбонд – полипропиленовый нетканый материал плотностью 60 г·м⁻². Для получения образцов с достаточно высокой поверхностной плотностью каждый образец формовали в 5 прогонов. Температура в камере установки, где проводилось электроформование, поддерживалась на уровне 20±3°C, относительная влажность – на уровне 10±±5%, для чего применялась климатическая установка фирмы Munters (Швеция).

Изучение морфологии поверхности исследуемых волокнистых материалов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU (Чехия).

Для определения пористой структуры нетканого материала использовался анализатор Porometer 3GzhQuantachrome (США).

При проведении исследования ионизации кислорода использовались положительные и отрицательные электроды свинцово-кислотного аккумулятора, изготовленные на ОАО «Электроисточник» (Саратов, Россия).

В качестве кислородгенерирующего электрода использовался образец, вырезанный из положительного электрода. В качестве газопоглощающих электродов служили образцы, вырезанные из отрицательного электрода.

Для проведения эксперимента использовалась специальная методика, которая описана в работе [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На характер процесса электроформования влияют различные факторы, например, такие как: выбор сырья, состав и свойства формовочных растворов или расплавов, аппаратурные характеристики и ряд технологических факторов. Большое влияние на процесс электроформования волокон оказывают поверхностное натяжение, динамическая вязкость, удельная объемная электропроводность и концентрация формовочного раствора.

Первой стадией исследования возможности получения волокнистого материала методом электроформования является стадия выбора растворителя для полимера.

Наиболее обобщёнными технологическими требованиями к растворителю при переработке полимеров методом электроформования являются: минимальные пожаровзрывоопасность (температура вспышки более 0°C) и токсичность, температура кипения в интервале 80–200°C, давление насыщенных паров в интервале 0.35–10 кПа при 20°C и низкая гигроскопичность [5, 6].

Для изучения возможности получения методом электроформования волокнистых материалов на основе смеси полимеров Ф-2М и полистирола предварительно были выбраны диметилформамид и бутилацетат.

Процесс электроформования химических волокон возможен в случае термодинамической и технологической совместимости полимера и растворителя.

С термодинамической точки зрения под совместимостью компонентов понимается способность к образованию однородной и однофазной, термодинамически устойчивой системы, с технологической – отсутствие расслоения в определённом диапазоне концентраций при определённой температуре в течение процесса электроформования.

Для выбора наиболее оптимального растворителя была проведена оценка термодинамической совместимости полимера и растворителя по методу Смолла–Ван-Кревелена [7, 8].

Растворимость полимера в данной органической жидкости может реализоваться при условии:

$$k = (\delta_s - \delta_p)^2 \leq 1.2 \text{ кал}\cdot\text{см}^{-3} = 5.0 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-3},$$

где k – константа уравнения теплоты смешения полимера и растворителя; δ_s – рассчитанный параметр растворимости растворителя; δ_p – рассчитанный параметр растворимости полимера.

Для расчета параметра растворимости δ_p используется формула

$$\delta_p = \rho \sum \gamma_i / M_0,$$

где ρ – плотность аморфного изотропного полимера; M – молярная масса элементарного звена полимерной цепи; $\sum \gamma_i$ – сумма молярных констант взаимодействия атомных группировок, входящих в состав элементарного звена.

Параметр растворимости растворителя δ_s рассчитывается по формуле

$$\delta_s = ((\Delta H R \cdot T) / V_m)^{0.5},$$

где ΔH – скрытая теплота испарения; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; V_m – молярный объём.

По рассчитанным параметрам растворимости были вычислены константы уравнения теплоты смешения полимера и растворителя. Полученные данные приведены в табл. 1.

На основании расчетных данных видно, что предпочтительно использовать смешанный растворитель для получения растворов смесей полимеров различного состава. Это также позволит снизить температуру кипения, повысить давление насыщенных паров по сравнению с чистым ДМФА, повысить диэлектрическую проницаемость по сравнению с чистым БА. Поэтому в качестве рас-

Таблица 1 / Table 1

Термодинамическая совместимость полимера и растворителя

Thermodynamic compatibility of polymer and solvent

Полимер	δ_p , кал·см ⁻³	Растворитель	δ_s , кал·см ⁻³	$k^0 =$ $(\delta_s - \delta_p)^2$
Смесь Ф-2М:ПС (0.5:0.5)	10.57	ДМФА	11.8	1.5
		БА	8.48	4.3
		ДМФА/БА 1:1	10.09	0.23
		ДМФА/БА 2:1	10.65	0.0064
Смесь Ф-2М:ПС (0.25:0.75)	9.74	ДМФА/БА 1:2	9.53	1.08
		ДМФА	11.8	4.2
		БА	8.48	1.58
		ДМФА/БА 1:1	10.09	0.12
Смесь Ф-2М:ПС (0.75:0.25)	11.04	ДМФА/БА 2:1	10.65	0.83
		ДМФА/БА 1:2	9.53	0.04
		ДМФА	11.8	0.58
		БА	8.48	6.55
		ДМФА/БА 1:1	10.09	0.90
		ДМФА/БА 2:1	10.65	0.15
		ДМФА/БА 1:2	9.53	1.7

творителя была использована смесь ДМФА и БА в соотношении 1:1.

Для полученных растворов не наблюдалось расслоение в исследуемом диапазоне концентраций за исключением растворов смеси полимеров Ф2-М:ПС в соотношении 0.25:0.75.

Зависимости физико-химических характеристик формовочных растворов от концентрации полимера представлены в табл. 2.

Из полученных данных видно, что увеличение концентрации полимера приводит к увеличению вязкости формовочных растворов.

Повышение концентрации полимера приводит к небольшому увеличению поверхностного натяжения растворов. Электропроводность растворов снижается с увеличением концентрации полимера, но в основном определяется добавкой хлорида лития.

Таблица 2 / Table 2

Физико-химические характеристики формовочных растворов

Physical-chemical characteristics of solutions for electrospinning

Полимер	Концентрация, мас. %	Динамическая вязкость, Па·с ($t = 25^\circ\text{C}$)	Электропроводность, См·м ⁻¹ ($t = 25^\circ\text{C}$)	Поверхностное натяжение, мН·м ⁻¹
Ф-2М : ПС (0.25 : 0.75)	8	0.03	0.0082	26
	10	0.058	0.0080	26
	12	0.085	0.0083	27
	15	0.186	0.0076	27
	17	0.282	0.0067	28
Ф-2М : ПС (0.5 : 0.5)	8	0.044	0.0098	28
	10	0.074	0.0086	32
	12	0.151	0.0082	37
	15	0.292	0.0075	40
Ф-2М : ПС (0.75 : 0.25)	8	0.063	0.0078	25
	10	0.101	0.0072	26
	12	0.183	0.0071	27
	15	0.544	0.0072	26
	17	0.762	0.0068	27

На рис. 1 показана зависимость динамической вязкости растворов смеси полимеров Ф-2М и полистирола от концентрации. Видно, что наиболее вязким из растворов смесей полимеров Ф-2М и ПС является раствор с наиболее высоким содержанием Ф-2М.

Необходимо отметить, что для всех растворов резкое повышение вязкости растворов наблюдается при концентрации свыше 12 мас. %.

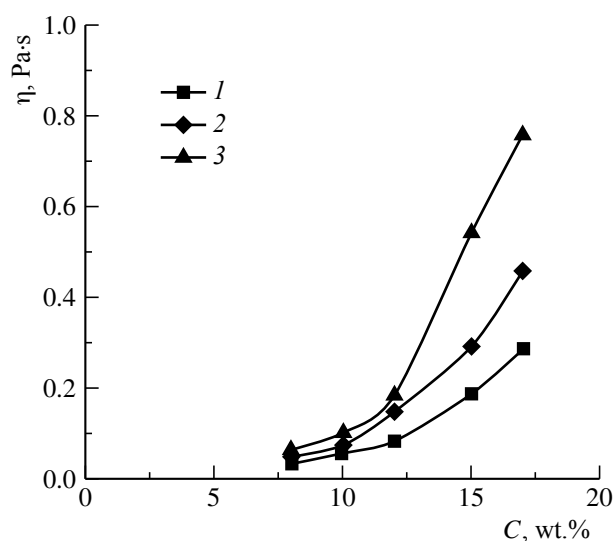


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости растворов от концентрации полимера: 1 – Ф-2М:ПС (0.25 : 0.75), 2 – Ф-2М:ПС (0.5 : 0.5), 3 – Ф-2М:ПС (0.75 : 0.25). Растворитель ДМФА : БА (1 : 1)

Fig. 1. Dependence of dynamic viscosity of solutions on polymer concentration. 1 – F-2M : PS (0.25 : 0.75), 2 – F-2M : PS (0.5 : 0.5), 3 – F-2M : PS (0.75 : 0.25). Solvent DMF : BA (1 : 1)

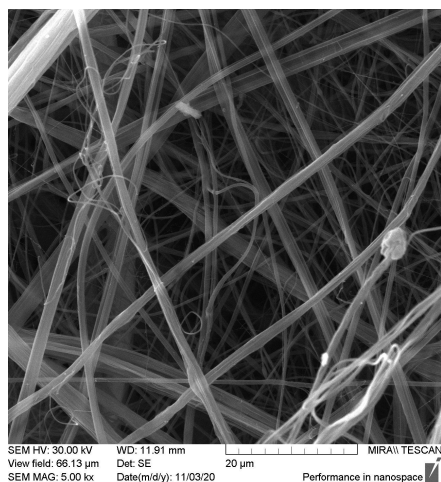
Свойства полученных нетканых волокнистых материалов

На следующем этапе работы были получены волокнистые материалы методом бескапиллярного электроформования из исследуемых растворов полимеров. Из растворов смесей полимеров Ф-2М : ПС (0.5 : 0.5) и Ф-2М : ПС (0.75 : 0.25) с концентрацией 8 мас. % не наблюдалось устойчивого электроформования. Для концентрации 15, 17 мас. % в растворах Ф-2М : ПС (0.25 : 0.75) также не наблюдалось устойчивого электроформования.

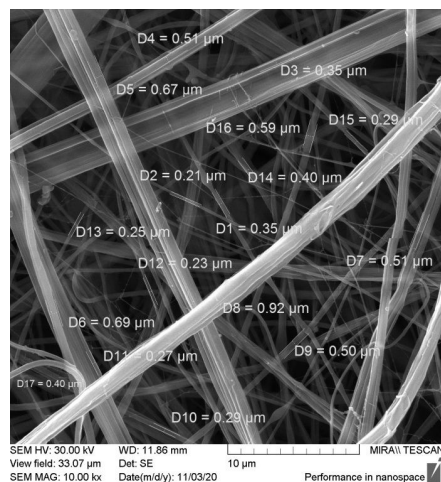
Морфология поверхности волокнистых полимерных материалов изучалась методом СЭМ.

На рис. 2 в качестве примера представлены микрофотографии образцов полученных волокнистых материалов из растворов с концентрацией полимера 12 мас. %. В табл. 3 приведены данные по диаметру волокон полученных материалов.

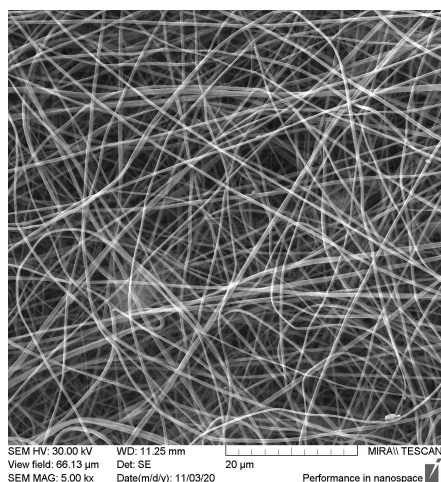
Увеличение вязкости приводит к увеличению диаметра волокна. Для матери-



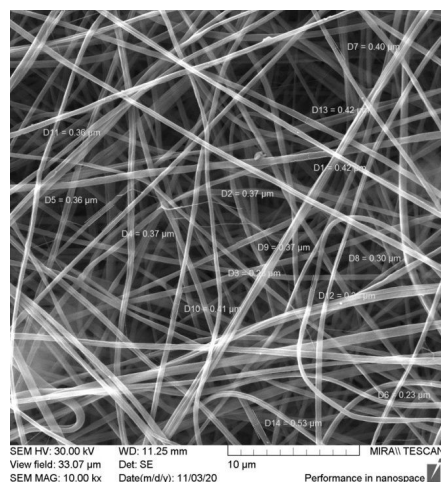
a/a



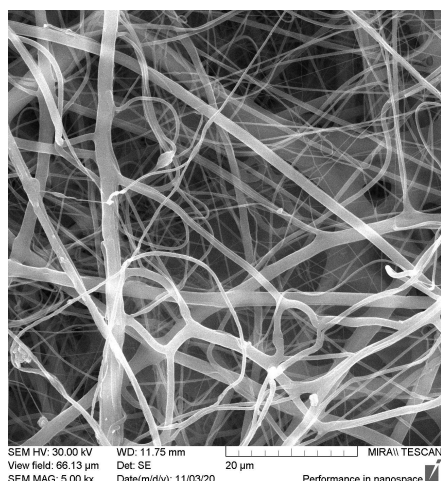
a'/a'



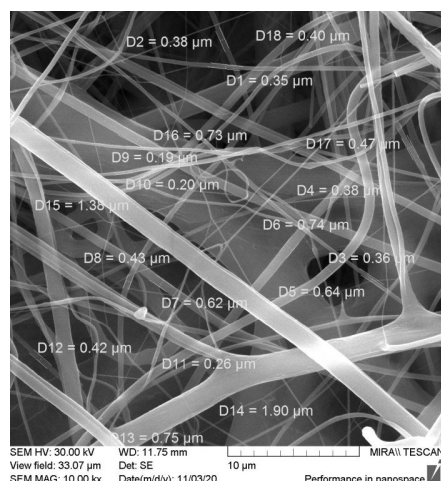
б/б



б'/б'



в/с



в'/с'

Рис. 2. СЭМ изображения волокнистых полимерных материалов, полученных из растворов смеси полимеров с концентрацией 12 мас.% при различных увеличениях: *a,a'* – Ф-2М : ПС (0.25 : 0.75); *б,б'* – Ф-2М : ПС (0.5 : 0.5); *в,в'* – Ф-2М : ПС (0.75 : 0.25)

Fig. 2. SEM images of fibrous polymeric materials obtained from solutions of a mixture of polymers with a concentration of 12 wt% at various magnifications: *a,a'* – F-2M : PS (0.25 : 0.75); *b,b'* – F-2M : PS (0.5 : 0.5); *c,c'* – F-2M : PS (0.75 : 0.25)

ла, полученного из смешанного раствора Ф-2М : ПС (0.25 : 0.75), диаметр волокон находится в диапазоне 0.22–0.61 мкм. Однако наблюдается склеивание волокон (диаметр агломерата достигает 2 мкм). Из раствора Ф-2М : ПС (0.5 : 0.5) формируются практически бездефектные волокна. Для материала, полученного из смешанного раствора Ф-2М : ПС (0.75 : 0.25), диаметр волокон находится в наиболее широком диапазоне от 0.14 до 2.8 мкм, причем наблюдается ветвление волокон.

Данные о влиянии природы полимера и концентрации формовочного раствора на диаметр пор полученных материалов представлены в табл. 4.

Увеличение концентрации раствора и соответственно его вязкости приводит к снижению количества пор, площади поверхности и объема порового пространства. Одновременно наблюдается увеличение диаметра пор. Наиболее крупные поры формиру-

Таблица 3 / Table 3

Влияние динамической вязкости полимерных растворов на диаметр волокна

Influence of dynamic viscosity of polymer solutions on fiber diameter

Полимер	Динамическая вязкость, η , Па·с	Диапазон диаметров волокон, мкм
Ф-2М : ПС (0.25 : 0.75)	0.0085	0.22–0.61
Ф-2М : ПС (0.5 : 0.5)	0.151	0.18–0.53
Ф-2М : ПС (0.75 : 0.25)	0.183	0.14–2.8

ются при получении материала из раствора смеси полимеров Ф-2М : ПС (0.75 : 0.25) с концентрацией 17 мас. %, их диаметр составляет 5.55–6.24 мкм.

Эффективность ионизации кислорода

Эффективность ионизации кислорода оценивалась как отношение тока восстановления кислорода ($I_{\text{полг}}$) на свинцовом элек-

Таблица 4 / Table 4

Влияние вязкости формовочных растворов на пористость, количество пор $N \cdot \text{см}^{-2}$, площадь поверхности пор (S), объем пор (V), диаметр пор волокнистых материалов. Электрод – цилиндр для смеси Ф-2М : ПС (0.5 : 0.5), струна для смеси Ф-2М : ПС (0.25 : 0.75) и Ф-2М : ПС (0.75 : 0.25)

The effect of viscosity of solutions on porosity, pore number $N \cdot \text{cm}^{-2}$, pore surface area (S), pore volume (V), pore diameter of fibrous materials. Electrode – cylinder for mixture of polymers F-2M : PS (0.5 : 0.5), string for mixture of polymers F-2M : PS (0.25 : 0.75) and F-2M : PS (0.75 : 0.25)

Полимер	C, мас.%	η , Па·с	Пористость, $\text{см}^2 \cdot \text{см}^{-2}$	$N \cdot 10^{-7}$, см^{-2}	$S \cdot 10^4$, $\text{см}^2 \cdot \text{см}^{-2}$	$V \cdot 10^4$, $\text{см}^3 \cdot \text{см}^{-2}$	Диаметр пор, мкм		
							минимальный	средний	максимальный
Ф-2М : ПС (0.25 : 0.75)	8	0.03	0.760	22.9	17.8	7.60	0.37	0.82	1.51
	10	0.058	0.463	13.1	10.90	4.63	0.40	1.35	2.10
	12	0.085	0.119	0.396	1.06	1.19	1.20	1.70	2.30
Ф-2М : ПС (0.5 : 0.5)	10	0.074	–	–	–	–	0.39	1.04	2.04
	12	0.151	0.8046	22.9	17.45	8.05	0.38	1.14	2.44
	15	0.292	0.1286	0.318	1.01	1.29	1.94	2.03	2.69
Ф-2М : ПС (0.75 : 0.25)	17	0.456	0.1258	0.219	0.829	1.26	2.25	2.53	3.10
	10	0.101	0.130	0.205	0.824	1.31	2.28	2.81	2.95
	12	0.183	0.085	0.063	0.476	1.02	3.93	4.15	4.29
	15	0.544	0.067	0.023	0.203	0.676	5.91	6.04	6.15
	17	0.762	0.093	0.031	0.275	0.938	5.55	6.15	6.24

троде в потенциостатических условиях к току выделения кислорода ($I_{\text{выд}}$), который подается в систему сепаратор – электрод.

Электродные блоки собирались с расположением полимерной волокнистой пленки с обеих сторон от АСМ сепаратора, а также использовался только АСМ сепаратор (контрольный вариант).

Данные по эффективности процесса ионизации кислорода на свинцовых электродах в макете СКА при давлении поджима электродного блока 50 кПа на прямом ходе 1-го опыта при различных скоростях его выделения на диоксидносвинцовом электроде с сепаратором АСМ и Ф-2М: ПС (0.25 : 0.75) представлены на рис. 3.

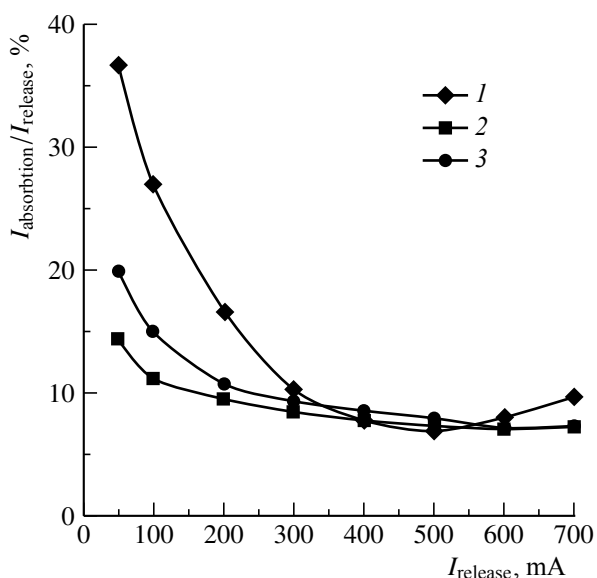


Рис. 3. Эффективность ионизации кислорода на свинцовом электроде в макете СКА при давлении поджима электродного блока 50 кПа на прямом ходе при различных скоростях его выделения на диоксидносвинцовом электроде с сепаратором АСМ и Ф-2М: ПС (0.25 : 0.75), пленка с двух сторон от АСМ. Концентрация раствора полимера для получения пленки, мас. %: 1 – контрольный вариант, 2 – 8, 3 – 12. Формовочный электрод – струна

Fig. 3. The ionization efficiency of oxygen on a lead electrode in a LAB moskup at an electrode block pressing pressure of 50kPa in the forward stroke at different rates of its release on a leaddioxide electrode with an AGM and F-2M : PS (0.25 : 0.75), a film on both sides of the AGM. The concentration of the polymer solution to obtain the film, wt. %: 1 – control version, 2 – 8, 3 – 12. Forming electrode – string

Из рис. 3 видно, что эффективность ионизации кислорода практически на уровне контрольного варианта. Это связано с тем, что этот материал характеризуется мелкопористой структурой (размер пор 0.4–1.7 мкм).

На рис. 4 приведены результаты по эффективности ионизации кислорода на свинцовом электроде в макете СКА при давлении поджима электродного блока 50 кПа на прямом ходе при различных скоростях его выделения на диоксидносвинцовом электроде с сепаратором АСМ и Ф-2М: ПС (0.5 : 0.5). По этим данным видно, что

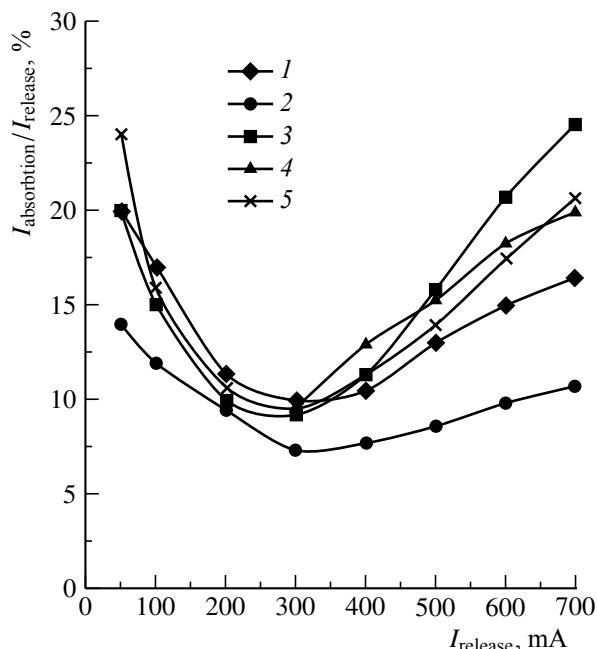


Рис. 4. Эффективность ионизации кислорода на свинцовом электроде в макете СКА при давлении поджима электродного блока 50 кПа на прямом ходе при различных скоростях его выделения на диоксидносвинцовом электроде с сепаратором АСМ и Ф-2М: ПС (0.5 : 0.5), пленка с двух сторон от АСМ. Концентрация раствора полимера для получения пленки, мас. %: 1 – контрольный вариант, 2 – 10, 3 – 12, 4 – 15, 5 – 17. Формовочный электрод – цилиндр

Fig. 4. The ionization efficiency of oxygen on a lead electrode in a LAB moskup at an electrode block pressing pressure of 50 kPa in the forward stroke at different rates of its release on a leaddioxide electrode with an AGM and F-2M : PS (0.5 : 0.5), a film on both sides of the AGM. The concentration of the polymer solution to obtain the film, wt. %: 1 – control version, 2 – 10, 3 – 12, 4 – 15, 5 – 17. Forming electrode – cylinder

увеличение концентрации раствора выше 10 мас. % приводит к формированию волокнистого материала, который повышает эффективность ионизации кислорода при токах его выделения выше 300 мА. Использование волокнистого материала, полученного из раствора с концентрацией 10 мас. %, привело к незначительному снижению эффективности ионизации.

На рис. 5 приведены результаты по эффективности ионизации кислорода на свинцовом электроде в макете СКА при давлении поджима электродного блока 50 кПа

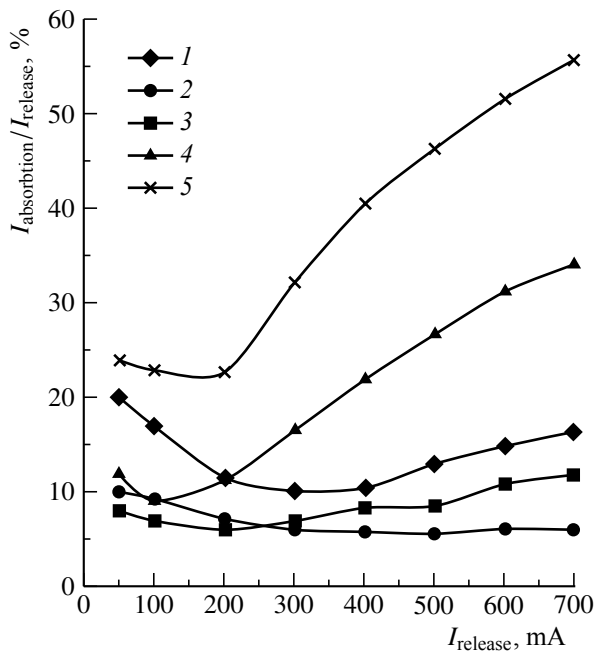


Рис. 5. Эффективность ионизации кислорода на свинцовом электроде в макете СКА при давлении поджима электродного блока 50 кПа на прямом ходе при различных скоростях его выделения на диоксидно-свинцовом электроде с сепаратором АСМ и Ф-2М: ПС (0.75:0.25), пленка с двух сторон от АСМ. Концентрация раствора полимера для получения пленки, мас. %: 1 – контрольный вариант, 2 – 10, 3 – 12, 4 – 15, 5 – 17. Формовочный электрод – струна

Fig. 5. The ionization efficiency of oxygen on a lead electrode in a LAB moskup at an electrode block pressing pressure of 50 kPa in the forward stroke at different rates of its release on a leaddioxide electrode with an AGM and F2M: PS (0.5:0.5), a film on both sides of the AGM. The concentration of the polymer solution to obtain the film, wt. %: 1 – control version, 2 – 10, 3 – 12, 4 – 15, 5 – 17. Forming electrode – string

на прямом ходе при различных скоростях его выделения на диоксидно-свинцовом электроде с сепаратором АСМ и Ф-2М: ПС (0.75:0.25).

В данном случае материалы, полученные из растворов с концентрацией 10 и 12 мас. %, показали эффективность ионизации ниже, чем у АСМ. Увеличение эффективности ионизации кислорода при выделении тока выше 200 мА наблюдалось при использовании волокнистого материала, полученного из раствора с концентрацией 15 мас. %. Повышение эффективности ионизации кислорода на всех токах его выделения наблюдалось в макете с использованием полимерного материала, полученного из формовочного раствора с концентрацией 17 мас. %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом бескапиллярного электроформования получены волокнистые полимерные материалы на основе смесей поливинилиденфторида Ф-2М и полистирола. С использованием расчетных и экспериментальных методов проведена оценка растворимости полимеров: Ф-2М и ПС в смеси растворителей ДМФА/БА в различных соотношениях. Показано, что при определенном соотношении компонентов в растворах с ограниченной термодинамической совместимостью обеспечивается технологическая совместимость, позволяющая перерабатывать растворы по технологии бескапиллярного ЭФ. Исследование пористой структуры полученных материалов показало, что увеличение концентрации раствора полимера приводит к увеличению размера пор. Исследована эффективность ионизации в макете свинцово-кислотного аккумулятора с модифицированным сепаратором на основе АСМ и полимерным волокнистым материалом. Наиболее высокие результаты были получены при использовании полимерного материала на основе смеси Ф-2М: ПС (0.75:0.25), полученного из раствора с концентрацией 17 мас. %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хомская Е. А., Казаринов И. А., Семькин А. В., Горбачева Н. Ф. Макрокинетика газовых циклов в герметичных аккумуляторах. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2008. 132 с.
2. Valve-regulated Lead-Acid Batteries / eds. D. A. J. Rand, P. T. Moseley, J. Garche, C. D. Parker. ELSEVIER, 2004. 567 с.
3. Филатов И. Ю., Филатов Ю. Н., Якушкин М. С. Электроформование волокнистых материалов на основе полимерных микро- и нановолокон. История, теория, технология, применение // Тонкие химические технологии. 2008. Т. 3, № 5. С. 3–18.
4. Избасарова А. А., Бурашникова М. М. Эффективность ионизации кислорода в макете свинцово-кислотного аккумулятора с использованием сепаратора из абсорбтивно-стеклянной матрицы и нетканого волокнистого материала на основе поливинилиденфторида и полистирола // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 2. С. 73–86.
5. Руководство по обслуживанию NSLAB, производственная серия 200/500. Elmarco s.r.o. Либерец, Чехия, 2011. 122 с.
6. Бокша М. Ю. Растворитель как рецептурный фактор управления процессом переработки и совмещения полимеров: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2010. 24 с.
7. Щербина Л. А., Геллер Б. Э., Геллер А. А. Априорная оценка некоторых физико-химических свойств пленко- и волокнообразующих полимеров. Могилев: Могилевский государственный университет продовольствия, 2008. 136 с.
8. Кондратов А. П., Журавлева Г. Н. Физика и химия материалов и технологических процессов. М.: МГУП имени Ивана Федорова, 2016. 52 с.

REFERENCES

1. Khomskaja E. A., Kazarinov I. A., Semykin A. V., Gorbacheva N. F. *Makrokinetika gazovyh ciklov v germetichnyh akkumuljatorah* [Macrokinetics of gas cycles in sealed batteries]. Saratov: Izd-vo Sarat. un-ta, 2008. 132 p. (in Russian).
2. Rand D. A. J., Moseley P. T., Garche J., Parker C. D., eds. *Valve-regulated Lead-Acid Batteries*. ELSEVIER, 2004. 567 p.
3. Filatov I. Y., Filatov Y. N., Yakushkin M. S. Electrospun fibrous materials from polymer micro- and nanofibers. History, theory, technology, application. *Fine Chemical Technologies*, 2008, vol. 3, no. 5, pp. 3–18.
4. Izbasarova A. A., Burashnikova M. M. Efficiency of oxygen ionization in the mock-up of a lead-acid battery with use separator from absorptive glass matrix and non-woven fibrous materials based on polyvinylidene fluoride and polystyrene. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 2, pp. 73–86.
5. *Service manual NSLAB, production series 200/500. Elmarco s.r.o.* Liberec, Czech Republic, 2011. 122 p.
6. Boksha M. Yu. *Solvent as a prescription factor for controlling the process of processing and combining polymers*: Diss. Cand. Sci. (Techn.) Moscow, 2010. 24 p.
7. Shcherbina L. A., Geller B. E., Geller A. A. *A priori assessment of some physical and chemical properties of film and fiber-forming polymers*. Mogilev, Mogilev State University of Food Technologies Publ., 2008. 136 p.
8. Kondratov A. P., Zhuravleva G. N. *Physics and chemistry of materials and technological processes*. Moscow, Moscow State University of Printing Arts named after Ivan Fedorov Publ., 2016. 52 p.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Избасарова Ания Айдаровна – аспирант кафедры физической химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный тел.: +7 (452) 51-64-13, e-mail: anya.sapisheva@yandex.ru

Бурашникова Марина Михайловна – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный тел.: +7 (452) 51-64-13, e-mail: burashnikova_mm@mail.ru

Библиографическое описание статьи

Избасарова А. А., Бурашникова М. М. Получение волокнистого полимерного материала из смеси поливинилиденфторида и полистирола методом бескапиллярного электроформования для сепаратора герметичного свинцово-кислотного аккумулятора // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 4. С. 219–229. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-4-219-229>

For citation

Izbasarova A. A., Burashnikova M. M. Obtaining a Fibrous Polymeric Material from a Mixture of Polyvinylidene Fluoride and Polystyrene by Capillary-free Electrospinning for a Sealed Lead-Acid Accumulator Separator. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 4, pp.219–229 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-4-219-229>