

8. Камиева Т.Н. Состояние полупроходных видов рыб в р.Жайык // Вестник Атырауского государственного университета им.Х.Досмухамедова. - Атырау, 2015. - № 3. - С. 159-162.

9. Камиева Т.Н. Разнокачественность промысловой части популяции судака в р. Жайык // Вестник Атырауского государственного университета им.Х.Досмухамедова. – Атырау, 2019. - № 3. - С. 130-136.

Аннотация

В работе приведены основные результаты исследований, проведенных в районе Приморского канала реки Жайык. При постановке ставных сетей изучалась ихтиофауна данного района, определялись биологические характеристики, видовой состав, размерно – весовые показатели выловленных рыб. Основой ихтиофауны являются полупроходные виды рыб.

Ключевые слова: Р.Жайык, приморский канал, ихтиофауна, видовой состав, полупроходные рыбы, длина, масса тела рыб.

Abstract

The paper presents the main results of research conducted in the area of the Primorsky channel of the zhayyk river. When setting up fish nets, the ichthyofauna of this area was studied, biological characteristics, species composition, size and weight indicators of the fish caught were determined. The basis of the ichthyofauna is semi-passable fish species.

Key words: P.Жайык, seashore channel, fish fauna, species composition, semi-migratory fish, length, body of fishes weight.

МРНТИ 31.25.15

Шамбилова Г.К., Губашева С.Н., Зулхайдарова Г.С.

Атырауский государственный университет имени Х.Досмухамедова
г. Атырау, Республика Казахстан

g.shambilova@asu.edu.kz

ПОЛИМЕРНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ АККУМУЛЯТОРОВ

Аннотация

В статье исследованы материалы на основе полисульфона, использующиеся для производства полимерного электролита. Реологические свойства были измерены для трехкомпонентной системы полисульфон - растворитель - пропиленкарбонат. Варьирующий фактором был пропиленкарбонат, используемый в качестве пластификатора для

полисульфона. Эксперименты проводились в широком диапазоне частот и скоростей сдвига при 25 °С. Полимеры исследовали ИК-спектральным методом, реологические свойства определяли методом ротационной реометрии. Было показано, что реологическое поведение всех образцов является линейным, и эти трехкомпонентные системы являются вязкоупругими жидкостями. Конечной целью исследования был выбор оптимального состава (концентрации растворителя и пластификатора) и режима приготовления тонких пленок из этих систем.

Ключевые слова: полисульфон, растворы полимеров, пластификатор, вязкость, вязкоупругие свойства, твердотельный электролит, тонкопленочная мембрана.

Введение

Вторичные источники электрической энергии широко распространены и используются в современном мире. В настоящее время основным элементом такого типа является литий-ионный аккумулятор, который используется в портативной электронике, а также является перспективным источником питания для электрического транспорта. Преимуществами литий-ионного аккумулятора являются высокая плотность накопленной энергии, отсутствие эффекта памяти и длительная эксплуатация [1]. Между тем, их существенным недостатком является использование жидких электролитов. Таким образом, не допускается уменьшение размера источника питания до пленки в несколько микрон, невозможность создания гибкой батареи и обеспечения необходимой безопасности. Поэтому сегодня мы встречаем все большее число публикаций и исследований, направленных на использование твердого электролита / сепаратора [2, 3].

Общим способом построения тонкопленочной батареи является создание полимерной матрицы, в которой действуют электролит и сепаратор, и эта конструкция определяет механические свойства батареи в целом, обеспечивая формирование устойчивой трехмерной структуры [4].

Одним из наиболее перспективных полимеров, которые можно использовать для этих целей, является полисульфон. Полимерная цепь этих полимеров содержит параароматические группы, связанные сложными эфирами и сульфоновой группой [5]. Как правило, полисульфон представляет собой аморфный полимер с жесткой цепью с относительно низкой молекулярной массой [6]. Это инженерный пластик с высокими механическими характеристиками при различных режимах деформаций (изгиб, растяжение, кручение) и высокой температурной стабильностью (до 150-170 ± С). Для него характерна высокая химическая стабильность (в диапазоне pH от 1 до 13) и хорошая устойчивость к окислению [7]. В то же время этот полимер может быть растворен во многих апротонных растворителях, таких как диметилацетамид и метилпирролидон. Однако существуют серьезные трудности при получении полисульфоновых пленок,

поскольку они выглядят хрупкими и не противостоят деформациям, перпендикулярным пластине пленки.

Было предложено пластифицировать полисульфон с использованием пропиленкарбоната в качестве пластификатора. Предполагалось, что эта жидкость будет занимать свободный объем в полимере, когда растворитель из раствора полисульфона будет полностью удален.

Экспериментальная часть

Объекты и методы исследования

Использовался образец гранулированного образца полисульфона класса PSF-150 в соответствии со стандартом производителя. В качестве растворителя использовали N-метилпирролидон с содержанием 0,1% воды. Массовая доля воды в пропиленкарбонате составляла менее 0,05%. В обоих случаях был применен метод Фишера.

Химическая структура полимера была подтверждена с помощью ИК Фурье-спектроскопии на приборе IFS-66 v / s (Bruker, Германия) - scan-30, разрешение 2 см^{-1} , диапазон $0-4000 \text{ см}^{-1}$.

Трехкомпонентные системы были получены в два этапа. На первой стадии пластификатор добавляли к определенному количеству растворителя. Смесь помещали в ультразвуковую баню на 10 минут. На второй стадии полимер вводили в заранее приготовленную смесь, и образец перемешивали в механической мешалке в течение 7 часов со скоростью 800 об / мин при постоянном нагревании при 100°C . Использовали образцы с постоянным соотношением полимер / растворитель, и количество пластификатора варьировалось от 10 до 60% по отношению к массе полимера.

Реологические свойства всех высококонцентрированных систем измеряли на ротационном реометре KinexusPro (Malvern Pananalytical). Температура регулировалась с помощью элемента Пельтье с термостабилизацией измерительной системы с активной крышкой. Последнее позволило нам предотвратить потерю тепла и минимизировать температурные градиенты внутри образца.

Процедура измерения проводилась с использованием рабочей поверхности конус-плоскость. Угол между конусом и плоскостью составлял 1° ; диаметр конуса составлял 40 мм. Диаметр плоскости составлял 20 мм. Все экспериментальные данные были получены при 25°C . Диапазон заданной скорости сдвига при измерении вязкости составлял от 0,01 до 100 с^{-1} . Количество точек при сканировании составило 10.

При измерении вязкоупругих параметров образцов амплитуда деформации изменялась от 0,01% до 30% при частоте 1 Гц.

При измерении частотных зависимостей компонентов динамического модуля частота варьировалась от 0,01 до 50 Гц.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведен ИК-спектр использованного образца полисульфона. Цель этого теста состояла в том, чтобы определить точную молекулярную

структуру используемого полимера из множества возможных полисульфонов. Как видно, полученный спектр демонстрирует наличие п-замещенных фенильных колец (полоса 690-850 см^{-1}), соответствующих неплоским валентным колебаниям группы $\text{C} = \text{CH}$, колебаниям групп $\text{C} = \text{C}$ (1489 и 1585 см^{-1} . полосы), и CH растягивающие колебания (3060 см^{-1} полоса). Полоса 1000-1050 см^{-1} соответствует изопропилиденовой группе, полоса 1360-1420 см^{-1} - группе CS , 2770-2840 см^{-1} - метильным группам, полосы в диапазоне 1150 и 1330 см^{-1} отвечают за сульфоновые группы <полосы 1242 и 1103 см^{-1} относятся к связям и углам Ph-O-Ph .

Итак, анализ ИК-спектра и сравнение с базой данных показывает, что наш образец идентичен п-фенилсульфону.

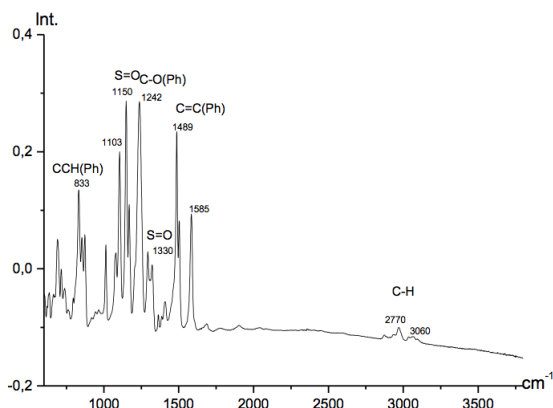


Рисунок 1. ИК-спектр образца полисульфона, использованного в работе

Основная проблема при получении тонких пленок полисульфона неразрывно связана с предысторией их сольватации. Поэтому только реология растворов полимеров может дать ответы и предложить оптимальный протокол для получения пленок с необходимыми характеристиками, поскольку структура твердого полимера в пленке создается в предыдущем решении.

На рис. 2 приведены зависимости вязкости от скорости сдвига для ряда пластифицированных растворов. Вязкость исходного образца (без пластификатора) составляет 40 Па с. Это решение демонстрирует ньютоновский тип реологического поведения. То же самое относится ко всем растворам пластификаторов.

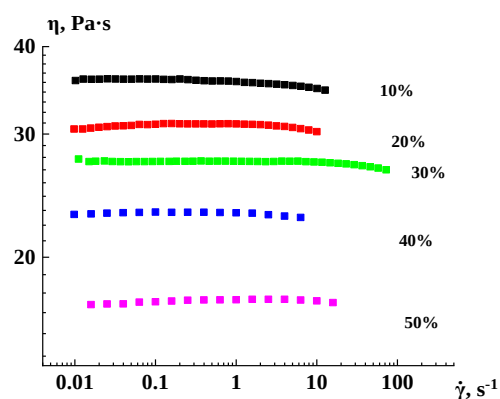


Рисунок 2. Зависимости вязкости от скорости сдвига для образцов с различной концентрацией пластификатора

Итак, существует трехкомпонентная система. Этот (ньютоновский) характер течения может быть предположительно объяснен довольно низкой концентрацией полимера в композиции. Действительно, доля пластификатора в композиции в целом варьируется от 3% до 15%. Это соответствует увеличению общего содержания низкомолекулярных жидкостей с 67 до 71%, то есть приводит к разбавлению растворителя. В этом случае, по-видимому, система остается гомогенной, и увеличение концентрации полимера приводит к снижению вязкости. На самом деле вязкость системы уменьшается, как видно из рис. 2. Это также хорошо видно на рис. 3, где представлена зависимость вязкости растворов трехкомпонентных компонентов от концентрации пластификатора.

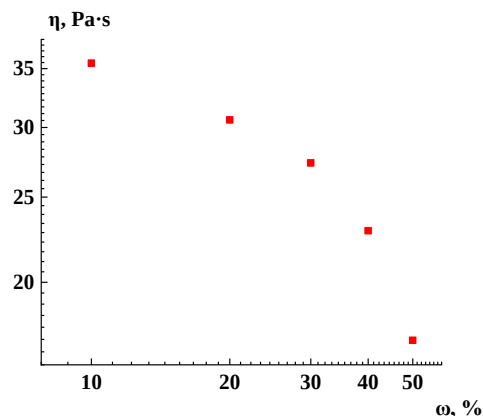


Рисунок 3. Зависимость вязкости трехкомпонентных систем от концентрации пластификатора

Результаты измерения вязкоупругих свойств исследуемых систем представлены на рис. 4 и 5.

Амплитудные зависимости компонентов комплексного модуля упругости показаны на рис. 4 для одной частоты 1 Гц. Видно, что вязкоупругий отклик остается линейным в довольно широком диапазоне амплитуд. Это подтвердило, что структура всех этих систем достаточно стабильна. В частности, это означает, что результаты измерения частотных зависимостей модуля упругости действительно относятся к линейной области вязкоупругого поведения растворов. Эти результаты показаны на рисунке 5.

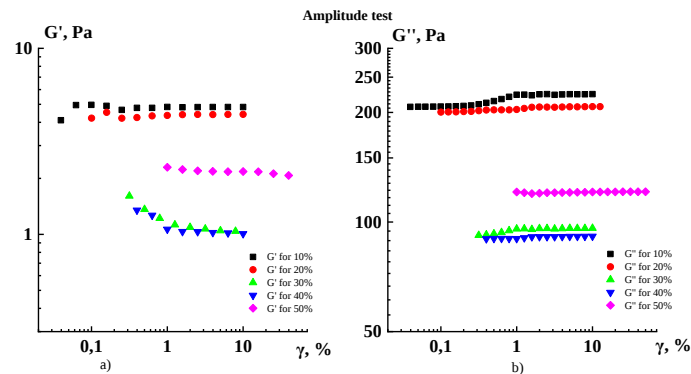


Рисунок 4. Амплитудные зависимости модуля упругости (а) и модуля потерь (б) для различной концентрации пластификатора ($f = 1$ Гц)

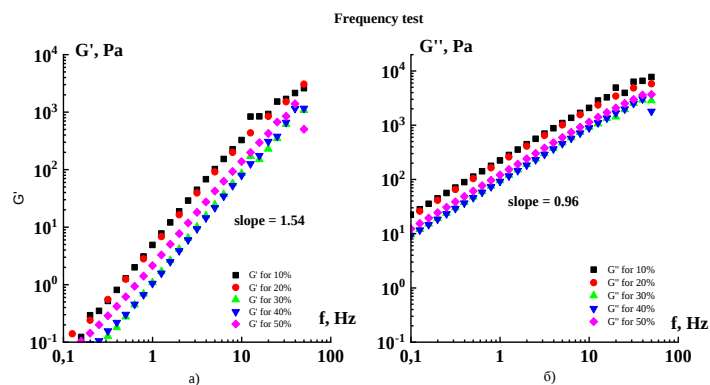


Рисунок 5. Частотные зависимости компонента динамического модуля: модуль упругости (а) и модуль потерь (б) для систем с различной концентрацией пластификатора

Для всех композиций экспериментальные данные показывают, что $G'' \gg G'$, то есть жидкий компонент доминирует, и все композиции являются упругими жидкостями. Наклон модуля упругости составляет 1,54, что значительно ниже значения, соответствующей модели Максвелла с одиночной релаксацией. Итак, необходимо предположить, что спектры релаксации растворов достаточно широки. Это связано с наличием полимерных цепей с присущим им сегментальным движением, поскольку

макромолекулы полисульфона являются скорее полужесткими, чем жесткими.

Экспериментальные кривые располагаются довольно систематично, за исключением наиболее концентрированного (50%) раствора. Разумно предположить, что это предел растворимости полисульфона. Аналогичные результаты были получены для двухкомпонентных полисульфоновых растворов в нашей предыдущей публикации [8].

Выводы

Представлены результаты реологического исследования сложного трехкомпонентного раствора (полисульфон, растворитель, пластификатор). Эти результаты включают данные о вязкости и вязкоупругих свойствах в широком диапазоне концентраций, что важно для выбора оптимального состава и режима приготовления тонкопленочной твердой мембраны и твердого электролита для современных электрических аккумуляторов.

Список литературы:

1. Clause, D. Handbook of Battery Materials / D. Clause, J. O. Besenhard. 2nd Edition. – Germany: Weinheim, 2012. - p. 1023.
2. Yoshinobu, T. Ion Exchange Membranes / T. Yoshinobu. 2nd Edition. - Japan: IEMResearchIbarakiPrefecture, 2015. – Vol. 12. - p.522
3. Шамбилова Г.К., Бактыгалиева Т.Т. Көміртекті наноматериалдар және олардың негізіндегі композиттер // Вестник АГУ им. Х.Досмухамедова. - Атырау: АГУ, 2019, № 2(53). - 162-169 б.
4. Qingwen, L. A novel solid composite polymer electrolyte based on poly(ethylene oxide) segmented polysulfone copolymers for rechargeable lithium batteries / L. Qingwen, F. Jianhua // Journal of Membrane Science. - China, Shanghai, 2013. - p. 105-112.
3. Solvay Advanced Polymer UDEL polysulfone design guide (2018). Issue 2.1. Retrieved from https://www.solvay.com/sites/g/files/srpend221/files/2018-08/Udel-PSU-Design-Guide_EN-v5.0_0_0.pdf.
4. David, P. ICI Advanced Materials /P.David. - United Kingdom: Middleborough, 2005. - p. 26.
5. Anca, F. Blends based on ionic polysulfones with improved conformational and microstructural characteristics: Perceptive for biomedical applications / F. Anca, R. M. Albu. - Romania, Lasi. - 2016. - p. 1-11.
6. Shambilova, G.K. Rheology of Polysulfone and Its Solutions / G.K.Shambilova, E.A. Pavlyuchkova, V.A. Govorov, I.V. Gumennyi, A.A. Taltenov, A.Ya. Malkin // Polymer Science, Ser.A. - 2019. - Volume 61, No.2. - p. 208–214.

Аңдатпа

Полимерлі электролиттер мен сепараторды жасау үшін полисульфон негізіндегі материалдар қолданылады. Полисульфон негізіндегі үшкомпоненті жүйелер үшін реологиялық сипаттамалары (көрінуші

тұтқырлықтың ығысу жылдамдығынан тәуелділігі, тұтқырсерпінді кешен модулінің амплитудалық және жиеліктік тәуелділігі) зерттелді. Пластификатор ретінде пропиленкарбонат қолданылады, жұмыста ерітінділердің реологиялық қасиеттерінің пластификатор концентрациясына тәуелділігі зерттелді. Эксперименттер 25 °C температурада, жылдамдықтар мен жылжу жиіліктерінің кең ауқымында жүргізілді. Бастапқы полимер ИК-спектроскопия әдісімен сипатталды. Реологиялық эксперименттер ротациялық реометрия техникасын пайдалану арқылы жүргізілді. Барлық зерттелген үлгілер үшін жылжу жылдамдығына тұтқырлықтың тәуелділігі ньютондық болып және мұндай үш компонентті жүйелер тұтқыр-шеңбер сұйықтықтар болып табылатыны көрсетілді. Зерттеудің соңғы мақсаты оңтайлы құрамды материал (еріткіштің және пластификатордың концентрациясы) және осы жүйелерден жұқа пленкаларды дайындау режимін таңдау болды, олар электролит пен сепаратор рөлінде қолдануға жарамды, икемді полисульфон мембранамен жетілдірілген электр аккумуляторын жасау үшін қатты электролит алуды қамтамасыз ете алады.

Негізгі сөздер: полисульфон, полимерлі ерітінділер, пластификатор, тұтқырлық, тұтқырсерпінділік қасиеттері, қатты электролит, жұқа пленкалы мембрана.

Abstract

The materials based on polysulphone are used for polymer electrolyte production. The rheological properties were measured for three component system polysulphone – solvent – propylene carbonate. The varying factor was propylene carbonate used as a plasticizer for polysulphone. Experiments were carried out in a wide shear rate and frequency ranges at 25 °C. Polymer was characterized by the IR-spectral method. Rheological experiments were carried out using the technique of rotational rheometry. It was shown that the rheological behavior of all samples is linear and these three-component systems are viscoelastic liquids. The final goal of the study was the choice of the optimal composition (concentrations of a solvent and plasticizer) and the regime of preparing thin films from these systems which could provide obtaining solid state electrolyte for creating advanced electrical accumulator with a none-fragile polysulfone membrane.

Key words: polysulfone, polymer solutions, plasticizer, viscosity, viscoelastic properties, solid-state electrolyte, thin-film membrane.