

УДК 677.529

DOI 10.47367/0021-3497\_2025\_4\_140

**РАЗРАБОТКА ПРЯДИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНОВ  
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НЕТКАНЫХ СЕПАРАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
ЩЕЛОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

**DEVELOPMENT OF SPINNING SOLUTIONS BASED ON POLYSULFONES  
FOR THE PRODUCTION OF NON-WOVEN SEPARATION MATERIALS  
FOR ALKALINE BATTERIES**

Ю.С. РОМАНОВА<sup>1</sup>, Е.С. БОКОВА<sup>1</sup>, М.А. СМУЛЬСКАЯ<sup>2</sup>, И.Ю. ФИЛАТОВ<sup>2</sup>, И.А. КАПУСТИН<sup>3</sup>

Y.S. ROMANOVA<sup>1</sup>, E.S. BOKOVA<sup>1</sup>, M.A. SMULSKAYA<sup>2</sup>, I.Y. FILATOV<sup>2</sup>, I.A. KAPUSTIN<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство),

<sup>2</sup>ООО «ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ»,

<sup>3</sup>ООО «Научно-производственный центр «Электроспиннинг»)

(<sup>1</sup>The Kosygin State University of Russia,

<sup>2</sup>LLC «Electrospinning technologies»,

<sup>3</sup>ООО «Research and Production Center «Electrospinning»)

E-mail: esbokova@ya.ru

*Проведены исследования по оценке влияния вида и состава растворителей на вязкость прядильных растворов полисульфонов с целью их применения для получения нетканых щелочестойких сепарационных материалов методом электроформования волокон. Показано, что лучшим термодинамическим растворителем для полисульфонов является дихлорэтан, при применении которого происходит наибольшее увеличение динамической вязкости с ростом концентрации полимеров. Предпочтительными технологическими растворителями, обеспечивающими высокую производительность процесса электроформования волокон, являются смеси дихлорэтан:циклогексанон в соотношении 70:30 и 80:20 об. %. Установлено, что растворы полисульфона концентрацией от 10 до 20% в широком диапазоне скоростей (от 50 до 400 с<sup>-1</sup>) и напряжений сдвига (от 50 до 500 Па) не проявляют эффекта аномалии вязкости. Исходя из этого сделан вывод, что процесс получения волокон будет зависеть только от начальной вязкости растворов и в большей степени определяться технологическими параметрами процесса электроформования.*

*Studies have been conducted to evaluate the effect of the type and composition of solvents on the viscosity of spinning solutions of polysulfones in order to use them for producing of non-woven alkali-resistant separation materials by electroforming fibers. It is shown that the best thermodynamic solvent for polysulfones is dichlor-*

*ethane, which causes the greatest increase in dynamic viscosity with increasing polymer concentration. The preferred technological solvents that ensure high productivity of the fiber electroforming process are the mixtures of dichlorethane: cyclohexanone in the ratio of 70:30 and 80:20 vol. %. It was found that polysulfone solutions with concentrations from 10 to 20% in a wide range of speeds (from 50 to 400 sec<sup>-1</sup>) and shear stresses (50 to 500 Pa × sec) do not exhibit the effect of viscosity anomalies. Based on this, it is concluded that the fiber production process will depend only on the initial viscosity of the solutions and will be determined to a greater extent by the technological parameters of the electroforming process.*

**Ключевые слова:** электроформование волокон, нетканый материал, сепаратор, полисульфон, полимер, растворитель, вязкость, щелочной аккумулятор.

**Keywords:** fiber electroforming, nonwoven fabric, separator, polysulfone, polymer, solvent, viscosity, alkaline battery.

### *Введение*

Важной составляющей аккумулятора, от которой зависит эффективность генерирования электрического тока, является сепаратор – материал, расположенный между анодом и катодом [1].

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

Сепараторы для ХИТ могут быть изготовлены из различных материалов, при этом эффективность их работы определяется одними и теми же параметрами: высокой ионной проводимостью; сопротивлением электронному переносу; минимальной толщиной; контролируемой пористостью; устойчивостью к действию электролита; механической прочностью; сопротивлением прорастанию дендритов металлов [1].

Перечисленные требования являются основополагающими для разработки новых эффективных сепараторов для ХИТ, отдельную категорию которых составляют нетканые сепарационные материалы, получаемые из расплавов полимеров фильерным способом или из растворов методом

электроформования волокон (ЭФВ) [3, 4]. Первый способ, связанный с продавливанием сильно вязких расплавов через узкие отверстия фильер, вызывает 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 [4].

Значительно уменьшить диаметр волокон до 0,01 мкм и ниже и сохранить при этом высокую пористость нетканого материала позволяет метод ЭФВ из растворов полимеров [3...5].

Такие материалы (фильтры Петрянова) под торговыми названиями ФПП-10С, ФПП-20-СА, ФПП-10СГ на основе перхлорвинила до последнего времени активно применяли отечественные производители щелочных аккумуляторов [3...6]. В настоящее время эти марки сепарационных материалов, получаемых методом ЭФВ, в промышленном масштабе производит предприятие Esfil Tehno AS (Эстония), используя разработки НИИФХИ им. Л.Я Карпова и бывшие советские технологии, внедренные на предприятии в г. Силламяэ [7].

Российские же переработчики полимеров в последние годы испытывают серьезные проблемы с синтезом перхлорвинила, что вызывает необходимость перехода на новое сырье, в качестве которого интерес

представляют полисульфоны, обладающие высокой термостойкостью и устойчивостью к действию щелочей.

Из российских 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 слоев, основной из которых производят из полисульфона или хлорированного полиэтилена. Остальные выполняют функцию укрепляющего каркаса и защиты основного фильтрующего слоя и представляют собой нетканые материалы типа спанбонда на основе полипропилена [8].

Несмотря на широкую рекламу продукции, ООО «Пластфильтр» не указывает марки полимеров, используемых в производстве сепарационных материалов, что затрудняет анализ их функциональных свойств и не позволяет установить степень влияния на них состава прядильного раствора, структуры нетканого полотна и технологических параметров производства.

Цель работы – разработка прядильных растворов на основе полисульфонов для производства сепарационных материалов щелочных аккумуляторов.

#### *Объекты и методы исследования*

В качестве объектов исследования использовали:

- полисульфон марки Udel P-3500 LCD производства компании LLC Solvay Advanced Polymers со средней молекулярной массой 67,5 тыс., плотностью 1,24 г/см<sup>3</sup>, температурой стеклования 175...190 °С, температурой плавления 316...371 °С [9];

- полисульфон ПСФ-150 Н, отечественный аналог полисульфона Udel P-3500 LCD со средней молекулярной массой 40 тыс., плотностью 1,26 г/см<sup>3</sup>, температурой стеклования 175...190 °С, температурой плавления 320...370 °С. Предположительно оба ароматических полисульфона получают поликонденсацией динатриевой соли 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана (бисфенола А) и 4,4'-дихлордифенилсульфона в диметилсульфоксиде и хлорбензоле [9];

- полифениленсульфон ПСБ-230, полученный поликонденсацией дикалиевой соли 4,4'-дигидроксифенила с 4,4'-дихлордифенилсульфоном в растворе [6, 10, 11], со средней молекулярной массой 25 тыс., плотностью 1,3 г/см<sup>3</sup>, температурой стеклования 170...185 °С, температурой плавления 325...380 °С.

В качестве растворителей применяли: 1,2-дихлорэтан плотностью при T=20 °С 1,253 г/см<sup>3</sup>, T<sub>кип</sub> = 83,47 °С, T<sub>пл</sub> = 35,36 °С и циклогексанон плотностью при T=20 °С 0,9478 г/см<sup>3</sup>, T<sub>пл</sub> = -16,4 °С, T<sub>кип</sub> = 155,7 °С, а также их смеси в соотношении 50:50; 70:30 и 80:20.

Для определения численных значений параметров растворимости, поверхностного натяжения, молярного объема и других параметров полимеров использовали ЭВМ программу «Каскад» (ИНЭОС РАН).

Молекулярную массу полисульфонов определяли по характеристической вязкости растворов в дихлорэтаноле методом гелепроникающей хроматографии с использованием колонки Styragel HR (подвижная фаза тетрагидрофуран, объемная скорость 1 мл/мин, детектор УФ, длина волны 264 нм). Вязкость полимерных растворов измеряли на вискозиметре Брукфильда марки BROOKFIELD DV-E согласно ГОСТ 1929-87.

#### *Экспериментальные результаты и их обсуждение*

Согласно теории процесса электроформования, его практическая реализация, включая разработку состава прядильного раствора и подбор параметров процесса, во многом зависит от характера взаимодействия в системе полимер-растворитель, особенно если стоит задача получения материалов с определенным диаметром волокон [3...6].

В табл. 1 приведены показатели физических свойств полисульфонов, полученные с использованием программы «Компьютерный молекулярный дизайн» (ЭВМ-программа «Каскад»). В табл. 2 представлены параметры растворимости полимеров и растворителей.

Т а б л и ц а 1

Показатель	Udel P-3500	ПСФ-150	ПСБ-230
Молярная масса повторяющегося звена, г/моль	690	443	254
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1262	1250	1300
Tст, К	467	467	440
T нач. дестр, К	679	679	685
Молярный объем, см <sup>3</sup> /моль	350	353	360
Параметр растворимости, (Дж/см <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	21,2	21,0	22,0
Поверхностное натяжение, мН/м	38,8	38,8	40,0

Т а б л и ц а 2

Растворитель	Udel P-3500 LCD		ПСФ-150		ПСБ-230	
	А	В	А	В	А	В
Дихлорэтан	0,930	0,904	0,930	0,904	0,942	0,918
	А>В не растворяется		А>В не растворяется		А>В не растворяется	
Циклогексанон	1,001	1,006	1,002	1,005	1,012	1,003
	А<В растворяется		А<В растворяется		А>В не растворяется	

Согласно алгоритму расчета, заложенному в программу, условный параметр «А», зависящий от характеристик полимера, сравнивался с условным параметром «В», характеризующим растворитель. Если параметр «А» меньше параметра «В», то полимер должен растворяться в растворителе, при А>В растворения не происходит [13].

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что полисульфоны должны растворяться в циклогексаноне, но не растворяться в дихлорэтаноле. При этом экспериментальные данные, представленные в табл. 3, показали растворимость полимера в обоих растворителях, причем в дихлорэтаноле полисульфоны растворялись быстрее.

Т а б л и ц а 3

Растворитель	Udel P-3500 LCD	ПСФ-150	ПСБ-230
Дихлорэтан	растворяется	растворяется	растворяется
Циклогексанон	растворяется	растворяется	растворяется

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

Известно, что на способность полимера растворяться в различных растворителях существенное влияние оказывает величина

его молекулярной массы [14, 15]. В табл. 4 приведены значения молекулярных масс  $MW$ , отношений  $Mw/Mn$ , а также энергии активации вязкого течения  $E_{акт}$ . Молекулярную массу рассчитывали по характеристической вязкости растворов полисульфонов в дихлорэтаноле,  $MMP$  – методом гелепроникающей хроматографии. Энергию активации вязкого течения определяли у растворов ПСФ в дихлорэтаноле,  $Mw/Mn$  оценивали без учета низкомолекулярных пиков.

Т а б л и ц а 4

Марка полимера	$MW \times 10^3$	$Mw/Mn^*$	$E_{акт}$ , кДж/моль**
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

Как следует из данных таблицы, при практически одинаковом  $MMP$  молекулярные массы полисульфонов различны. Значения  $E_{акт}$ , которые уменьшаются с уменьшением молекулярной массы полимеров, достаточно высоки по сравнению с гибкоцепными полимерами, такими как линейные полиэтилены (6 кДж/моль), полиизобутилены (10,5...12,1 кДж/моль) [12, 13], что свидетельствует о принадлежности полисульфонов исследуемых марок к жесткоцепным соединениям с примерно одинаковой жесткостью цепи, несмотря на наличие

в полисульфоне марки ПБС-230 дополнительного цикла.

В табл. 5 приведены результаты определения энергии активации вязкого течения для раствора ПСФ-150 в дихлорэтане и циклогексаноне.

Т а б л и ц а 5

Концентрация раствора	$E_{акт}$ , кДж/моль	
	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. Такие же закономерности характерны и для других марок полисульфонов.

Существующие понятия «хороший» и «плохой» растворитель имеют противоположное значение с точки зрения термодинамического сродства полимер-растворитель и технологического предпочтения его использования для высокой производительности волокнообразования. По величине энергетических затрат на формирование волокон методом ЭФВ лучшим технологическим растворителем является тот, у 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 будет меньше и, как следствие, будет ниже производительность процесса за единицу времени. Поэтому для производства нетканых волокнистых материалов методом электроформования предпочтительнее использование лучшего по технологическому качеству растворителя [3...5, 16...18].

Помимо энергетических затрат на волокнообразование, вязкость прядильного раствора является одним из параметров,

определяющих диаметр формируемых волокон. На рис. 1...3 приведены зависимости вязкости растворов полисульфонов от их концентрации в дихлорэтане и циклогексаноне, а также в смеси растворителей ДХЭ:ЦГН в соотношениях 50:50; 70:30; 80:20.

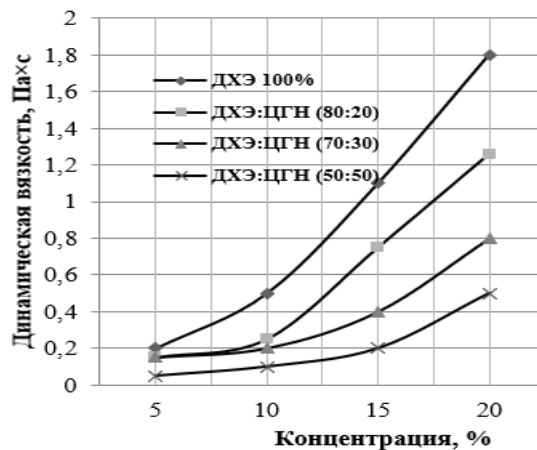


Рис. 1

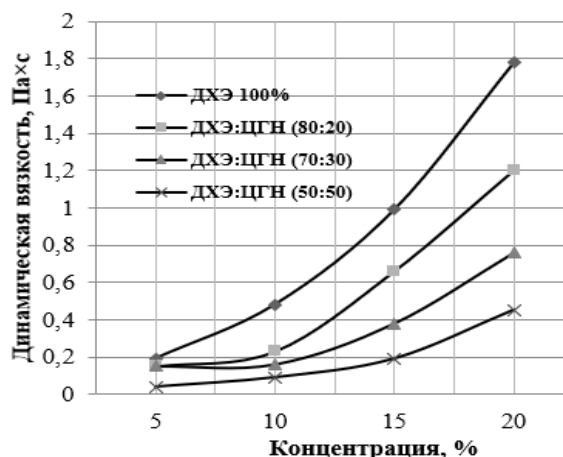


Рис. 2

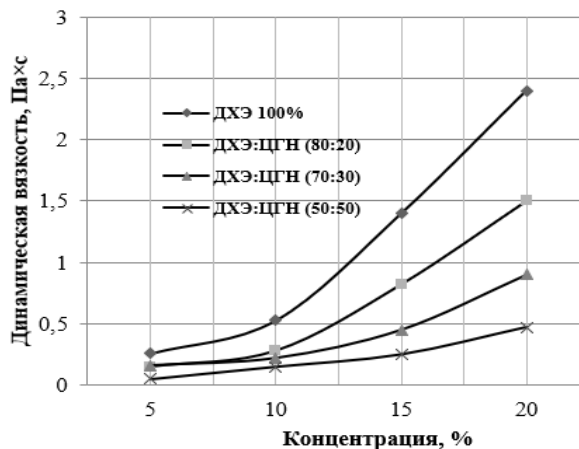


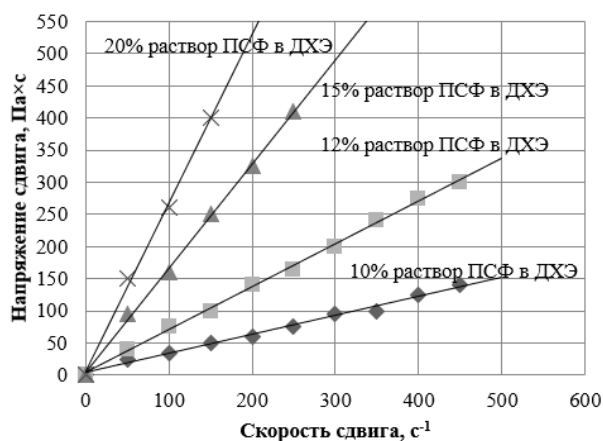
Рис. 3

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 70:30 и 80:20 об. %, так как при одинаковой концентрации всех исследуемых растворов они обладают наименьшей вязкостью.

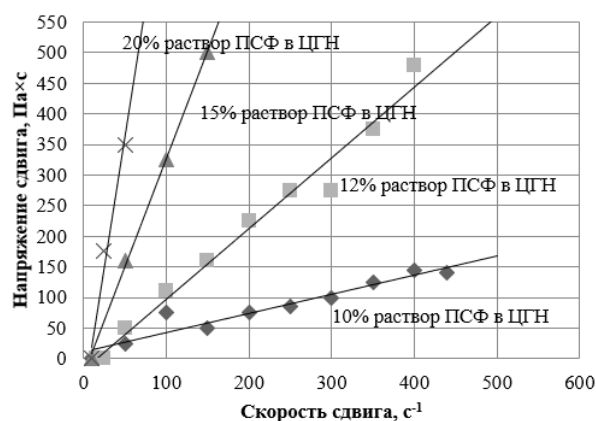
Из теории процесса ЭФВ известно, что в начальный момент выхода раствора из

формирующего капилляра имеют место сдвиговые деформации. В этих условиях полимерный раствор может проявлять аномалию вязкости, которая влияет на диаметр волокон [4].

Проведенные исследования растворов полисульфонов 10...20% концентрации в дихлорэтаноле и циклогексаноне в диапазоне напряжений сдвига от 50 до 500 Па и скоростей от 50 до 400 с<sup>-1</sup> показали, что они не проявляют аномалию вязкости и демонстрируют ньютоновский характер течения (рис. 4, рис. 5).



а)



б)

Рис. 4

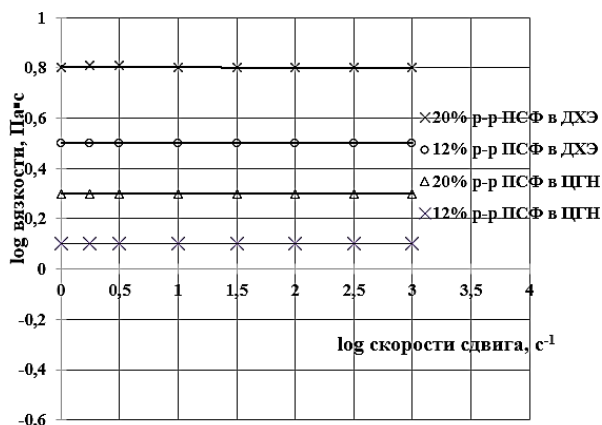


Рис. 5

Вероятнее всего, перестройка структуры в растворах полисульфонов под действием сдвига компенсируется тепловым движением макромолекул, которое восстанавливает первоначальную структуру полимера. 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. 2) приводит к ньютоновскому характеру течения их растворов.

Таким образом, на основании вышесказанного можно предположить, что для растворов полисульфонов в дихлорэтаноле и циклогексаноне вязкость на начальном участке формирования жидкой нити равна наибольшей ньютоновской вязкости прядильного раствора, следовательно, зависимость диаметра волокон, получаемых в ЭФВ-процессе, от вязкости подчиняется таковой для ньютоновской жидкости.

## ВЫВОДЫ

Установлено, что значения энергии активации вязкого течения для полисульфонов исследуемых марок находятся в симбатной взаимосвязи с их молекулярной массой и уменьшаются в ряду Udel P-3500 (ММ=69,5) > ПСФ-150 (ММ=40,02) > ПСБ-230

( $MM=25,4$ ). При этом достаточно высокие значения энергии активации говорят о принадлежности полимеров к жесткоцепным соединениям с примерно одинаковой жесткостью цепи.

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 в соотношении 70:30 и 80:20 об. %.

Установлено, что растворы полисульфона концентрацией от 10 до 20% в широком диапазоне скоростей (от 50 до 400  $c^{-1}$ ) и напряжений сдвига (от 50 до 500 Па) не проявляют эффекта аномалии вязкости. Исходя из этого диаметр формируемых волокон будет в большей степени определяться технологическими параметрами процесса электроформования в возможном диапазоне их варьирования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Козадеров О.А., Введенский А.В. Современные химические источники тока. М.: Лань, 2016. 132 с.
2. Галушкин Д.Н., Румянцев К.Е., Галушкин Н.Е. Исследование нестационарных процессов в щелочных аккумуляторах: моногр. Новочеркасск: ЮРГТУ, 2001. 124 с.
3. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс): моногр. М., 2001. 231 с.
4. Filatov Yu.N., Budyka A.K., Kirichenko V.N. Electrospinning of micro- and nanofibers and their application in filtration and separation processes. N.Y.: Begell House Publ, 2007. 488 p.
5. Белоусов С.И., Соколов М.А., Тенчури Т.Х., Чвалун С.Н. Получение методом электроформования карбидокремниевых волокнистого материала из поликарбосиланов // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2023. № 5 (407). С. 94...100.
6. Петрянов И.В., Козлов В.И., Басманов П.И., Огородников Б.И. Волокнистые фильтрующие материалы ФП. М.: Знание, 1968. 78 с.
7. <https://www.esfiltechno.ru/> Дата обращения 06.03.2024.
8. <http://plastfiltr.ru/> Дата обращения 06.03.2024.
9. <https://www.solway.com/ru/russia?size=none/> Дата обращения 06.10.2024.
10. Тростянская Е.Б., Степанова Г.И., Рассохин М.И. Теплостойкие линейные полимеры. Ростов н/Д, 2002. 132 с.

11. Болотина Л.М., Чеботарев В.П. Развитие исследований в области химии и технологии ароматических полисульфонов // Пластические массы. 2003. № 11. С. 78...84.

12. Gopal R., Kaur S., Feng C.Y. etc. Electrospun nanofibrous polysulfone membranes as pre-filters: Particulate removal // Journal of Membrane Science. 2007. №289. P. 210...219.

13. Аскадский А.А., Мацевич Т.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 2. Нано-супрамолекулярный уровень. М.: Спутник+, 2022. 490 с.

14. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы. СПб.: Профессия, 2007. 560 с.

15. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень. М.: Научный мир, 1999. 544 с.

16. Саливан А.А., Бокова Е.С., Филатов Ю.Н. и др. Сепарационные материалы для щелочных аккумуляторов // Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2020). М.: РГУ им. А.Н. Косыгина, 2020. Ч. 3. С. 210...212.

17. Дружинин Э.А. Производство и свойства фильтрующих материалов Петрянова из ультратонких полимерных волокон. М.: ИздАТ, 2007. 280 с.

18. Смольская М.А., Филатов И.Ю., Бокова Е.С., Капустин И.А. Сравнение различных методов электроформования // Дизайн и технологии. 2019. №72 (114). С. 67...74.

#### REFERENCES

1. Kozadеров O.A., Vvedensky A.V. Modern chemical sources of current. Moscow: Lan Publishing House, 2016. 132 p.
2. Galushkin D.N., Rummyantsev K.E., Galushkin N.E. Investigation of nonstationary processes in alkaline batteries: monograph. Novocherkassk: SRSTU, 2001. 124 p.
3. Filatov Yu.N. Electroforming of fibrous materials (EFV-process): monograph. Moscow, 2001. 231 p.
4. Filatov Yu.N., Budyka A.K., Kirichenko V.N. Electrospinning of micro- and nanofibers and their application in filtration and separation processes. N.Y.: Begell House Publ, 2007. 488 p.
5. Belousov S.I., Sokolov M.A., Tenchurin T.Kh., Chvalun S.N. Production of silicon carbide fiber material from polycarbosilanes by electroforming // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2023. No. 5 (407). pp. 94...100.
6. Petryanov I.V., Kozlov V.I., Basmanov P.I., Ogorodnikov B.I. Fibrous filtering materials of OP. M.: Znanie, 1968. 78 p.
7. <https://www.esfiltechno.ru/> Дата обращения 06.03.2024
8. <http://plastfiltr.ru/> Дата обращения 06.03.2024.
9. <https://www.solway.com/ru/russia?size=none/> Дата обращения 06.10.2024.

10. *Trostyanskaya E.B., Stepanova G.I., Ras-sokhin M.I.* Heat-resistant linear polymers. Rostov n/D, 2002. 132 p.
11. *Bolotina L.M., Chebotarev V.P.* Development of research in the field of chemistry and technology of aromatic polysulfones // *Plastic masses*. 2003. No. 11. P. 78.....84.
12. *Gopal R., Kaur S., Feng C.Y. etc.* Electrospun nanofibrous polysulfone membranes as pre-filters: Particulate removal // *Journal of Membrane Science*. 2007. №289. P. 210...219.
13. *Askadsky A.A., Matsevich T.A., Kondrashchenko V.I.* Computer materials science of polymers. Vol. 2. Nano-supramolecular level. M.: Sputnik+, 2022. 490 p.
14. *Malkin, A.Ya., Isaev A.I.* Rheology: concepts, methods. St. Petersburg: Profession, 2007. 560 p.
15. *Askadsky A.A., Kondrashchenko V.I.* Computer materials science of polymers. Vol. 1. Atomic and molecular level. Moscow: Scientific World, 1999. 544 p.
16. *Salivan A.A., Bokova E.S., Filatov Yu.N. etc.* Separation materials for alkaline batteries // *Innovative development of machinery and technologies in industry (INTEX-2020)*. Moscow: RSU named after A.N. Kosy-gina, 2020. Part 3. P. 210...212.
17. *Druzhinin E.A.* Production and properties of Petryanova filter materials from ultrathin polymer fibers. Moscow: IzdAT, 2007. 280 p.
18. *Smulskaya M.A., Filatov I.Yu. Bokova E.S., Kapustin I.A.* Comparison of various electroforming methods // *Design and technology*. 2019. No.72 (114). P. 67....74.

Рекомендована кафедрой химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов РГУ им. А.Н. Косыгина. Поступила 06.11.24.