

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт Физико-технический

Направление подготовки 14.04.02 «Ядерная физика и технологии»

Кафедра Техническая физика

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Исследование стабильности протон–проводящих трековых мембран с модифицированной ионами углерода поверхностью

УДК 621.039.53/54:66.081.6:620.92

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0АМ4Б	Иль Анастасия Павловна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший научный сотрудник	Сохорева В.В.			

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Верховская М.В.	к.ф.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Гоголева Т.С.	к.ф.-м.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Техническая физика	Шаманин И.В.	д.ф.-м.н.		

Томск – 2016 г.

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
Профессиональные компетенции	
P1	Способность проводить математическое моделирование процессов и объектов на базе стандартных пакетов автоматизированного проектирования и исследований.
P2	Готовность к проведению физических экспериментов по заданной методике, составлению описания проводимых исследований и анализу результатов.
P3	Способность использовать информационные технологии при разработке новых установок, материалов и приборов, к сбору и анализу информационных исходных данных для проектирования приборов и установок.
P4	Готовность к разработке проектной и рабочей технической документации, оформление законченных проектно-конструкторских работ.
P5	Готовность к проведению предварительного технико-экономического обоснования проектных расчетов установок и приборов.
P6	Готовность к эксплуатации современного физического оборудования и приборов, к освоению технологических процессов в ходе подготовки производства новых материалов, приборов, установок и систем.
P7	Готовность к монтажу, наладке, испытанию и сдаче в эксплуатацию опытных образцов приборов, установок, узлов, систем и деталей.
P8	Готовность разрабатывать способы применения ядерно-энергетических, плазменных, лазерных, СВЧ и мощных импульсных установок, электронных, нейтронных и протонных пучков, методов экспериментальной физики в решении технических, технологических и медицинских проблем.
P9	Использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применять методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования.
P10	Способность понимать сущность и значение информации в развитии современного информационного общества, сознавать опасности и угрозы, возникающие в этом процессе, соблюдать основные требования информационной безопасности, в том числе защиты государственной тайны.

Министерство образования и науки Российской Федерации
 Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт Физико-технический

Направление подготовки (специальность) 14.04.02 «Ядерная физика и технологии»

Кафедра Техническая физика

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой

 (Подпись) _____
 (Дата) Шаманин И.В.
 (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
0АМ4Б	Иль Анастасии Павловне

Тема работы:

Исследование стабильности протон–проводящих трековых мембран с модифицированной ионами углерода поверхностью	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	№791/с от 04.02.2016

Срок сдачи студентом выполненной работы:

23.06.2016

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Разработать критерии формирования протон-проводящих свойств путем радиационно-химической прививки в полимерных пленках ПВДФ и ПП и исследование их рабочих характеристик. Определить условия исследования, обеспечивающие энергоэффективность и экологическую безопасность.
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	При разработке магистерской диссертации должны быть рассмотрены следующие вопросы: 1. Литературный обзор современных технологий для получения протон-проводящих полимерных мембран. 2. Исследование воздействия ионизирующего излучения на ПОМ с последующим сульфированием привитых образцов, для придания мембране протон-проводящих

	свойств. Нанесение углеродной фазы на полимерную мембрану для улучшения проводимости. 3.Экспериментальные подтверждения рабочих характеристик полимерной мембраны ПП для применения в ТЭ. 4.Экономическое обоснование проведения НИР 5.Выводы по работе. Заключение.
Перечень графического материала	Презентация Power Point
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i>	
Раздел	Консультант
Экспериментальная часть	Старший научный сотрудник кафедры «Техническая физика» Сохорева В.В.
«Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	Доцент, преподаватель кафедры «Менеджмент» Верховская М. В.
«Социальная ответственность»	Ассистент кафедры «Прикладная физика» Гоголева Т. С.
По иностранному языку	Старший преподаватель кафедры иностранных языков физико-технического института Ермакова Я.В.
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
The stability of the proton- conducting membranes for fuel cells	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший научный сотрудник	Сохорева В.В.			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0AM4B	Иль Анастасия Павловна		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
0АМ4Б	Иль Анастасии Павловне

Институт	ФТИ	Кафедра	Техническая физика
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	14.04.02 «Ядерные физика и технологии»

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	Стоимость сырья и материалов Размер окладов и выплат исполнителям проекта
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	Согласно проектной документации
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	Отчисления во внебюджетные фонды

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. <i>Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ</i>	Разработка анализа конкурентоспособности
2. <i>Разработка устава научно-технического проекта</i>	Планирование работ, иерархической структуры ВКР
3. <i>Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i>	Бюджет научного исследования График проведения ВКР – Диаграмма Ганта
4. <i>Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i>	Оценка сравнительной и финансовой эффективности

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Оценка конкурентоспособности технических решений
2. Матрица SWOT
3. График проведения и бюджет НТИ
4. Диаграмма–Ганта

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Верховская М.В.	к.ф.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0АМ4Б	Иль Анастасия Павловна		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
0АМ4Б	Иль Анастасии Павловне

Институт	ФТИ	Кафедра	Техническая физика
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	14.04.02 «Ядерные физика и технологии»

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. <i>Описание рабочего места (рабочей зоны) на предмет возникновения:</i>	– вредных проявлений факторов производственной среды (микроклимат, освещение, шумы, вибрации, электромагнитные поля, ионизирующее излучение, вредные вещества); – опасных проявлений факторов производственной среды (электрической, пожарной и взрывной природы).
2. <i>Знакомство и отбор законодательных и нормативных документов по теме</i>	– химическая безопасность; – электробезопасность; – пожаровзрывобезопасность; – требования охраны труда при работе на ПЭВМ; – радиационная безопасность
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. <i>Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:</i>	– действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); – предлагаемые средства защиты (коллективные и индивидуальные).
2. <i>Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:</i>	– электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, средства защиты); – пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения).

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
---	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент каф. ПФ ФТИ	Гоголева Т.С.	к.ф.-м.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0АМ4Б	Иль Анастасия Павловна		

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт Физико-технический

Направление подготовки (специальность) 14.03.02 Ядерные физика и технологии

Уровень образования Магистратура

Кафедра Техническая физика

Период выполнения (весенний семестр 2015/2016 учебного года)

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)
21.03.2016	Разработка ТЗ на ВКР
28.03.2016	Составление и утверждение технического задания
01.04.2016- 07.04.2016	Выбор направления исследования и способов решения задач
08.04.2016-20.04.2016	Сбор и изучение научно-технической литературы
22.04.2016	Выбор метода эксперимента
23.04.2016-06.05.2016	Проведение эксперимента
10.05.2016-20.05.2016	Исследование сравнительных характеристик
21.06.2016-23.05.2016	Анализ и обработка полученных результатов
24.06.2016	Обобщение и оценка результатов
25.05.2016-02.06.2016	Оформление пояснительной записки
02.06.2016-14.06.2016	Подготовка к защите ВКР

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший научный сотрудник	Сохорева В.В.			

СОГЛАСОВАНО:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Техническая физика	Шаманин И.В.	д.ф.-м.н.		

Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит страниц 91, рисунков 28, таблиц 27, источников 36, приложений 2.

Ключевые слова: протон-проводящая мембрана, топливный элемент, альтернативный источник энергии, радиационно-химическая прививка, ионизирующее излучение, модификация мембраны, исследование характеристик мембран, удельная проводимость.

Объектом исследования является полипропиленовая протонообменная мембрана для мембранно-электродного блока топливного элемента.

Цель работы – заключается в исследовании процесса радиационно-химической модификации полимерных пленок полипропилена, для формирования протон-проводящих свойств, и использования в качестве твердотельного электролита в мембранно-электродном блоке топливного элемента.

В процессе выполнения диссертационной работы проводилось исследование влияния дозы облучения альфа-частиц и электронов на полипропилен для создания генерирования в нем свободных радикалов. Определялись оптимальные условия радиационно-химической прививки на полимер полипропилена при пост-эффекте. Исследовали свойства и протонную проводимость модифицированных образцов полипропилена.

В результате исследования изучен процесс формирования протон-проводящих свойств в полимерной матрице полипропилена, при радиационно-химическом способе облучения пучком высокоэнергетических альфа-частиц с $E=28$ МэВ и электронов с $E=(0,25-1,5)$ МэВ.

Область применения: в качестве твердотельного полимерного электролита в мембранно-электродном блоке для водородного топливного элемента.

В будущем планируется продолжить исследование стабильности рабочих характеристик протон-проводящих полимерных мембран при изменении теплового режима.

Определения

Топливный элемент – это химический источник тока, длительная и непрерывная работа которого обеспечивается благодаря постоянному подводу к электродам новых порций реагентов и отводу продуктов реакции.

Мембрана – тонкая гибкая пленка или пластинка, обычно закрепленная по периметру.

Полимер – это высокомолекулярное соединение, состоящее из «мономерных звеньев», соединенных в длинные макромолекулы химическими или координационными связями.

Модифицирование – воздействие, при котором изменяется структура и свойства материала при введении его в состав модификатора.

Ионизирующее излучение – совокупность различных видов микрочастиц и физических полей, обладающих способностью ионизировать вещество, то есть образовывать в нем электрически заряженные частицы-ионы.

Полимеризация – процесс образования высокомолекулярного вещества (полимера) путем многократного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера, олигомера) к активным центрам в растущей молекуле полимера.

Сульфирование – это процесс введения в молекулу органического соединения сульфогруппы $-\text{SO}_3\text{H}$.

Мембранно-электродный блок – является ключевым компонентом топливного элемента и состоит из протонообменной мембраны, каталитических слоев газодиффузионных слоев, прикрепленным на внешней поверхности каталитических слоев.

Обозначения и сокращения

ПП– полипропилен

ПТЭ – полимерный топливный элемент

ПОМ – протон–проводящая мембрана

РХП – радиационно-химическая полимеризация

ПС – полистирол

ИО – ионизирующее излучение

ОЕ – обменная емкость

ТЭ – топливный элемент

МЭБ – мембранно–электродный блок

УГФ – углеродная фаза

КПД – коэффициент полезного действия

Оглавление

Введение.....	13
1 Литературный обзор	15
1.1 Устройство и принцип работы ТЭ	15
1.2 Мембранно–электродный блок топливного элемента	18
1.3 Роль полимерной мембраны. Особенности и требования	19
1.4 Протонная проводимость мембран	20
1.5 Материалы и методы модификации.....	22
1.5.1 Выбор исходного полимерного материала.....	22
1.5.2 Радиационно-химические превращения полимеров	26
1.6 Нанесение углерода на поверхность ПОМ.....	28
2 Экспериментальная часть.....	31
2.1 Методы и оборудование исследования.....	31
2.2 Подготовка образцов	31
2.3 Расчет значений пробега альфа-частиц в эксперименте.....	32
2.4 Источники излучения, применяемые для радиационно-химической модификации	37
2.5 Облучение экспериментальных образцов полимерной пленки	41
2.6 Расчет длины пробега электронов в полимерной пленке	42
2.7 Расчет поглощенной дозы при облучении α -частицами и электронами.....	43
2.8 Радиационно-химическая прививка полимерных пленок	47
2.9 Сульфирование привитых образцов.....	49
3 Результаты и их обсуждение.....	51
3.1 Определение степени прививки и сульфирования	51
3.2 Исследование инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии образцов	52
3.3 Измерение обменной емкости и влагопоглощения мембран	54
3.4 Нанесение углеродной фазы на полимерную матрицу. Морфологические характеристики ПП	56
3.5 Измерение импеданса полимерных мембран.....	58
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	61

4.1 Предпроектный анализ	61
4.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	62
4.3 SWOT-анализ.....	63
4.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	66
4.5 Инициация проекта	68
4.6 Организационная структура проекта	69
4.7 Планирование управления научно-техническим проектом.....	71
4.8 Контрольные события проекта	72
4.9 Бюджет научного исследования	74
Выводы	84
Заключение	85
Список публикаций.....	86
Список использованных источников	88
Приложение А	92
Приложение Б	106

Введение

На сегодняшний день промышленно развитые страны все чаще сталкиваются с проблемами, связанными с производством, использованием и экологическими последствиями традиционных сырьевых ресурсов в энергетике и на транспорте [1].

Выброс большого количества токсичных отходов вследствие привычных методов использования энерго-ресурсов отрицательно влияет на окружающую среду, ведет к необратимым климатическим изменениям. Также нужно учитывать, что запасы ископаемых источников энергии на планете ограничены [2]. Это обусловило большой интерес к использованию водорода в качестве универсального энергоносителя для стационарных и мобильных энергоустановок.

В настоящее время работы в области водородных технологий рассматриваются в качестве одной из самых многообещающих технологий получения экологически чистой и энергетически эффективной энергии 21-ом веке.

Огромный интерес представляют низкотемпературные полимерные топливные элементы, которые потенциально могут стать ключевой составляющей водородной энергетики. ТЭ на полимерных мембранах, могут стать широко востребованными в самых различных транспортных средствах в качестве источника энергии двигателя. К тому же полимерные топливные элементы (ПТЭ) являются экологически чистыми источниками энергии. Перспективность их использования заключается в их исключительно высоких показателях КПД и практичности.

Главной составляющей ПТЭ является протон-проводящая мембрана (ПОМ) на основе полимерных материалов. ПОМ должна обладать определенными техническими характеристиками: высокая протонная проводимость, химическая стойкость и термической стабильность. Этим требованиям удовлетворяют ПОМ производства американской фирмы DuPont,

реализующая свою продукцию под маркой «Nafion». Однако большим минусом этих мембран является низкая химическая стабильность к образованию пероксидов, не высокая рабочая температура 90°С и высокая коммерческая цена 890\$ за м². Очевидно, что для массового внедрения ПТЭ целесообразно создание аналогов мембран типа «Nafion», которые обладали теми же техническими характеристиками и были коммерчески доступными.

В настоящей выпускной квалификационной работе представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований в формировании протон-проводящих свойств полимерной пленки ПВДФ и ПП методом радиационно-химической модификации. Таким образом, исследовано влияние ионизирующего излучения (электронами и альфа-частицами) на полимерный материал с последующим сульфированием привитого мономера и их рабочих характеристик. Выбраны оптимальные условия для придания полимерной пленки протон-проводящих свойств.

Целью данной работы является исследование процесса радиационно-химической модификации полимерных пленок полипропилена на пост-эффекте для формирования протон-проводящих свойств.

Для достижения поставленной цели, необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать влияние излучения ионов ⁴He и электронов на процесс изменения структуры и свойств полимерной матрице ПП;
2. Исследовать влияние дозы (D) облучения на степень прививки (G) полимера при пост-эффектном способе, получить экспериментальную зависимость $G=f(D)$;
3. Сформировать и исследовать протон-проводящие свойства ПП путем РХП мономеров с последующим сульфированием;
4. Получены экспериментальные образцы ПОМ и исследованы рабочие характеристики. Определены оптимальные условия ПОМ.

1 Литературный обзор

1.1 Устройство и принцип работы ТЭ

Топливный элемент является электрогенерирующей системой, которая превращает энергию, образующуюся в результате электрохимической реакции топлива и окислителя, в электрическую энергию. В последнее время повышается потребность в разработке топливных элементов с высокими техническими характеристиками, обеспечивающих хорошую эффективность использования энергии, работающих при высокой температуре и имеющих хорошую надежность, которые могут хорошо решать проблемы окружающей среды, истощения источников энергии и применения автомобилей на топливных элементах. Более того, для улучшения эффективности топливных элементов существует потребность в разработке полимерных мембран, работающих при высокой температуре [3].

Топливные элементы в основном классифицируют следующим образом: карбонатные топливные элементы, работающие при высокой температуре (от 500 до 700°C); фосфатные топливные элементы, работающие приблизительно при 200°C; щелочные топливные элементы и полимерные топливные элементы, работающие в интервале температур от комнатной до приблизительно 100°C.

Среди них полимерные топливные элементы рассматривают как чистые источники энергии будущего, которые могут заменить энергию ископаемых топлив. Они имеют хорошую производительность и эффективность переноса энергии. Также, поскольку они работают при комнатной температуре и могут быть изготовлены с малыми размерами, их можно использовать в различных областях, таких как экологически чистые автомобили, бытовые системы производства электроэнергии, мобильные устройства связи, медицинские приборы, военное снаряжение и космическое оборудование.

Преобразование электрохимической энергии в электрическую в топливном элементе с полимерным твердым электролитом непосредственно преобразуется в электрическую. Коэффициент полезного действия топливного

элемента может достигать 90%, что значительно выше, чем у энергоустановок использующих традиционное топливо [2].

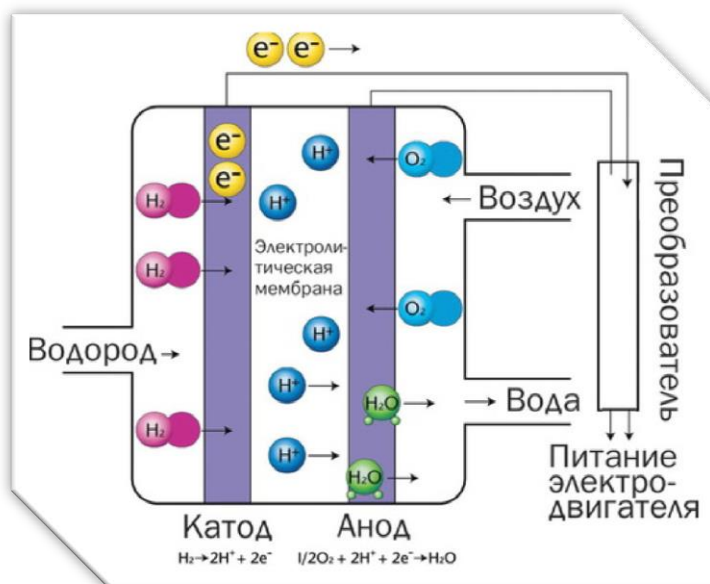


Рисунок 1– Принцип действия топливного элемента

На рисунке 1 представлен принцип действия топливного элемента. Химические реакции в топливном элементе идут на пористых электродах (аноде и катоде), активированных катализатором (обычно на основе платины или других металлов платиновой группы).

Катод и анод топливного элемента представляет собой каталитический слой, который состоит из платиновой черни нанесенный непосредственно на полимерную мембрану. Газообразный водород поступает на анод топливного элемента, через пористую углеродную бумагу, которая является электрическим проводником. Пористость углеродной бумаге необходима для того, что водород проходил через каталитический слой. На аноде атомы H_2 разлагаются на электроны и протоны:



Электроны поступают во внешнюю цепь, создавая электрический ток, а протоны перемещаются к катоду проходя через протон-проводящую мембрану,

где с ними соединяется кислород и электроны из внешней цепи. При это образуется побочный продукт вода.



Протон-проводящая полимерная мембрана является электрическим изолятором, она работает как среда, перемещающая протоны от катода к аноду, и отделяет газообразное или жидкое топливо от окисляющего газа.

Мембрана должна работать во влажном состоянии, но, однако, она не должна сильно расширяться при пропитке влагой.

На топливном элементе состоящим из единственного МЭБ напряжение обычно не превышает 1,1 В, а при подключении нагрузки напряжение падает 0,5–0,7 В. Побочными продуктами реакции, являются тепло и водяной пар. Для получения необходимой величины напряжения топливные элементы соединяются последовательно в батареи, а для получения необходимого тока батареи ТЭ соединяются параллельно. Такие батареи ТЭ вместе с элементами газораспределения и терморегулирования монтируются в единый конструктивный блок, называемый электрохимическим генератором [4].

В общем, топливные элементы уже практически вышли на рынок мобильной электроники. Производителям осталось решить последние технические задачи перед тем, как начать массовый выпуск.

Топливный элемент – такая же батарея, которая преобразует химическую энергию в электрическую, но исходные вещества для реакции подаются постоянно, благодаря этому такая батарейка никогда не сядет. Так как в топливных элементах нет движущихся частей, их отличительной чертой являются – надёжность, долговечность и простота эксплуатации. Ну и нельзя обойти стороной экологическую составляющую вопроса.

Переход на водородную энергетику подразумевает крупномасштабное производство водорода, транспортировку, хранение и его использование для получения энергии с помощью топливных элементов. Водород находит применение в самых различных областях—это металлургия, органический

синтез, химическая и пищевая промышленность, транспорт и т.д. В последние годы наблюдается рост темпов и масштабов развития водородной энергетики на нашей планете. Основная задача заключается в производстве топливных элементов и использовании водорода для получения электрической энергии [4].

К недостаткам топливных элементов можно отнести – высокую проницаемость мембран по топливу, высокую стоимость, химическую и термическую нестабильность. Поэтому создание мембран относительно дешевых, обладающих высокой термической и химической стабильностями является актуальным направлением.

1.2 Мембранно–электродный блок топливного элемента

Основными токообразующими реакциями в низкотемпературных топливных элементах являются катодное восстановление кислорода:



и анодное окисление водорода:



Основной частью любого ТЭ является мембранно-электродный блок МЭБ. В полимерных топливных элементах он обычно представляет собой протон – проводящую мембрану, на одну сторону которой нанесен катодный, а на другую – анодный катализаторы. Токосъем с катодной и анодной сторон, подвод исходных реагентов и отвод продуктов реакции производится через пористые газодиффузионные слои, изготовленные, как правило, из углеродных материалов. Катализаторы могут быть нанесены как на протон – проводящую мембрану, так и на газодиффузионные слои, или на то и другое одновременно [5]. Для увеличения удельной поверхности катализатора и снижения расхода металла используется высокодисперсный носитель (обычно сажа, углеродные нано-материалы).

В рамках моей исследовательской работы нет смысла подробно разбирать все составляющие работы топливного элемента. Стоит становиться лишь на используемых в них проводящих мембранных материалах.

1.3 Роль полимерной мембраны. Особенности и требования

Основным компонентом МЭБ является полимерная мембрана, выполняющая роль разделителя электродов с целью предотвращения прямой химической реакции реагентов, а также прямого электрического контакта электродов, при обеспечении протонного транспорта. ПОМ состоит из гидрофобной основной цепи и боковых цепей (гидрофильная часть), содержащих функциональные группы ($-\text{SO}_3\text{H}$, COOH и др.), способные замещать протоны H^+ и OH^- групп. Гидрофобная часть полимера стабилизирует морфологию мембраны и обеспечивает ее механическую прочность, в то время как гидрофильная часть обеспечивает эффективный протонный транспорт. Для обеспечения хороших вольтамперных и ресурсных характеристик МЭБ, мембрана должна быть устойчива к основному продукту реакции (воде) и возможным побочным продуктам, в первую очередь – перекиси водорода. В связи с этим, рассмотрим основные требования, предъявляемые к ПОМ. Мембрана должна обладать:

–хорошая проводимость. Основной функцией протон–проводящей мембраны является перенос протона, образовавшегося в результате ионизации водорода на аноде, в катодную область. Удельная проводимость мембран на уровне $10^{-1} - 10^{-3}$ См/м позволяет их использование в ТЭ. Для уменьшения электрических потерь электронная составляющая проводимости должна на 2 – 3 порядка ниже ионной проводимости.

–газонепроницаемость. ПОМ разделяет анодную сторону МЭБ, в которой имеется водород, от катодной стороны, откуда поступает кислород или воздух. Во избежание прямой химической реакции водорода с кислородом (воздухом) на одном из электродов, мембрана должна быть газонепроницаемой.

Оптимальным для продолжительного функционирования ТЭ, считается уровень газонепроницаемости меньше 10^{-2} мл/мин*см².

–*большая механическая прочность*. Она необходима для возможности напрессовывания электродов к мембране и работы при повышенных давлениях реагентов.

–*химическая стабильность к окислению и гидролизу*. Поскольку на катоде кроме воды в результате побочной реакции:



Возможно, образование чрезвычайно химически активной перекиси водорода.

–*умеренная степень набухания*. При работе топливного элемента вода, выделяющаяся на катоде, частично поглощается мембраной, что ведет к ее набуханию, и, как следствие, к изменению геометрических размеров. Этот процесс наиболее ярко выражен при использовании увлажненного воздуха. В то же время, чрезмерное набухание мембраны с последующим ее высыханием при многократном включении/выключении топливного элемента является крайне нежелательным процессом, поскольку способно привести к разрушению и отслаиванию тонкого активного слоя и, как следствие, к ухудшению характеристик топливного элемента [6].

1.4 Протонная проводимость мембран

Протонный транспорт в мембранах обеспечивается наличием в структуре способных к диссоциации функциональных групп, чаще всего кислотных. На практике ими являются сульфогруппы (SO_3H), карбоксильные (COOH) или фосфатные группы (PO_3H). По способности к диссоциации предпочтительны сульфогруппы [7].

Введение функциональной сульфогруппы в молекулу органического соединения называется сульфированием. Обычно под сульфированием

понимают процесс замещения атома водорода в органическом соединении сульфогруппой. В качестве сульфлирующих агентов используют концентрированную серную кислоту, хлорсульфоновую кислоту, олеум, серный ангидрид и др.

После введения сульфогруппы в мембране происходит самоорганизация полимерной матрицы таким образом, что образуются кластеры, наполненные водой, к которым обращены боковые цепи с гидрофильными сульфогруппами (Рисунок 2).

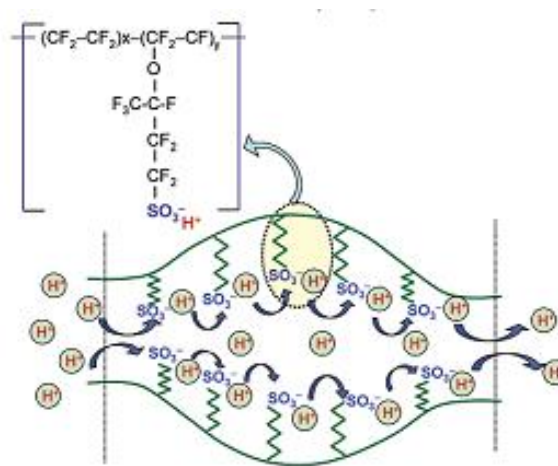


Рисунок 2 – Структура «Nafion»

Согласно механизму Гротгуса, попадая в такие кластеры, ионы водорода сразу же гидратируются в ионы гидроксония (H₃O⁺). Это происходит мгновенно за счет имеющихся водородных связей между молекулами воды. Движение одного протона на большие расстояния само по себе невозможно. Однако, из-за наличия большого количества протонов между молекулами воды, связанных водородными “мостиками”, за короткое время может произойти “скачок” протона от одной молекулы к другой. Такой прыжок протона объясняется высокой подвижностью иона H⁺. При этом подразумевается не отдельный переход протона от одной молекулы к другой, а скачок одного протона к молекуле приводит к прыжку другого протона с этой молекулы. Такая “эстафетная” проводимость осуществляется только при наличии значительного количества абсорбированной воды, что видно из рисунка 3, где

представлена зависимость проводимости мембраны от влагосодержания. Уменьшение содержания воды в мембране приводит к сужению каналов и уменьшению протонной проводимости [6].

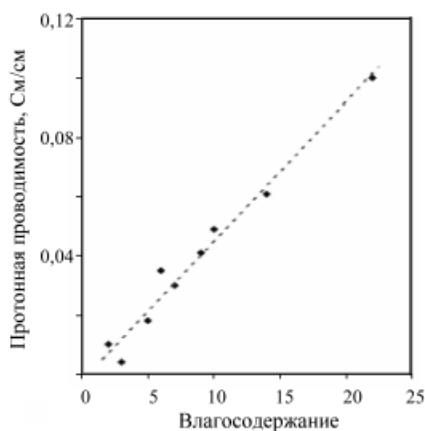


Рисунок 3 – Зависимость протонной проводимости мембраны Nafion-115 от влагосодержания (количество молекул воды на одну сульфогруппу) [7]

Как видно из рисунка, протонная проводимость мембран «Nafion» сильно зависит от влажности, и такие мембраны не могут работать в сухой атмосфере, что, конечно, является существенным недостатком.

Чтобы придать полимерной пленке протн-проводящие свойства необходимо ее модифицировать радиационно-химическим методом, так как в обычном состоянии полимерная мембрана является диэлектриком и проводимостью не обладает [7].

Имеющиеся недостатки существующих полимерных мембран создают актуальное направление для исследования и способов синтеза новых, термически устойчивых и более дешевых мембран.

1.5 Материалы и методы модификации

1.5.1 Выбор исходного полимерного материала

Очевидно, что не каждая мембрана на полимерных материалах может удовлетворять вышеуказанным требованиям и обеспечить необходимые

характеристики. В таблице 1 приведены сравнительные данные для некоторых ПОМ, используемых в ПТЭ.

Таблица 1 – Сравнительные характеристики ПОМ

Материал	Плотность г/см ³	Температура размягчения, °С	Твердость , МПа
Поливинилхлорид (ПВХ)	1,18-1,3	60	110-160
Полибензимидазол (ПБД)	1,3	300	375
Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)	1,33-1,45	150	170
Политетрафторэтилен (ПТФЭ)	2,2	250	29,4-39,2
Поливинилиденфторид (ПВДФ)	1,78	177	80
Полипропилен (ПП)	0,92	152	33

ПВХ ($-\text{[CH-CHCl]}-$) обладает химической стойкостью к щелочам, многим растворителям и кислотам. Но при длительном воздействие ультрафиолета и попадания прямых солнечных лучей, на поверхность ПВХ может привести к фотодеструкции, вследствие чего полимер теряет эластичность и прочность. Для предотвращения данного явления в состав ПВХ приходится вводить светопоглощающие красители.

ПБД–главным преимуществом ПОМ, произведённых на основе полибензимидазоловых (ПБМ) смол, является их высокая термическая стойкость и работа в безводной среде. Благодаря уникальным свойствам, ПМБ можно использовать там, где ни один полимерный материал долго не выдержит. В высокотехнологичных отраслях промышленности (например, в авиации и космонавтике) имеются сферы, где ПМБ находит применение. Исследованием таких мембран занимается компания Peme as Fuel Cell Technologies. По их заявлению, ПОМ на основе данного материала может эффективно работать, при температурах 120–200°С. Компания ориентируется на реализацию своей продукции в бытовых стационарных ТЭ, а в дальнейшем в переносных электронных устройствах и транспорте [8].

Наиболее выгодными в техническом и экономическом плане являются фторсодержащие полимеры, получаемые прививкой ионогенных групп к фторированной полимерной матрице. В качестве такой матрицы используются ПТФЭ, ПВДФ и др.

ПТФЭ ($-\text{C}_2\text{F}_4\text{]}_n-$) проявляет высокую химическую стойкость, значительные электроизоляционные свойства, имеет рекордно низкие коэффициенты трения, обладает высокой климатической стойкостью и не стареет, для него характерны биосовместимость и нетоксичность. Однако низкая теплопроводность, хладотекучесть материала, низкая износостойкость и плохая адгезия ограничивают их применение в качестве ПОМ.

ПВДФ ($-\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{]}_n-$) отличается от других фторированных мембран самыми высокими показателями прочности и твердости.

ПВДФ обладает стойкостью к УФ – излучению, содержит значительное количество фтора, связь которого с атомом углерода чрезвычайно прочная (энергия диссоциации 480 кДж/моль). Также ПВДФ имеет широкий интервал рабочих температур, высокую термическую стабильность и хорошую химическую стойкость.

ПП ($-\text{C}_3\text{H}_6\text{]}_n-$) Полипропилен обладает высокой ударной вязкостью и повышенной износостойкостью, стоек к многократным изгибам, физиологически безвреден, обладает коррозионной стойкостью, низкой теплопроводностью, точка плавления 160°C.

Полипропилен благодаря своей неполярной структуре обладает химической устойчивостью к контакту с органическими и неорганическими кислотами, кроме высококонцентрированных сильных окислителей (HNO_3 , H_2SO_4), щелочами, растворами солей, минеральными и растительными маслами, спиртосодержащими продуктами. Полипропилен инертен при контакте с углеводородами, но при длительном контакте с их парами, особенно при температурах выше 30°C, происходит набухание. При высоких температурах устойчивость полипропилена к химическим веществам может

существенно изменяться. Поэтому очень важно при конструировании учитывать температурный диапазон эксплуатации изделий из полипропилена, контактирующих с химическими растворами.

На полипропилен незначительное влияние оказывает ионизирующее облучение, поэтому материал широко используется в медицине. В таблице 2 приведены основные параметры ПВДФ и ПП. В органических растворителях ПП при комнатной температуре незначительно набухает, с повышением температуры степень набухания увеличивается. Выше 100 он растворяется в ароматических углеводородах, таких как бензол, толуол.

Таблица 2 – Основные параметры ПВДФ и ПП

Параметр	Значение		Единица измерения
	ПВДФ	ПП	
Плотность при 25	1.78	0,92	$г / см^3$
Твердость	78	33	МПа
Температура плавления	177	152	°С
Модуль эластичности	1950	1700	МПа
Относительное удлинение	20 – 50	10-20	%
Удельное сопротивление	10^{13}	10^{16}	Ом×см
Электрическая прочность	22	30-40	кВ/мм
Диэлектрическая постоянная	7.25	2,2	10^6 Гц
Предел прочности	50	33	МПа

Преимущества ПП:

- высокая термическая стойкость;
- химически стойкий при высоких температурах;
- эластичен;
- ударопрочный, морозостойкость и повышенная износостойкость;
- отличная химическая стойкость к воде, кислотам, щелочам и стойкость к гидролизу, нейтрален к образованию пероксидов;
- для образования радикалом в ПП не требуется больших доз облучения;
- физиологическая инертность;
- низкая воспламеняемость;
- хорошие электроизоляционные свойства;
- возможность радиационно–химической модификации;

- широкая распространенность и низкая стоимость.

1.5.2 Радиационно-химические превращения полимеров

При действии ионизирующего излучения в полимерах возникают промежуточные образования, обладающие высокой реакционной способностью, - свободные радикалы, ионы, возбужденные молекулы. Они являются источниками дальнейших химических превращений, приводящих к коренным изменениям химического строения, а следовательно, и свойств полимеров. В частности, при действии излучений в полимерах образуются поперечные межмолекулярные и внутримолекулярные связи; протекают процессы разрыва связей в главной цепи и боковых группах, реакции прививки, окисления и другие; происходит распад и образование винильных, виниленовых и винилиденовых групп, а также изомеризации (в том числе цис и транс-изомеризация), циклизация. Глубина этих превращений зависит от природы полимера, условий обработки до и после радиационного воздействия. Правильное регулирование этих факторов позволяет осуществлять полезную модификацию полимеров и полимерных систем [9].

Под модификацией (или модифицированием) понимают целенаправленное изменение свойств полимера, т. е. добавление новых или, наоборот, устранение нежелательных качеств, при сохранении полезных свойств исходного полимера. Различают структурную и химическую модификацию полимеров. Если структурная модификация заключается в преобразовании надмолекулярной структуры полимеров при сохранении химического строения макроцепей, то химическая модификация состоит в образовании системы ковалентных связей между макроцепями или во введении в исходные макромолекулы фрагментов иной химической природы, соединенных химическими связями [11].

Полимерные мембраны с привитым, путем радиационной прививки, сульфированным стиролом, акриловой кислоты и т.д., могут быть альтернативными аналогами мембран типа Nafion.

Под действием ионизирующего излучения в полимерной матрице происходит образование активных центров со свободными радикалами [9]. Свободные радикалы полимера могут легко реагировать и с другими молекулами, например со стиролом или акриловой кислотой. Если полимер, содержащий свободные радикалы, ввести в соприкосновение с каким-нибудь мономером, то радикалы дадут начало росту новых полимерных цепей и на молекулах исходного полимера вырастут молекулы другого полимера (Рисунок 4).



Рисунок 4 – Полимерный скелет – ПВДФ, боковая цепь – сульфированный полистирол

Таким образом, путем облучения полимеров можно прививать одни полимеры к другим т.е. получать, так называемые, привитые сополимеры. В полимерах способных сшиваться под действием излучения, получают главным образом, такие радикалы у которых неспаренный электрон располагается на каком-нибудь из внутренних углеродных атомов полимерной цепи(просто потому, что это наиболее вероятно, так как даже в самой большой молекуле всего только два конечных атома) поэтому в данном случае получается сополимер разветвленного типа [10].

Радиационно-химический метод – часто практически более легкий путь получения привитых сополимеров, чем обычный химический метод. Также

данный метод более универсален, так как может быть использован для генерирования любых активных центров. Этим методом можно в равной мере осуществлять как поверхностную, так и объемную прививку.

Данный вид полимеризации может осуществляться прямым методом или по методу пост-эффекта (предоблучения). Прямой метод заключается в облучении полимера непосредственно находящегося в растворе мономера. Данный метод отличается высоким радиационно-химическим выходом. Прививка на пост-эффекте состоит в предварительном облучении полимерной подложки в инертной среде при низких температурах, после чего ее приводят в контакт с прививаемым мономером в жидкой или газовой фазе.

При проведении данного процесса с ростом толщины пленок увеличивается степень прививки, что возможно обусловлено диффузией мономера вглубь полимерного материала [11,12]. Благодаря тому, что при радиационно - химической модификации полимера радикалы образуются вдоль трека частиц и степень прививки мономера повышается [13].

К наиболее распространенным мономерам относятся стирол, акриловая и метакриловая кислота, метилметакрилат, акрилонитрил и др.

1.6 Нанесение углерода на поверхность ПОМ

Протонная проводимость мембран и их проницаемость по водороду, зависит от наличия сетки транспортных гидрофильных каналов. В случае малого содержания воды в мембране гидрофильные каналы перекрываются при этом проводимость резко снижается [14-17]. Для уменьшения такого эффекта было предложено создание в транспортных каналах жесткой сетки путем нанесения на поверхность углеродной пленки (УГФ), что так же может повлиять на характеристики Pt катализаторов. Нанесение катализатора с углеродной фазой даст плотный контакт и будет уменьшать токи утечки МЭБ. УГФ имеет высокую химическую активность и хорошую термическую стабильность, нанесение этой углеродной пленки на поверхность полимерной

матрицы не должно ухудшить химическую и термическую стойкость материала, т как это придаст мембране дополнительную "каркасность". Это существенно при низком влагосодержании. Можно предположить, что в случае введения внутрь транспортных каналов УГФ может уменьшиться проницаемость спиртов и газов через ПОМ, это в свою очередь увеличит КПД топливного элемента [18-20].

Для нанесения углеродной фазы на полимерную мембрану использовали прибор магнетронного распыления. После облучения полимерной пленки образуются дефекты, которые заполняются раствором мономера и сульфогруппой. Но, могут возникнуть свободные области на полимерной пленки, это является не полным перекрыванием полимерной матрицы, и могут ухудшить свойства материала. Чтобы избавиться от этого эффекта позволим соединить незаполненные «островки» на пленке, с помощью магнетронного распыления углерода, для улучшения каталитического слоя с мембраной.

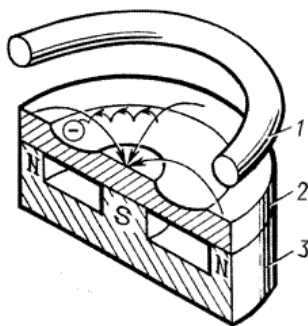


Рисунок 5—Схема магнетронного распыления: 1-кольцевой анод; 2- катод мишени; 3- магнитная система.

Другое важное преимущество магнетронных систем обусловлено тем, что ионизация газа происходит непосредственно вблизи поверхности мишени. Газоразрядная плазма локализована вблизи мишени, а не «размазана» в межэлектродном пространстве, как в методе катодного распыления. В результате резко возрастает интенсивность бомбардировки мишени ионами рабочего газа, тем самым увеличивается скорость распыления мишени и, как

следствие, скорость роста пленки на подложке (скорость достигает несколько десятков нм/с).

2 Экспериментальная часть

2.1 Методы и оборудование исследования

Для проведения всех технологических циклов исследования, формирование протон-проводящих свойств в ПВДФ и ПП полимерах применялись следующие методы :

- Радиационно–химическая прививка;
- ИК–спектроскопия;
- УФ–спектроскопия;
- Микроэлектронный анализ морфологии образца;
- Импедансометрия двухэлектродным методом;
- Ионообменная емкость определялась методом титрования;
- Программа расчета потерь и пробега «SRIM»(Зиглер).

В качестве оборудования для исследований применялись:

- Циклотрон Р-7М;
- Импульсный электронный ускоритель АСТРА-М
- Электростатический генератор (ЭСГ)
- ИК-Фурьеспектрометр Nicolet 5700;
- Спектрофотометр ССП-310;
- Сканирующий электронный микроскоп Hitachi;
- Кислородомер МАРК-302Т;
- Система тестирования SMART2 и электрохимическая рабочая станция «ZIVESP2»;
- Автоматический титратор Т50.

2.2 Подготовка образцов

В эксперименте использовали два вида полимерного материала ПВДФ и ПП. Образцы ПВДФ с толщиной пленки 20 мкм и ПП с толщиной 10 мкм вырезались диаметром 80 мм затем гравиметрическим методом взвешивали

исходную массу образцов. Была проведена предварительная обработка полимерной пленки раствором толуола и изопропилового спирта при комнатной температуре в течении часа, для того чтобы удалить поверхностные загрязнения. После промывке образцы помещались в вакуумный термостат при 50°С температуре, а для удаления остатков влаги в течении 5 часов. Далее образцы маркировались и помещались в алюминиевый пакет из алюминиевой фольги, который устанавливался на специальном держателе перпендикулярно к пучку альфа-частиц и электронов.

2.3 Расчет значений пробега альфа-частиц в эксперименте

Для радиационной прививки в работе использовали альфа-частицы (ионы ^4He), при этом важно учитывать потери энергии в исследуемом веществе. Налетающие ионы должны иметь энергию достаточную для создания сквозного трека в полимере ПВДФ и ПП.

Для облучения полимера использовался пучок альфа-частиц, ускоренных на циклотроне Р-7М до энергии 28 МэВ. Пучок альфа-частиц был выведен из ускорительной вакуумной камеры, где проходит через титановое окно толщиной 40 мкм в воздух. Затем далее через воздух (30 мм), далее через пленку Al фольги толщиной 10 мкм, далее через пленку ПЭТФ с толщиной 7 мкм, и только затем через полимер ПВДФ и ПП (Рисунок 6). Исходя из этого, необходимо оценить пробег и энергию альфа-частиц на выходе из образца.

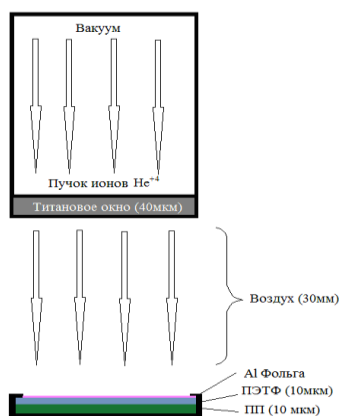


Рисунок 6 – Схема облучения

Заряженные частицы взаимодействуют с электронами атомных оболочек, вызывая ионизацию атомов (^4He – легкий ион). Проходя через вещество, заряженная частица совершает десятки тысяч соударений, постепенно теряя энергию. Тормозная способность вещества может быть охарактеризована величиной удельных потерь энергии dE/dx , где dE – энергия, теряемая частицей в слое вещества толщиной dx . Если энергия заряженной частицы теряется на ионизацию среды, то говорят об удельных ионизационных потерях [21].

Оценка значений пробегов ионов гелия была сделана по методике, описанной в [22]. Приведено соотношение, с помощью которого можно вычислить с точностью до нескольких процентов пробеги протонов, дейтронов и альфа-частиц с энергией от 0,1 до 100 МэВ, движущихся в любом элементарном поглотителе, если известны их пробеги в воздухе. Пробеги в воздухе приведены в Приложении Б.

$$\frac{R_Z}{R_{\text{возд}}} = (0,90 + 0,0275Z) + (0,06 - 0,0086Z) \lg \frac{E}{A'} , \quad (6)$$

где R_Z – пробег в элементе с атомным номером Z , $[\frac{\text{мг}}{\text{см}^2}]$;

$R_{\text{возд}}$ – пробег тех же частиц в воздухе, $[\frac{\text{мг}}{\text{см}^2}]$;

A – массовое число заряженной частицы, $A = 4$ для альфа-частиц;

E – энергия частицы, МэВ.

Это выражение справедливо для $Z > 10$. При $Z < 10$ двучлен $(0,90 + 0,0275Z)$ следует заменить на 1,00, кроме гелия и водорода, для которых следует вместо двучлена подставить соответственно 0,82 и 0,30.

В тех случаях, когда необходимо вычислить с точностью до нескольких процентов пробег в химических соединениях или гомогенной смеси, можно воспользоваться формулой:

$$\frac{1}{R} = \frac{\omega_1}{R_1} + \frac{\omega_2}{R_2} + \frac{\omega_3}{R_3} + \dots, \quad (7)$$

где $R_1, R_2, R_3, \dots$ - пробеги в отдельных элементах, входящих в состав сложного вещества;

$\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots$ - относительные доли элементов в смеси или соединении;

R – пробег в сложном веществе.

Каждая среда представляет собой поглотитель с определенной толщиной тормозящего слоя ρx [$\frac{\text{мг}}{\text{см}^2}$].

Оценим полный пробег альфа-частиц в Титане, используя формулу (6), $Z_{Ti} = 22, E = 28$ МэВ, по кривой пробега альфа-частиц в воздухе (Приложение Б) находим, что пробег этих частиц при $E = 28$ МэВ равен $75 \frac{\text{мг}}{\text{см}^2}$.

$$R_{Ti} = 75 \cdot ((0,90 + 0,0275 \cdot 22) + (0,06 - 0,0086 \cdot 22)) \lg \frac{28}{4} = 104,686 \frac{\text{мг}}{\text{см}^2}$$

Толщина титана в $\frac{\text{мг}}{\text{см}^2}$ будет:

$$\rho x = 4,54 \cdot 10^3 \cdot 40 \cdot 10^{-4} = 18,16 \frac{\text{мг}}{\text{см}^2}.$$

Остаточный пробег в титане после $18,16 \frac{\text{мг}}{\text{см}^2}$ будет равен:

$$\Delta R = 104,686 - 18,16 = 86,516 \frac{\text{мг}}{\text{см}^2}.$$

Подставив это значение в формулу (6), находим пробег альфа-частиц в воздухе, вышедших из поглотителя (Ti).

$$R_{\text{возд}} = \frac{\Delta R}{(0,90 + 0,0275 Z_{Ti}) + (0,06 - 0,0086 Z_{Ti}) \lg \frac{E}{A}}.$$

В первом приближении, пренебрегая малым изменением энергии:

$$R_{\text{возд}} = \frac{86,516}{(0,90 + 0,0275 \cdot 22) + (0,06 - 0,0086 \cdot 22) \lg \frac{25,3}{4}} = 61,73 \frac{\text{мг}}{\text{см}^2}.$$

Этому пробегу соответствует энергия $E = 25,2$ МэВ.

Далее идет слой воздуха с толщиной тормозящего слоя:

$$\rho x = 0,001225 \cdot 10^3 \cdot 3 = 3,675 \frac{\text{мг}}{\text{см}^2}.$$

Остаточный пробег в воздухе после $3,675 \frac{\text{мг}}{\text{см}^2}$ будет равен:

$$\Delta R = 61,37 - 3,675 = 58,053 \frac{\text{мг}}{\text{см}^2}.$$

Этому пробегу соответствует энергия $E = 24$ МэВ.

Далее идет пленка лавсана с химической формулой $C_{10}H_8O_4$ и с толщиной тормозящего слоя:

$$\rho x = 1,4 \cdot 10^3 \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 0,98 \frac{\text{мг}}{\text{см}^2}.$$

Вычислим пробеги в водороде, углероде и в кислороде, согласно формуле (6):

$$R_H = 58,053 \cdot \left(0,3 + (0,06 - 0,0086 \cdot 1) \cdot \log\left(\frac{24}{4}\right) \right) = 19,738 \frac{\text{мг}}{\text{см}^2};$$

$$R_C = 58,053 \cdot \left(1 + (0,06 - 0,0086 \cdot 6) \cdot \log\left(\frac{24}{4}\right) \right) = 58,433 \frac{\text{мг}}{\text{см}^2};$$

$$R_O = 58,053 \cdot \left((0,9 + 0,0275 \cdot 16) + (0,06 - 0,0086) \cdot \log\left(\frac{24}{4}\right) \right) = 74,286 \frac{\text{мг}}{\text{см}^2};$$

Так как ПЭТФ состоит из 62,51 вес. % углерода, 33,33 вес. % кислорода и 4,16 вес. % водорода, то согласно (7)

$$\frac{1}{R_{C_{10}H_8O_4}} = \frac{0,6251}{58,433} + \frac{0,0416}{19,738} + \frac{0,3333}{74,286}.$$

$$R_{C_{10}H_8O_4} = 57,83.$$

Остаточный пробег в ПЭТФ после $0,98 \frac{\text{мг}}{\text{см}^2}$ будет равен:

$$\Delta R = 57,83 - 0,98 = 56,85 \frac{\text{мг}}{\text{см}^2}$$

Подставляя формулу (6) в (7) и подставляя в них численные значения, получим выражение:

$$\frac{1}{56,85} = \frac{0,6251}{R'_{\text{возд}} \left(1 + (0,06 - 0,0086 \cdot 6) \cdot \log\left(\frac{E'}{4}\right) \right)} + \frac{0,0416}{R'_{\text{возд}} \left(0,3 + (0,06 - 0,0086 \cdot 1) \cdot \log\left(\frac{E'}{4}\right) \right)} + \frac{0,3333}{R'_{\text{возд}} \left(1 + (0,06 - 0,0086 \cdot 6) \cdot \log\left(\frac{E'}{4}\right) \right)},$$

где $R'_{\text{возд}}$ - пробег в воздухе альфа-частиц, вышедших из ПЭТФ;

E' - энергия на выходе ПЭТФ.

В первом приближении, пренебрегая малыми логарифмическими членами, находим $R'_{\text{возд}} = 56,25 \frac{\text{мг}}{\text{см}^2}$ и по кривой (Приложение Б) находим

$E' = 23,2$ МэВ. Подставив эту величину в логарифмические члены, получаем во втором приближении $R'_{\text{возд}} = 56,08 \frac{\text{мг}}{\text{см}^2}$, этому пробегу соответствует энергия $E' = 23$ МэВ.

Расчет пробега от энергии в пленке ПВДФ и ПП рассчитывался с помощью программы SRIM [22]. При энергии пучка в 23 МэВ, альфа-частицы проходят до полной остановки в полимере 285 мкм (Рисунок 7-8).

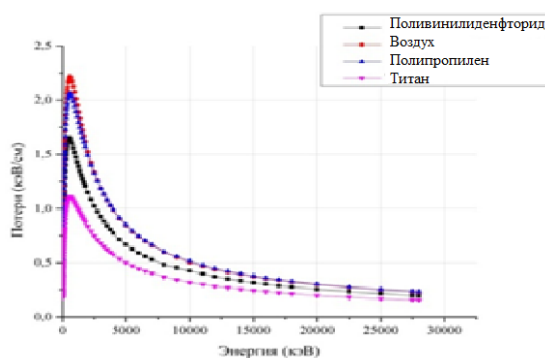


Рисунок 7—Зависимость потерь энергии альфа-частиц в системе от энергии

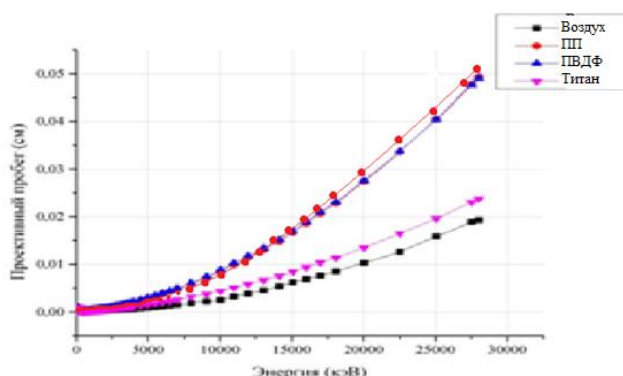


Рисунок 8—Зависимость пробега альфа-частиц в системе от энергии

На основании проведенных вычислений делаем вывод, что энергии ионов $^4\text{He}^{+}$ - 28 МэВ достаточно, чтобы пройти через систему сред и пробить насквозь образцы толщиной 10-20 мкм.

2.4 Источники излучения, применяемые для радиационно-химической модификации

Излучение любого вида, проникая в вещество, в той или иной мере поглощается им. При этом энергия излучения передается веществу и инициируя в нем целый ряд интересных и сложных явлений. В частности, при излучений на полимеры, в них протекают процессы разрыва связей в главной цепи и боковых группах, реакции прививки, окисления и др. Первичными продуктами радиолиза в полимере являются захваченные ими электроны, ионы, возбужденные молекулы и свободные радикалы. Пробег частиц излучения в веществе, или проникающая способность, зависит с одной стороны от свойств самого вещества, а с другой – от свойств излучения: скорости и величины заряда частиц [23].

Например, в качестве ионизирующего излучения могут быть использованы потоки ускоренных ионов или электронов. Ускорители электронов являются экологически безопасными, поскольку они излучают только в рабочем состоянии, а ускоренные электроны обладают большой проникающей способностью. Ионное излучение, по сравнению с электронным, имеет большую ионизационную способность, чем обеспечивается образование большего количества свободных радикалов в матрице облучаемого полимера.

Таким условиям отвечает действующий циклотрон типа Р-7М установленный в НИ ТПУ. В таблице приведены виды ускоряемых частиц на данном ускорителе.

Таблица 3 – Виды ускоряемых частиц на циклотроне Р-7М

Ускоряемые частицы	Энергия ионов, МэВ	Ток, мкА
${}^1\text{H}^1$	4,5-11	50
${}^1\text{H}_2^1$	9-14	50
${}^2\text{He}^4$	18-28	50
C, N, O, Ne, Ar	1 МэВ/А	10

При облучении полимерной пленки ионизирующим излучением ионы проходят через пленку, и образуют во внутренней части полимерной матрицы повреждения или дефекты, которые носят название латентный трек (Рисунок 9).

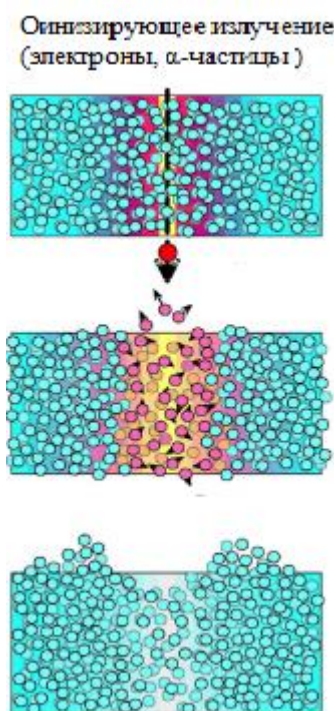


Рисунок 9 – Облучение полимера ионизирующим излучением

При этом необходимо учесть потери энергии в облучаемом веществе, где налетающие ионы должны иметь энергию достаточную для создания сквозного латентного трека в полимере ПВДФ и ПП.

Ускорители этого типа являются перспективным методом, но и имеются определенные недостатки. Если говорить о самих облученных материалах, то они содержат наведенную радиоактивность, по истечению определенного времени пользоваться ими безопасно.

Взаимодействие электронов с веществом

Прохождение электронов через вещество отличается от прохождения тяжелых заряженных частиц. Главная причина – малая масса электрона. Это, соответственно приводит к большому изменению импульса при каждом

столкновении, что в свою очередь вызывает заметное изменение направления движения электронов, и как результат – электромагнитное радиационное излучение.

Электроны, проходящие через вещество, испытывают упругое и неупругое рассеяние, а также излучают фотоны при взаимодействии с ядрами и электронами окружающей среды. В результате, частицы теряют свою энергию и отклоняются от первоначального направления. Поглощение электронов обусловлено потерями энергии на ионизацию и возбуждение атомов (ионизационные потери), а также при высоких энергиях на тормозное излучение (радиационные потери).

Удельные потери энергии на ионизацию для моноэнергетических электронов описываются формулой Бете-Блоха:

$$\left(-\frac{dE}{dx} \right)_{\text{ион}} = \frac{2\pi NZe^4}{mv^2} \left\{ \ln \frac{mv^2 E}{2I^2(1-\beta^2)} - \ln 2 \left(\sqrt{1-\beta^2} - 1 + \beta^2 \right) + 1 - \beta^2 + \frac{1}{8} \left(1 - \sqrt{1-\beta^2} \right)^2 - \delta \right\}, \quad (8)$$

где m - масса покоя электрона;

I - средний ионизационный потенциал атомов вещества;

$\beta = v/c$;

v – скорость электрона, влетающего в мишень;

N - число атомов в 1 см^3 вещества;

Z - атомный номер вещества;

E - релятивистская кинетическая энергия электрона;

δ - поправка на эффект плотности.

При облучении полимерной пленки ПП электронами использовали 2 метода: импульсный электронный ускоритель и электростатический генератор.

Импульсный электронный ускоритель, который был сгенерирован на базе Астра-М ускорителя электронов [11], широкий спектр кинетической энергии

электронов является результатом колоколообразного импульса ускоряющего напряжения, полученного путем простого импульсного генератора [12]. Спектр кинетической энергии электронов может быть неизменен по амплитуде импульсов напряжения и тока, для экспериментов имеет максимум энергии 250 кэВ. Кривая выброшенного тока пучка был зарегистрирован для каждого импульса. После этого, заряд передается на образец соответствие, а затем в пересчете на числа ускоренных частиц. Образцы с диаметром 8 см помещались в алюминиевую фольгу, облученные при $2.25 \cdot 10^{17}$ электронов на 1 импульс, использовали ПП пленку с разным числом импульсов. Лавсановая пленка применялась в качестве образца свидетеля для контроля дозы облучения. Образец лавсановой пленки размещался под испытываемой пленкой, чтобы узнать хватить ли такой энергии, чтобы прострелить пленку. Схема облучения показана на рисунке 10. Средняя плотность тока составляла около 10 А/см^2 . Поглощенная доза для образца зависит от числа импульсов электронного пучка.

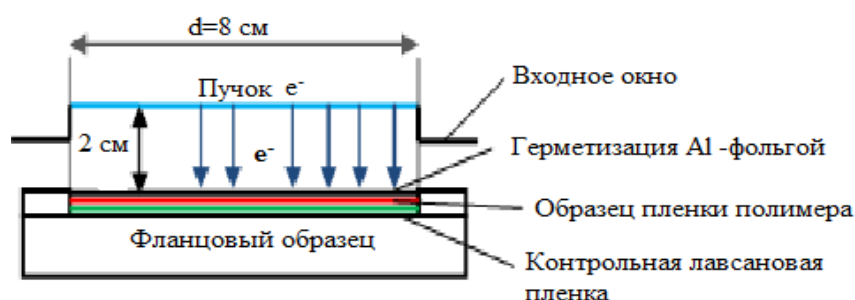


Рисунок 10 – Схема облучения электронами

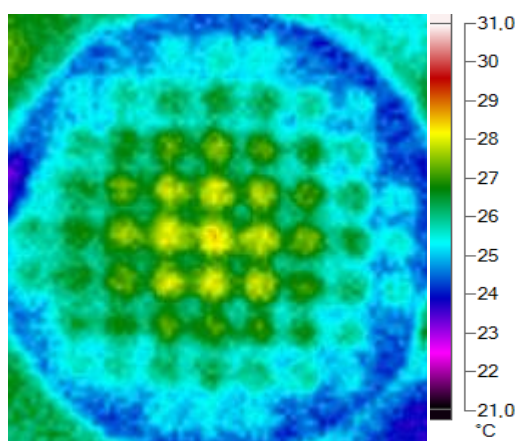


Рисунок 11 – Распределение энергии по сечению

При облучении полимерных пленок импульсными электронами большая часть энергии направлена к центру диаметра пленки, что показано на рисунке 11.

Во втором методе облучения электронами использовали прибор ЭСГ. На рисунке 12 представлена схема прибора ЭСГ.

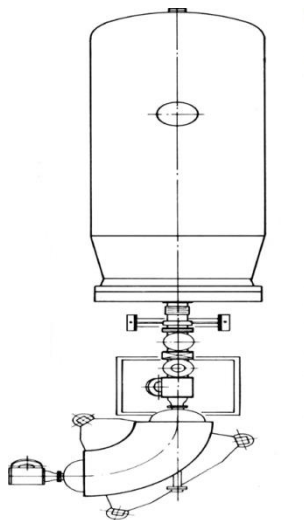


Рисунок 12 – Схема электростатического генератора

Исследуемые образцы полимерной пленки ПП подготавливались по тому же принципу, что и в первом методе. Облучались электронами с $E=1,5$ МэВ, ток-12,1 мкА, только с разным временем облучения.

2.5 Облучение экспериментальных образцов полимерной пленки

Передача энергии от ионизирующего излучения материалу субстрата определяется величиной линейных потерь энергии (ЛПЭ). Быстрые электроны, β – излучение, рентгеновское излучение, гамма излучение относят к излучению с низким ЛПЭ, ионы гелия, α - частицы, ионы атомов и промежуточным ЛПЭ. Передача энергии от заряженной частицы происходит в основном в результате электростатического взаимодействия с электронами молекул. При релятивистских скоростях частиц часть энергии передается ядрам и вызывает

генерацию тормозного излучения. Переданная от первичной частицы энергия идет на перевод молекулы в одно из возбужденных электронных состояний. Если передача энергии достаточно велика, то происходит ионизация или нейтральная диссоциация. При больших переданных энергиях, вторичные электроны приобретают кинетическую энергию достаточную для передачи энергии другим молекулам подобно первичной частице и создают собственный поток электронов [24].

Поглощенная доза, равная поглощенной энергии в единице массы вещества, связана с ЛПЭ соотношением:

$$D[\text{кГр}] = 1,6 \times 10^{-10} (dE/dx)_e [\text{МэВ} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{мг}^{-1}] \times \Phi t [\text{частиц} \cdot \text{см}^{-2}] \quad (9)$$

где (dE/dx) – линейная передача энергии частицей электронам вещества;
 Φt – флюенс.

Величина (dE/dx) для электронов с энергией 1 МэВ в полимерах примерно равна $0,5 \times 10^{-3}$ МэВ см²/мг [19]. Для ионов ЛПЭ существенно выше и увеличивается с ростом атомной массы иона. Например, в веществе типа СН₂ протоны с энергией 1 МэВ будут иметь (dE/dx) равную 0,351 МэВ см²/мг; ионы He – 1,374, C – 8,85, Ar – 36,482, Kr – 71,458 МэВ см²/мг [18]. В случае тяжелых ионов следует иметь в виду, что передача энергии веществу от иона происходит в пределах ограниченного объема - трека иона с радиусом 50-100 Å, при этом (dE/dx) также зависит от энергии иона. Это означает, что вблизи трека доза переданная веществу будет больше. Это обстоятельство, а также ярко выраженная анизотропия дозового распределения принципиально отличает радиационное воздействие тяжелых ионов по сравнению с радиационным воздействием электронов или гамма излучения.

2.6 Расчет длины пробега электронов в полимерной пленке

При облучении электронами полимерной пленки использовали два метода: импульсный электронный ускоритель и непрерывный электронным пучок.

Для расчета была выбрана эмпирическая формула экстраполированного пробега электронов R:

$$R=0.4(U)^{1,4} \quad (10)$$

где R – экстраполированный пробег в г/см²,

U – энергия электронов в МэВ.

Так как длина пробега h зависит от плотности ρ вещества [23], она была рассчитана по формуле: $h=R/\rho$

Таблице 4 – Представлены пробеги для электронов с соответствующей энергией

Материал	Импульсный электронный пучок		Непрерывный электронный пучок	
	ПВДФ	ПП	ПВДФ	ПП
E, МэВ	0,25	0,25	1,5	1,5
R, г/см ²	0,057	0,057	0,706	0,706
ρ, г/см ³	1,78	0,92	1,78	0,92
h, мкм	320	620	3966	7674

Можно сказать, что при увеличении энергии облучения и уменьшении толщины пленки длина пробегов электронов увеличивается.

2.7 Расчет поглощенной дозы при облучении α-частицами и электронами

Расчет дозы для α-частиц

Образцы с диаметром 8 см толщины ПП-10 мкм, ПВДФ - 20 мкм помещались в Al фольгу далее устанавливались в специальный держатель, затем образцы облучались α-частицами. Ток 0,1 мкА/см². Энергия 28 МэВ.

Для образца № 1 ПВДФ и ПП общий заряд ионов при времени облучения 30 сек:

$$q_{\text{общ}} = \rho \cdot \tau \quad (10)$$

$$q_{\text{общ}} = 0,1 \cdot 10^{-6} \cdot 30 = 3 \cdot 10^{-6} \text{ Кл}$$

Заряд иона ${}^4\text{He}$:

$$q_{\text{He}} = 2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 3,2 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$$

Число упавших частиц на 1 см^2 за 30сек:

$$N = \frac{q_{\text{общ}}}{q_{\text{He}}} \quad (11)$$

$$N = \frac{3 \cdot 10^{-6}}{3,2 \cdot 10^{-19}} = 0,94 \cdot 10^{13} \text{ ионов/см}^2$$

Пробеги ионов в ПВДФ и ПП, рассчитаны с использованием программы SRIM.

Если ион входит в пленку 20 мкм ПВДФ с $E=23\text{МэВ}$ и выходит с энергией 18МэВ, то dE/dx для ПВДФ на входе будет 0,2534 (МэВ·см²)/мг, на выходе 0,3018(МэВ·см²)/мг, среднее $dE/dx=0,277(\text{МэВ} \cdot \text{см}^2)/\text{мг}$.

Тогда поглощенная доза в пленке ПВДФ за 30 сек будет равна:

$$D = N \cdot \frac{dE}{dx} \cdot 1,6 \cdot 10^{-13} \frac{\text{Дж}}{\text{МэВ}} \cdot 10^6 \frac{\text{мг}}{\text{кг}} \quad (12)$$

$$D = 0,94 \cdot 10^{13} \cdot 0,277 \cdot 1,6 \cdot 10^{-13} \cdot 10^6 = 0,416 \cdot 10^6 \text{ Гр} = 0,416 \text{ МГр}$$

Аналогично для остальных образцов провели расчеты поглощенной дозы, которые приведены в таблице.

Таблица – 5 Расчет поглощенной дозы для ПВДФ

№ образца	Число упавших частиц на 1 см^2 , ион/см ²	dE/dx , МэВ·см ² /мг	Время облучения, сек	Поглощенная доза, МГр
1	$0,94 \cdot 10^{13}$	0,277	30	0,416
2	$1,875 \cdot 10^{13}$		60	0,831
3	$2,813 \cdot 10^{13}$		90	1,247
4	$3,75 \cdot 10^{13}$		120	1,662
5	$4,688 \cdot 10^{13}$		150	2,077

Если ион входит в пленку 10 мкм ПП с $E=23\text{МэВ}$ и выходит с энергией 18МэВ, то dE/dx для ПВДФ на входе будет 0,2765(МэВ·см²)/мг, на выходе 0,330(МэВ·см²)/мг, среднее $dE/dx=0,303(\text{МэВ} \cdot \text{см}^2)/\text{мг}$.

Тогда поглощенная доза в пленке ПП за 30 сек будет равна подставим в формулу 12:

$$D = 0,94 \cdot 10^{13} \cdot 0,303 \cdot 1,6 \cdot 10^{-13} \cdot 10^6 = 0,456 \cdot 10^6 \text{ Гр} = 0,456 \text{ МГр}$$

Аналогично для остальных образцов провели расчеты поглощенной дозы, которые приведены в таблице.

Таблица 6 – Расчет поглощенной дозы для ПП

№ образца	Число упавших частиц на 1 см ² , ион/см ²	dE/dx, МэВ·см ² /мг	Время облучения, сек	Поглощенная доза, МГр
1	$0,94 \cdot 10^{13}$	0,303	30	0,456
2	$1,875 \cdot 10^{13}$		60	0,909
3	$2,813 \cdot 10^{13}$		90	1,364
4	$3,75 \cdot 10^{13}$		120	1,818
5	$4,688 \cdot 10^{13}$		150	2,273

Исходя из полученных данных, построили график зависимости поглощенных доз ПВДФ и ПП от времени облучения ионами ⁴⁺He.

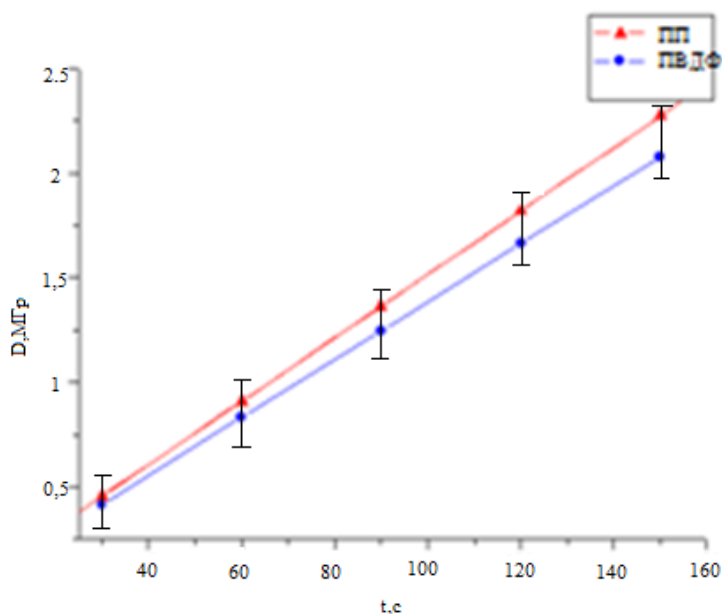


Рисунок 13 – Зависимость поглощенной дозы от времени облучения для ПП и ПВДФ

Как видно из графика имеется линейная зависимость поглощенной дозы от времени. При энергии в среднем $E=23$ МэВ, ПП в отличие от ПВДФ имеет большую поглощенную дозу, так как толщина пленки ПП в 2 раза меньше чем

ПВДФ. В результате облучения альфа-частицами ПП пленка не выдержала такой дозы и деформировала, это говорит о том, что с энергией облучения 28 МэВ для ПП пленки с толщиной 10 мкм много и дальнейшим модификациям пленка не может подвергаться. Для этого не обходимо уменьшить энергию облучения, чтобы получить результативный образец.

Расчет дозы для электронов

Для облучения электронами были подготовлены образцы полимерной мембраны ПП, проходя через вещество, заряженная частица совершает десятки тысяч соударений, постепенно теряя энергию. Тормозная способность вещества может быть охарактеризована величиной удельной потерь энергии dE/dx [25-28].

При облучении использовали два метода импульсный электронный ускоритель и электростатический ускоритель.

Расчет поглощенной дозы рассчитывается по формуле (6) Бета- Блоха.

Таблица 7 – Сравнительные характеристики при облучении полимерной пленки ПП импульсными электронам ускорителем

№ образца	ПП импульсным е ⁻ пучок, E=0,25 МэВ, Ток 10 А		
	Число ускоренных частиц 10^{17}	Количество импульсов	Поглощенная доза, МГр
1	22,5	10	0,003
2	45	20	0,007
3	67,5	30	0,0081

Таблица 8 – Сравнительные характеристики при облучении полимерной пленки ПП непрерывным электронам пучком

№ образца	ПП непрерывным е ⁻ пучок, E=1,5 МэВ, Ток=12,1 мкА	
	Время облучения, мин	Поглощенная доза, МГр
1	5	0,01
2	7	0,011
3	10	0,015

С увеличением количеством импульсов и временем облучения поглощенная доза увеличивается.

2.8 Радиационно-химическая прививка полимерных пленок

После облучения образцы некоторое время выдерживались в вакууме, после извлекались из фольги и взвешивались. Далее прививка ПВДФ осуществлялась мономером стирола и толуола в соотношение 2:1. По литературным данным было проанализировано, что кислород влияет на степень прививки мономера стирола. Для того чтобы удостовериться мы провели исследование прививки стирола к ПВДФ в отсутствии кислорода и на открытом воздухе. Для определения содержания кислорода в растворе использовали прибор Кислодомер МАРК-302Т. Предварительно проводилась калибровка по «0» раствору (без содержания кислорода). Затем помещали детекторы в раствор стирола для измерения %-го содержания кислорода, и опускали в раствор трубку с содержанием азота для барботирования. Так как азот легче воздуха и под давлением он будет вытиснять кислород. В течении 30 минут содержание кислорода в 100 мл раствора стирола значительно уменьшилось как видно на рисунке 14.

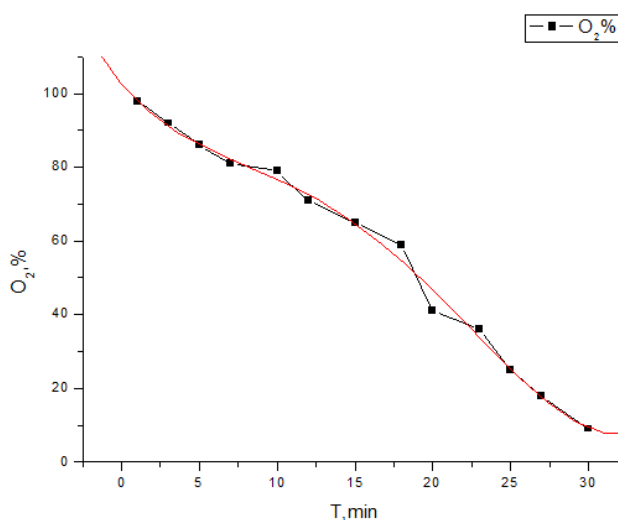


Рисунок 14 – Зависимость кислорода от времени бабтотирования азотом
раствор стирола

Затем провели радиационно-химическую прививку стирола к полимерной пленки ПВДФ с последующим сульфированием. В таблице 8 представлены сравнительные характеристики о влиянии кислорода на степень прививки с последующим сульфированием.

Таблица 8 – Зависимость степени прививки ПВДФ от среды стирола

№ образца	Время облучения, сек	ПВДФ (на воздухе)			ПВДФ (без кислорода)		
		Привес стирола, %	Степень сульфирования, %	Обменная емкость, мг-экв/г	Привес стирола, %	Степень сульфирования, %	Обменная емкость, мг-экв/г
1	30	0,97	0,07	0,032	3,1	1,2	0,248
2	60	1,9	0,1	0,087	6,5	1,7	0,285
3	90	3,4	0,2	0,102	9,4	2,04	0,463
4	120	4,85	0,9	0,143	11,8	2,9	0,574
5	150	5,8	1,5	0,214	13,09	3,2	0,697

Исходя из таблицы 8, построим график влияния кислорода на степень прививки.

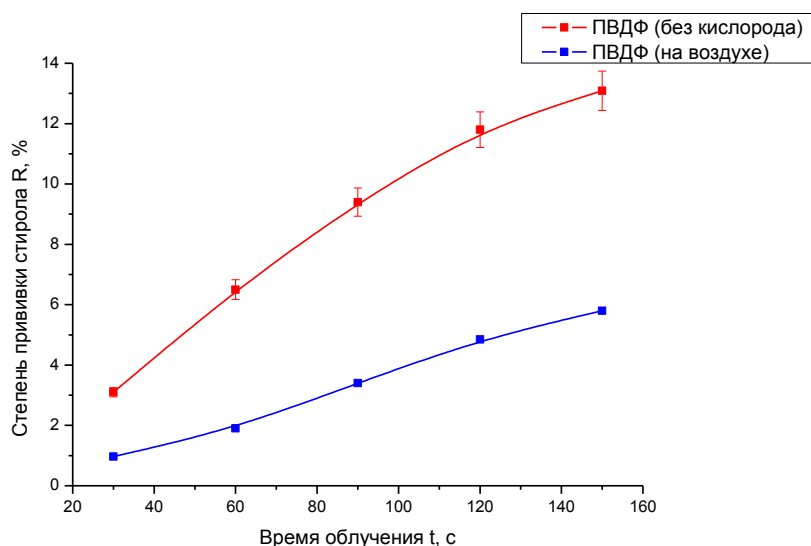


Рисунок 15 – Влияние кислорода на степень мономера стирола к ПВДФ

В результате радиационно-химической прививки стирола к полимерной пленки ПВДФ можно сделать вывод, что кислород влияет на степень прививки

и сульфирование. Поэтому, следующая работа будет посвящена исследованию рабочих характеристик на примере полимерной мембраны ПП, так как она имеет широкую область применения и стоимость относительно дешевле ПВДФ. Так как стирол имеет неприятный запах, выделяет химически вредные пары, которые влияют на здоровье человека. Перспективней будет заменить мономер стирола на более безопасный, доступный и с большей степенью прививки мономер. Поэтому в качестве мономера при химической прививке к ПП лучше использовать акриловую кислоту.

2.9 Сульфирование привитых образцов

Метод сульфирования применяется для того, чтобы ввести сульфогруппы $-SO_3H$ в полимерную пленку, для придания ей гидрофильности.

Сульфированием называют процесс введения в молекулу органического соединения. Чаще всего под сульфированием понимают замещение атома водорода в органическом соединении сульфогруппой [29].

После проведения процесса прививочной полимеризации пленки извлекались из контейнеров, промывались от остатков стирола или акриловой кислоты на поверхности [30-32] и помещали в кварцевые бюксы, заполненные сульфорирующим раствором, состоящего из 2% раствор хлорсульфоновой кислоты HSO_3Cl , растворенный в дихлорэтано $C_2H_4Cl_2$ с добавлением 1-2 капли дивинилбензола C_6H_4 . Сульфирование образцов проводился при комнатной температуре. В данном методе предлагается использовать в качестве сульфогруппы хлорсульфоновую кислоту в отличии от серной кислоты. Сульфирование 98%серной кислотой проводят при температуре $90^\circ C$, это вызывает испарение кислоты, что способствует изменению ее концентрации и требует времени, контролировать за изменением концентрации при ее испарении.

В результате радиационно-привитые мембраны будут содержать полиакрилсульфоновую кислоту в боковых цепях полимерной пленки ПП, а случае прививки стирола к пленки ПВДФ, полиакрилсульфоновую кислоту:

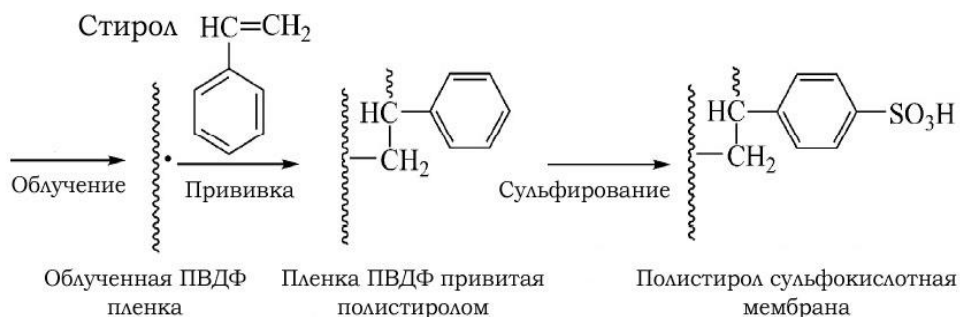


Рисунок 16 – Полимерный скелет ПВДФ после радиационно-химической прививки и сульфирования

Сульфирование внедренного полистирола или полиакриловой кислоты придает полимерным пленкам гидрофильность и способность набухать в воде, что приводит к существенному увеличению ее толщины.

3 Результаты и их обсуждение

3.1 Определение степени прививки и сульфирования

Степень прививки мономера к образцу определяли методом взвешивания по формуле:

$$R_g = \frac{W_f - W_i}{W_i}, \% \quad (13)$$

где W_f и W_i вес образца после и до прививки соответственно.

Степень сульфирования мономера определяли методом взвешивания по формуле:

$$R_s = \frac{W_{fs} - W_{is}}{W_{is}}, \% \quad (14)$$

где W_{fs} и W_{is} вес образца после и до сульфирования соответственно.

Для расчета привеса акриловой кислоты, сульфирования и обменной емкости использовали формулы 13-15.

Таблица 9 – Сравнительные характеристики при облучении полимерной пленки ПП импульсными электронам ускорителем

№ образца	ПП импульсным е-пучок, E=0,25 МэВ, Ток 10 А					
	Число ускоренных частиц 10^{17}	Количество импульсов	Поглощенная доза, МГр	Привес акрил. к-ты, %	Степень сульфирования, %	Обменная емкость, мг-экв/г
1	22,5	10	0,003	12,1	3,59	0,642
2	45	20	0,007	18,6	4,1	0,714
3	67,5	30	0,0081	24,2	9,3	0,918

Таблица 10 – Сравнительные характеристики при облучении полимерной пленки ПП непрерывным электронам пучком

№ образца	ПП непрерывным е-пучок, E=1,5 МэВ, Ток=12,1 мкА				
	Время облучения, мин	Поглощенная доза, МГр	Привес акрил. к-ты, %	Степень сульфирования, %	Обменная емкость, мг-экв/г

1	5	0,01	10	7,69	1,034
2	7	0,011	32,4	13,8	2,3
3	10	0,015	28	17,8	1,071

3.2 Исследование инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии образцов

Промежуточным этапом перед сульфированием было провести исследование образцов на инфракрасную и ультрафиолетовую спектроскопию, для того, чтобы дать качественной оценку проведенной радиационно-химической прививки и образования свободных радикалов.

На рисунках 17-18 представлены спектры ИК спектроскопии образцов ПП мембраны при облучении разными энергетическими частицами. Пики спектров на длине волны 3000 и 1500 нм характеризуют изменение химической структуры образцов. Табличные данные не дали какой-либо информации о происхождении этих пиков, но литературные данные подтверждают, что эти пики можно отнести к образованию радикалов. Также исходя из спектров ясно видно зависимость спектров от дозы облучения.

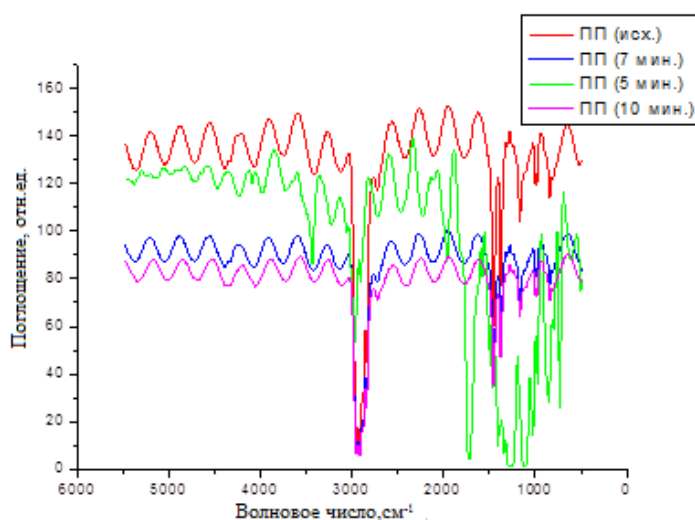


Рисунок 17 – Спектры ИК спектроскопии образцов ПП при облучении стационарным электронным ускорителем

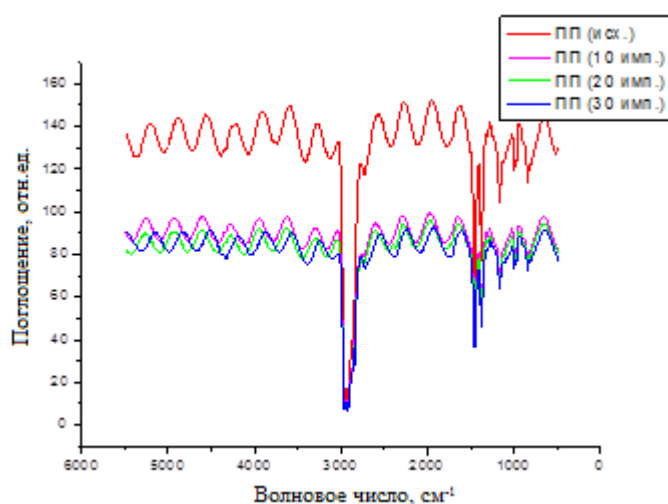


Рисунок 18 – Спектры ИК спектроскопии образцов ПП при облучении импульсным электронным ускорителем

УФ спектроскопия подтверждает данные полученные с ИК спектроскопии, на них также присутствует явная зависимость образования свободных радикалов от дозы облучения.

Количественную оценку образования радикалов могла предоставить ЭПР спектроскопия но, к сожалению, не было возможности провести ее. На рисунках 19-20 представлены спектры УФ спектроскопии образцов ПП мембраны при облучении разными энергетическими частицами.

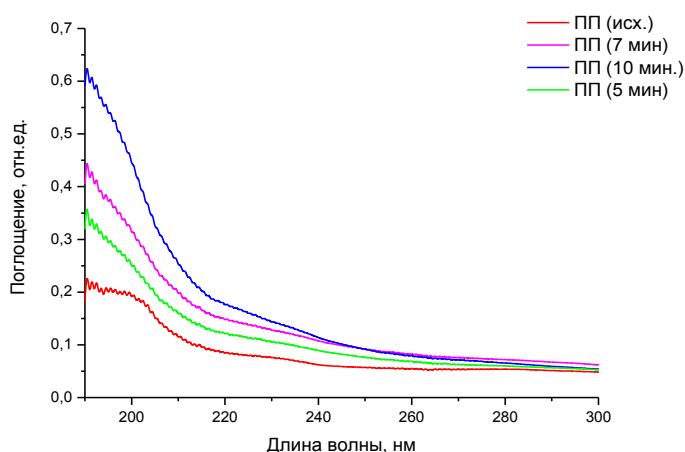


Рисунок 19 – Спектры УФ спектроскопии образцов ПП при облучении стационарным электронным ускорителем

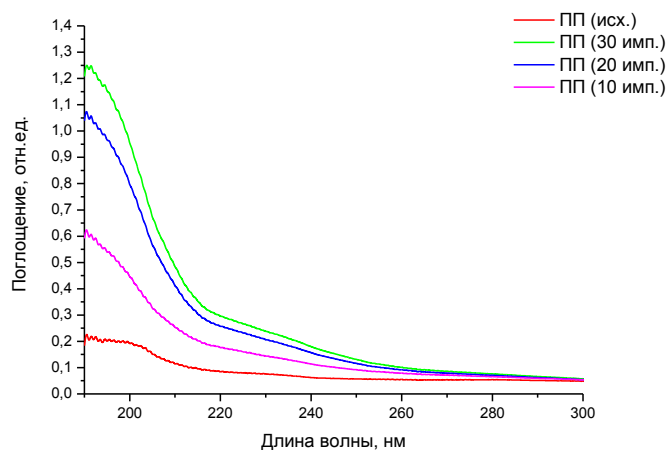


Рисунок 20 – Спектры УФ спектроскопии образцов ПП при облучении импульсным электронным ускорителем

3.3 Измерение обменной емкости и влагопоглощения мембран

Обменная емкость мембраны выражается числом миллиграмм-эквивалентов противоиона, отнесенным к единице массы отмытой от адсорбированных веществ и высушенной мембраны в H^+ или OH^- форме.

Обменную емкость (ОЕ) исследуемых образцов мембран определяли методом титрования при комнатной температуре.

Для этого образцы мембраны переводили в кислотную форму H^+ , помещая в 0,1М раствор соляной кислоты, затем переводили в натриевую форму путем помещения в раствор NaCl для замещения ионов H^+ на ионы Na. Количество ионов H^+ в растворе определяли путем титрования 0,05 М раствором NaOH.

ОЕ находили по формуле:

$$OE = \frac{(0,1 \cdot V_{NaOH} \cdot C_{NaOH})}{m_{сух}}, \quad (15)$$

где V_{NaOH} – объем оттитрованного 0,05 М раствора NaOH;

C_{NaOH} – концентрация раствора NaOH;

$m_{сух}$ – масса сухой мембраны.

Обменную емкость определяли с помощью автоматического титратора «Mettler Toledo» [33]. Исходя из таблицы 9 и 10, построили график зависимости обменной емкости от дозы облучения электронами.

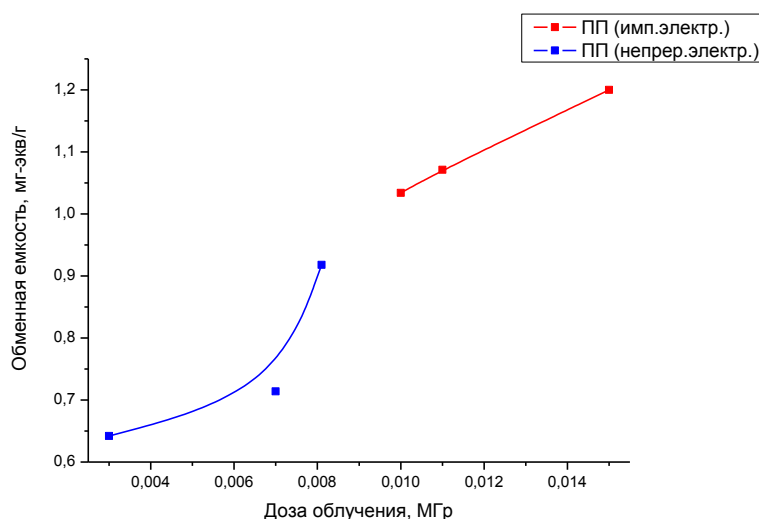


Рисунок 21 – Влияние дозы облучения на обменную емкость

Как видно из рисунка 21, что с увеличением дозы облучения увеличивается обменная емкость.

Влагопоглощение мембраны измеряют путем взвешивания «мокрого» и «сухого» образца мембран для определения разности в их массах. Для этого взвешивали исходную массу образцов, затем помещали на 1 час в водную среду, по истечению времени взвешивали их конечную массу. Степень поглощения воды мембраной R_w определяют по формуле:

$$R_w = \frac{W_w - W_d}{W_d}, \% \quad (16)$$

где W_w и W_d вес набухшего в воде и сухого образца соответственно.

Приведем расчет влагопоглощения мембран для образца ПП под № 2 при облучении электронами

$$R_w = \frac{0,0034 - 0,0033}{0,0033} \cdot 100 = 0,3, \%$$

Таблица 11 – Расчет влагопоглощения

№ образца	Облучение	$m_{\text{сух.}}, \text{Г}$	$m_{\text{мокр.}}, \text{Г}$	R, %	Поглощенная доза, МГр
1 а	Импульсные e^-	0,0033	0,0033	0,2	0,003
2 а		0,0033	0,0034	0,3	0,007
3 а		0,0034	0,0035	0,5	0,0081
1 б	Непрерывные e^-	0,0033	0,0034	0,4	0,01
2 б		0,0034	0,0036	0,8	0,011
3б		0,0033	0,0038	1,2	0,015

Исходя из таблицы 11, построим график зависимости влагосодержания от дозы облучения

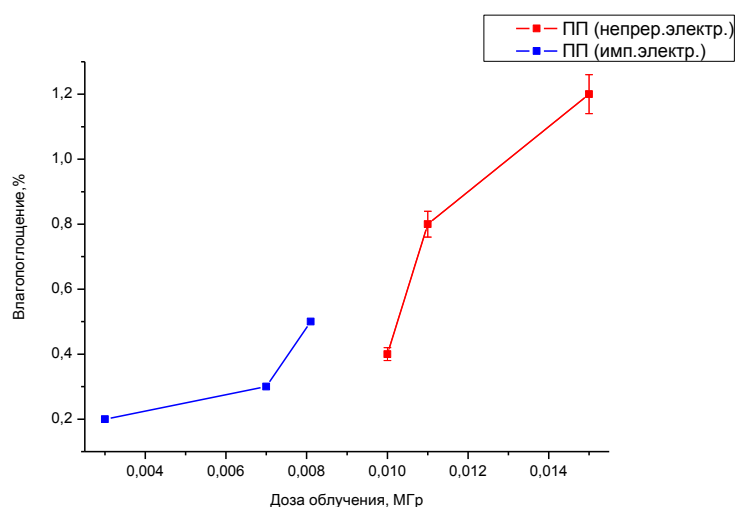


Рисунок 22 – Зависимость изменения влагопоглощения от дозы облучения электронами

В результате проведенного исследования обменной емкости и влагопоглощения трековых мембранных матриц было установлено, что обе эти характеристики напрямую зависят от дозы облучения в процессе радиационно-химической прививки матриц ПП.

3.4 Нанесение углеродной фазы на полимерную матрицу. Морфологические характеристики ПП

На полимерную матрицу методом магнетронного распыления наносился тонкий каталитический слой в виде углеродной фазы толщиной 50 нм. Для

того, чтобы заполнить свободные области на полимерной пленки после облучения и модифицирования для выравнивания поверхности и придания полимерной матрице лучше проводимости.

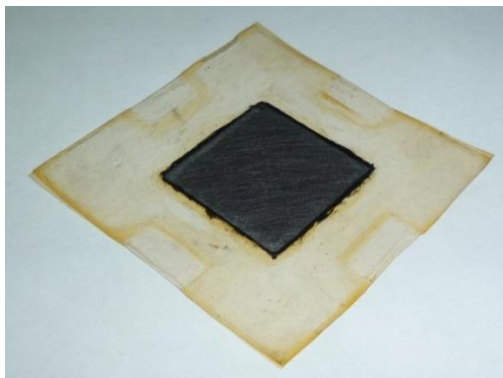
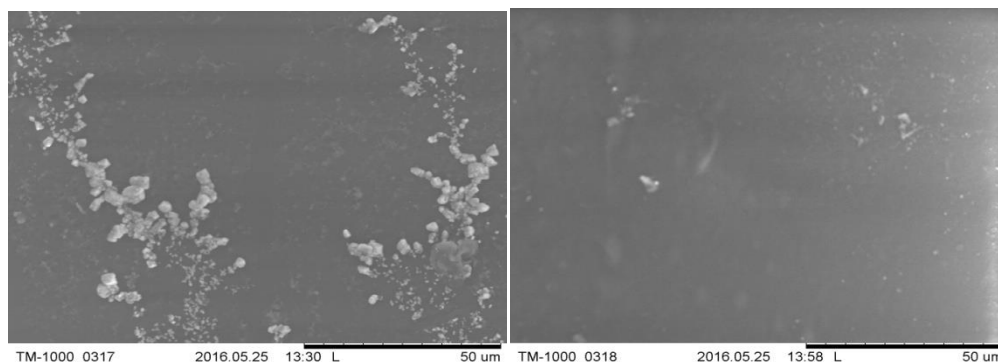


Рисунок 23 – Нанесенная углеродная фаза на поверхность полимерной пленки

Полученные электронные микрофотографии со сканирующего электронного микроскопа Hitachi 3000, модифицированного и с нанесением углеродной фазы полученных пленок ПП при увеличении 500, представлены на рисунке 24. Видно что (а), модифицированная полимерная матрица изменила морфологию, обрела зернистость поверхности после радиационно-химического модифицирования и дальнейшего сульфирования полимера. Образец с нанесением углеродной фазы (б) демонстрирует достаточную однородность образца. Визуализированы различия в структуре поверхности из чего можно сделать вывод, что нанесения углерода демонстрирует перекрывание не ровной поверхности.



а)

б)

Рисунок 24 – Микрофотографии поверхности мембран модифицированного (а)
и с нанесением углеродной фазы (б)

Так же был проведен рентгенофлуоресцентный анализ, указано количественное содержание элементов в полимерной полипропиленовой пленки, которые были модифицированы.

Таблица 12– Процентное содержание элементов в ПП пленки

Образец		C	O	S	Cl
Импульсные e^-	1a	69,61	28,14	2,13	0,12
	2a	69,33	26,3	4,16	0,21
	3a	70,44	24,57	4,8	0,19
Непрерывные e^-	1б	70,61	27,14	2,14	0,11
	2б	70,35	27,03	2,5	0,12
	3б	70,14	26,5	3,2	0,16

3.5 Измерение импеданса полимерных мембран

Проводимость синтезированных ПОМ рассчитывали используя результаты исследования электрического импеданса на импедансметре Zive SP2 [34]. Zive SP2 является одним из лучших приборов для электрохимических исследований, как на постоянном токе, так и на переменном, в частности разработанный для исследования электродных процессов топливных элементов.

Исследование импеданса проводили двухзондовым методом в интервале частот 10 Гц – 1 МГц при комнатной температуре [34]. Для этого вырезанные образцы мембраны размерами 20×20 мм помещали в деионизованную воду на 24 часа. Затем, удалив с поверхности мембраны лишнюю воду, ее зажимали плоскими электродами из нержавеющей стали и устанавливали в стандартную ячейку для тестирования (Рисунок 25). К электродам ячейки прикладывали переменное напряжение с постоянной амплитудой и с частотой, меняющейся в выше указанных пределах.

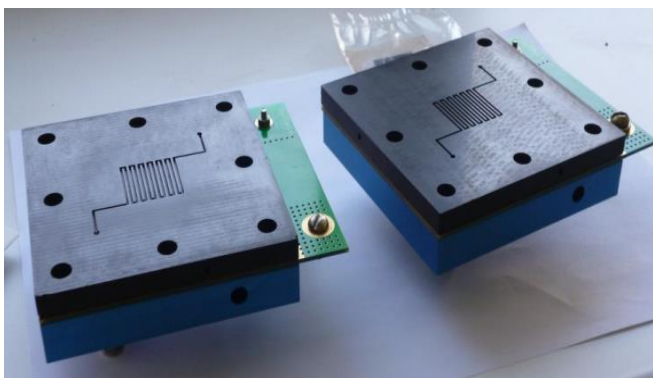


Рисунок 25– Мембранно-электродный блок

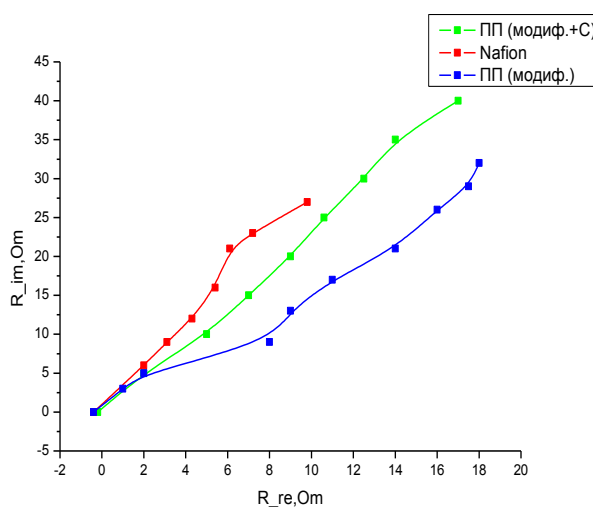


Рисунок 26– Импеданс мембран на основе Nafion и ПП модифицированный и ПП модифицированный с нанесением углеродной фазы

На рисунке 26 представлены полученные годографы зависимости мнимой и реальной составляющих сопротивления от частоты для мембраны на основе ПП и специализированной мембраны Nafion. Приведенные на рисунке зависимости показывают, что при одинаковых частотах (1 МГц) значение активного сопротивления мембраны Nafion меньше, чем у синтезированной мембраны ПП с нанесением углеродной фазы и просто синтезированного ПП (таблица 13). Однако, не модифицированный полимер ПП является хорошим диэлектриком, который при толщине 20 мкм и частоте 1 МГц имеет сопротивление 10 кОм. Это обстоятельство позволяет сделать вывод об

эффективности данного метода модифицирования для придания протонпроводящих свойств [35,36].

Значения проводимостей мембран ПП и Nafion рассчитали по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (17)$$

где ρ – удельная электропроводность и равна:

$$\rho = \frac{R \cdot S}{l} \quad (18)$$

где, активное сопротивление R [Ом] определяли из точки пересечения годографа с осью абсцисс;

S – площадь вырезанных образцов [см²];

l – толщина мембраны [мкм].

Таблица 13– Расчет значений проводимости

Мембрана	R , Ом	ρ , Ом·см	σ , 1/(Ом·см)
Nafion	1,3	2,6	0,385
ПП (имп.электр +С)	1,02	4,08	0,25
ПП (имп.электр)	1,17	4,68	0,214
ПП (непрер.электр.+С)	1,01	4,04	0,247
ПП (непрер.электр.)	1,09	4,36	0,229

В результате расчета проводимости видно, что с нанесением каталитического слоя в виде углеродной фазы способствует увеличению проводимости протон-проводящей полипропиленовой мембраны.

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Работа направлена на создание функциональной протон-проводящей мембраны путем модифицирования полимерной пленки полипропилена (ПП), которая имеет преимущества перед классическим полимером Nafion. Разработка технологии создания отличается простотой и возможностью изготовления в данном научном институте.

Снижение себестоимости ППМ обусловлены, прежде всего, заменой классического полимера Nafion на модифицированный полимер ПП. Модификация полимера ПП происходила путем радиационно-химической прививки. Таким образом, целью данного раздела является определение перспективности и успешности научного проекта, разработка механизма управления и контролирование этапов реализации. В нем представляются результаты следующих этапов управления научным проектом:

- Инициация проекта;
- Планирование проекта;
- Исполнение проекта.

Данным этапам должен предшествовать предпроектный анализ, направленный на сбор информации, описывающий требования к продукту или услуге.

4.1 Предпроектный анализ

Потенциальные потребители результатов исследования

Конечным продуктом данного научного исследования является полимерная функциональная трековая мембрана и ее проводящие свойства. Сегментам рынка данной продукции можно отнести здравоохранительные и учебные учреждения, физические лица.

4.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения. Данный анализ проведен с помощью оценочной карты, которая приведена в таблице 14. Для этого необходимо отобрать не менее трех-четырех конкурентных товаров и разработок. Б – продукт, который является результатом данной работы, Б_{к1} и Б_{к2} – конкурентные разработки.

Таблица 14 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Повышение производительности труда пользователя	0,1	5	5	3	0,5	0,5	0,3
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,1	4	2	3	0,4	0,2	0,3
3. Надежность	0,1	4	2	3	0,4	0,2	0,3
4. Уровень шума	0,02	1	1	1	0,02	0,02	0,02
5. Безопасность	0,2	5	5	5	1	1	1
6. Простота в эксплуатации	0,07	4	3	4	0,28	0,21	0,28
7. Качество интеллектуального интерфейса	0,02	3	2	2	0,06	0,04	0,04
8. Возможность подключения в сеть ЭВМ	0,04	2	3	2	0,08	0,12	0,08
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,03	3	3	2	0,09	0,09	0,06
2. Цена	0,05	4	3	1	0,2	0,15	0,05
3. Послепродажное обслуживание	0,04	3	3	3	0,12	0,12	0,12
4. Финансирование научной разработки	0,1	3	4	2	0,3	0,4	0,2
5. Срок выхода на рынок	0,03	2	3	4	0,06	0,09	0,12
6. Наличие сертификации разработки	0,1	4	4	4	0,4	0,4	0,4
Итого	1	47	43	36	3,91	3,74	3,27

Критерии для сравнения и оценки ресурсоэффективности и ресурсосбережения, приведенные в таблице 14, подбираются, исходя из выбранных объектов сравнения с учетом их технических и экономических особенностей разработки, создания и эксплуатации.

Позиция разработки и конкурентов оценивается по каждому показателю экспертным путем по пятибалльной шкале, где 1 – наиболее слабая позиция, а 5 – наиболее сильная. Веса показателей, определяемые экспертным путем, в сумме должны составлять 1.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot b_i \quad (19)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

B_i – вес показателя (в долях единицы);

b_i – балл i -го показателя.

Итогом данного анализа, действительно способным заинтересовать партнеров и инвесторов, может стать выработка конкурентных преимуществ, которые помогут создаваемому продукту завоевать доверие покупателей посредством предложения товаров, заметно отличающихся либо высоким уровнем качества при стандартном наборе определяющих его параметров, либо нестандартным набором свойств, интересующих покупателя.

4.3 SWOT-анализ

SWOT-анализ – (Strengths, Weaknesses, Opportunities, Threats) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. Он проводится в несколько этапов.

В первом этапе описываются сильные и слабые стороны проекта, выявляются возможности и угрозы для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде.

Второй этап состоит в выявлении соответствия сильных и слабых

сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды. Соответствия или несоответствия помогут выявить степень необходимости проведения стратегических изменений. В рамках данного этапа строится интерактивная матрица проекта (таблица 16). Ее использование помогает разобраться с различными комбинациями взаимосвязей областей матрицы SWOT. Каждый фактор помечаем либо знаком «+» (означает сильное соответствие сильных сторон возможностям), либо знаком «-» (что означает слабое соответствие); «0» – если есть сомнения в том, что поставить «+» или «-». Результаты первого этапа SWOT-анализа представлены в табличной форме (таблица 15).

Таблица 15– SWOT-анализ

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Оригинальные методы и подходы модифицирования для создания нового типа ППМ. С2. Низкозатратные высокоэффективные мембранные материалы для топливных элементов. С3. Радиационно-прививочная полимеризация не требует использования инициаторов, что обеспечивает чистоту продукта. С4. Большие возможности управления структурой и морфологией матрицы ППМ. С5. Экологичность технологии.	Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1. Литературные данные о полимерных наполнителях немногочисленны. Сл2. Широкий спектр используемых методов иницируемой прививки не всегда позволяет получить должного результата. Сл3. Недостаток финансовых средств. Сл4. Проблемы материального обеспечения
Возможности: В1. Использование научно-исследовательские достижения ТПУ В2. Появление дополнительного спроса на новый продукт В3. Повышение стоимости конкурентных разработок		
Угрозы: У1. Отсутствие спроса на новые технологии У2. Несвоевременное финансовое обеспечение		

научного исследования со стороны государства У3. У руководства НИР проблемы с материально-техническим обеспечением		
---	--	--

Таблица 16 - Интерактивная матрица проекта

Сильные стороны проекта						
Возможности проекта		C1	C2	C3	C4	C5
	B1	+	-	0	+	-
	B2	-	-	-	-	+
	B3	-	0	0	-	0

Слабые стороны проекта					
Возможности проекта		Сл.1	Сл.2	Сл.3	Сл.4
	B1	-	+	+	
	B2	-	-	0	
	B3	-	0	0	

Сильные стороны проекта						
Угрозы проекта		C1	C2	C3	C4	C5
	У1	0	-	0	0	0
	У2	0	-	0	0	-
	У3	+	-	-	-	-
	У4	-	-	-	-	-

Слабые стороны проекта					
Угрозы проекта		Сл.1	Сл.2	Сл.3	Сл.4
	У1	-	-	0	0
	У2	-	-	0	-
	У3	0	-	-	+

В рамках третьего этапа составлена итоговая матрица SWOT-анализа (таблица 17).

Таблица 17 - Итоговая матрица SWOT – анализа

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Оригинальные методы и подходы модифицирования для создания нового типа ППМ. С2. Низкозатратные высокоэффективные мембранные материалы для топливных элементов.	Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1. Литературные данные о полимерных наполнителях немногочисленны. Сл2. Широкий спектр используемых методов иницируемой прививки не
--	--	---

	С3. Радиационно-прививочная полимеризация не требует использования инициаторов, что обеспечивает чистоту продукта. С4. Большие возможности управления структурой и морфологией матрицы ППМ. С5. Экологичность технологии.	всегда позволяет получить должного результата. Сл3. Недостаток финансовых средств. Сл4. Проблемы материального обеспечения
Возможности: В1. Использование в качестве научно-исследовательского достижения ТПУ В2. Появление дополни-тельного спроса на новый продукт В3. Высокая стоимость разработок конкурентов	При использовании инновационной инфраструктуры ТПУ упрощается проведения процессов модифицирования полимерных пленок, с помощью которого появиться возможность получения ППМ различного состава. Для проведения радиационно-прививочной полимеризации применяют широкий спектр различных источников ионизирующего излучения, что возможно при использовании инновационной инфраструктуры ТПУ. Появление спроса на новый продукт может быть увеличен за счет технологичности и экологичности продукта.	Малые источники информации по полимерным наполнителям Естественные ограничения по радиационной безопасности не всегда позволяют выбирать желаемые интенсивности излучения и энергетический спектр. Если использовать инновационную инфраструктуру ТПУ, то появится возможность избавиться от недостатка финансовых средств.
Угрозы: У1. Отсутствие спроса на новые технологии У2. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства У3 Промышленное использование пока ограничено	На сегодняшний день существует широкий спектр различных методов модифицирования, которые широко применяются в других научных организациях, поэтому может возникнуть проблема вывода ППМ на рынок	Отсутствие спроса на новые технологии, могут ограничить поступление финансовых средств.

4.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

Для того, чтобы оценить готовность научной разработки к коммерциализации необходимо заполнить специальную форму, содержащую показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и

компетенциям разработчика научного проекта. Таблица оценки готовности проекта к коммерциализации приведена в таблице 18.

При проведении анализа по таблице по каждому показателю ставится оценка по пятибалльной шкале. При этом система измерения по каждому направлению отличается: 1 балл означает не проработанность проекта, 2 балла – слабую проработанность, 3 балла – выполнено, но в качестве не уверен, 4 балла – выполнено качественно, 5 баллов – имеется положительное заключение независимого эксперта. Для оценки уровня имеющихся знаний у разработчика система баллов принимает следующий вид: 1 – означает незнаком или мало знаю, 2 – в объеме теоретических знаний, 3 – знаю теорию и практические примеры применения, 4 – знаю теорию и самостоятельно выполняю, 5 – знаю теорию, выполняю и могу консультировать.

Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i, \quad (20)$$

где $B_{\text{сум}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению; B_i – балл по i -му показателю.

Значение $B_{\text{сум}}$ позволяет говорить о мере готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации. Так, если значение $B_{\text{сум}}$ получилось от 75 до 60, то такая разработка считается перспективной, а знания разработчика достаточным и для успешной ее коммерциализации. Если от 59 до 45 – то перспективность выше среднего. Если от 44 до 30 – то перспективность средняя. Если от 29 до 15 – то перспективность ниже среднего. Если 14 и ниже – то перспективность крайне низкая.

Таблица 18 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
----------	--------------	--	--

1	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
2	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	3	5
3	Определены отрасли и технологии для предложения на рынке	5	5
4	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	4	5
5	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	2	3
6	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	2	3
7	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	4	4
8	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	3	4
9	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	3
10	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	3	3
11	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	2
12	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	2	2
13	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	2	2
14	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	3	4
15	Проработан механизм реализации научного проекта	2	4
	ИТОГ БАЛЛОВ	43	53

По итогам таблицы видим, что $B_{\text{сум}}$ равно 43 и 53, что говорит о том, что перспективность разработки знания разработчика вышесреднего.

4.5 Инициация проекта

Группа процессов инициации состоит из процессов, которые выполняются для определения нового проекта или новой фазы существующего. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта,

которые будут взаимодействовать и влиять на общий результат научного проекта. Данная информация закрепляется в Уставе проекта.

Устав проекта документирует бизнес-потребности, текущее понимание потребностей заказчика проекта, а также новый продукт, услугу или результат, который планируется создать.

Устав научного проекта магистерской работы должен иметь следующую структуру:

Цели и результат проекта

Заинтересованной стороной проекта является кафедра ТФ ФТИ Томского Политехнического Университета.

В таблице 19 представлена информация о иерархии целей проекта и критериях достижения целей

Таблица 19 – Цели и результат проекта

Цели проекта	Получение новых протон-проводящих мембран путем модифицирования пленок ПП сульфированным полистиролом и установление влияния полимерных наполнителей на их транспортные и физико-химические свойства
Ожидаемые результаты:	Получить функциональной ППМ и результаты исследований
Критерии приемки результата проекта:	Оригинальные методы и подходы модифицирования для создания нового типа ППМ.
Требования к результату проекта:	Хорошая проводимость
	Газонепроницаемость
	Механическая прочность
	Высокая химическая стабильность
	Умеренная степень набухания

4.6 Организационная структура проекта

На данном этапе работы решались следующие вопросы: кто будет входить в рабочую группу данного проекта, определить роль каждого участника в данном проекте, а также прописать функции, выполняемые каждым из участников и их трудозатраты в проекте. Эти информации указаны в таблице 20.

Таблица 20 – Организационная структура проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудозат- раты, час
1	Сохорева В.В. старший научный сотрудник кафедры Технической физики Томского политехничес- кого университета	Руководитель по ВКР (НИР)	1. Разработка ТЗ на ВКР 2. Составление и утверждение технического задания 3. Теоретические и экспериментальные исследования 4. Разработка методики экспериментальных исследований 5. Проведение экспериментальных исследований 6. Анализ и обработка полученных результатов 7. Обобщение и оценка эффективности полученных результатов	8 16 32 56 40 16 16
2	Иль А.П. магистрант	Исполнитель по научному исследованию	1. Выбор направления исследования и способов решения задач 2. Сбор и изучение научно- технической литературы 3. Теоретические и экспериментальные исследования 4. Разработка методики экспериментальных исследований 5. Проведение экспериментальных исследований 6. Анализ и обработка полученных результатов 7. Обобщение и оценка эффективности полученных результатов 8. Оформление пояснительной записки 9. Подготовка к защите ВКР	56 184 48 80 56 16 16 48 48
Итого				688

4.7 Планирование управления научно-техническим проектом

Иерархическая структура работ проекта

Группа процессов планирования состоит из процессов, осуществляемых для определения общего содержания работ, уточнения целей и разработки последовательности действий, требуемых для достижения данных целей. План управления научным проектом должен включать в себя иерархическую структуру работ.

Иерархическая структура работ (ИСР) – детализация укрупненной структуры работ. В процессе создания ИСР структурируется и определяется содержание всего проекта. На рисунке 27 представлена иерархическая структура по выпускной квалификационной работе.



Рисунок 27 – Иерархическая структура по ВКР

4.8 Контрольные события проекта

В рамках данного раздела определены ключевые события проекта, их даты и результаты. Эта информация представлена на таблице 21.

Таблица 21 – Контрольные события проекта

№ п/п	Контрольное событие	Дата	Результат (подтверждающий документ)
1	Разработка ТЗ на ВКР	17.03.2016	
1.1	Составление и утверждение технического задания	18.03-19.03.2016	Приказ о защитах ВКР
2	Выбор направления исследования и способов решения задач	19-26.03.2016	
2.1			
2.2	Сбор и изучение научно-технической литературы	27.03-18.04.2016	Список литературы
3	Теоретические и экспериментальные исследования	19.04-30.04.2016	
3.1	Разработка экспериментальной установки и методики экспериментальных исследований	19.04-08.05.2016	Эксп.установка, методика
3.2	Проведение экспериментальных исследований	12.05-24.05.2016	Лабораторный журнал
3.3	Анализ и обработка полученных результатов	26-29.05.2016	Научные результаты
4	Обобщение и оценка эффективности полученных результатов	30.05-03.06.2016	
4.1			
4.2	Оформление пояснительной записки	04-10.06.2016	Магистерская диссертация
4.3	Подготовка к защите ВКР	11-17.06.2016	

План проекта

В рамках планирования выпускной квалификационной работы построен календарный график работы (таблица 22).

Таблица 22 – Календарный план проекта

Код работы	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников Ф.И.О
1	Разработка ТЗ на ВКР	1	17.03.2016	17.03.2016	руководитель
1.1	Составление и утверждение технического задания	2	18.03.2016	19.03.2016	руководитель

2	Выбор направления исследования и способов решения задач	7	19.03.2016	26.03.2016	дипломник
2.1					
2.2	Сбор и изучение научно-технической литературы	23	27.03.2016	18.04.2016	дипломник
3	Теоретические и экспериментальные исследования	10	19.04.2016	30.04.2016	руководитель, дипломник
3.1	Разработка методики экспериментальных исследований	17	19.04.2016	08.05.2016	руководитель, дипломник
3.2	Проведение экспериментальных исследований	12	12.05.2016	24.05.2016	руководитель, дипломник
3.3	Анализ и обработка полученных результатов	4	26.05.2016	29.05.2016	руководитель, дипломник
4	Обобщение и оценка эффективности полученных результатов	4	30.05.2016	03.06.2016	руководитель, дипломник
4.1					
4.2	Оформление пояснительной записки	6	04.06.2016	10.06.2016	дипломник
4.3	Подготовка к защите ВКР	6	11.06.2016	17.06.2016	дипломник
Итого		92			

Диаграмма Ганта – это тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ. Построен график в виде таблица 23 с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени выполнения научного проекта. Работы на графике выделены

различной штриховкой в зависимости от исполнителей, ответственных за ту или иную работу.

Таблица 23 – Календарный план – график проведения ВКР по теме

№ работы (из ИСР)	кал. дн.	Испол- нители	Март		Апрель			Май			Июнь	
			Декады									
			1	2	1	2	3	1	2	3	1	2
1	1	Р										
1.1	2	Р										
2	7	Д										
2.1												
2.2	23	Д										
3	10	Р,Д										
3.1	17	Р,Д										
3.2	12	Р,Д										
3.3	4	Р,Д										
4	4	Р, Д										
4.1												
4.2	6	Д										
4.3	6	Д										

 - Дипломник  - Руководитель

4.9 Бюджет научного исследования

При планировании бюджета научного исследования должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов, необходимых для его выполнения.

Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты

В эту статью включаются затраты на приобретение всех видов

материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. Количество потребных материальных ценностей определяется по нормам расхода.

Расчет стоимости материальных затрат производится по действующим прейскурантам или договорным ценам. В стоимость материальных затрат включают транспортно-заготовительные расходы (3 – 5 % от цены). В эту же статью включаются затраты на оформление документации (канцелярские принадлежности, тиражирование материалов). Результаты по данной статье заносятся в таблицу 24.

Таблица 24 –Расчёт затрат по статье "Сырьё и материалы"

Материалы	Единица измерения	Потребляемое количество	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Полипропилен	кг.	0,0004	5000	2
Поливинилиденфторид	кг.	0,0004	5200	2,08
Стирол	л.	0,03	3000	90
Акриловая кислота	л.	0,02	5000	100
Серная кислота	кг.	0,05	180	9
Толуол	кг.	0,05	400	20
Дивинилбензол	кг.	0,05	450	22,5
Хлорсульфоновая кислота	кг.	0,05	3000	150
Натрия гидроокись	кг.	0,04	300	12
Натрий хлористый	кг.	0,02	250	5
Кислота соляная	л.	0,02	300	6
Азот газообразный технический	л.	0,05	350	17,5
Лабораторная химическая посуда	мл.	0,08	5000	400
Всего за сырьё и материалы				836,08
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)				41,804
Итого по статье С _м				877,844

На статью "Спецоборудование" для разработки и экспериментальных работ относятся затраты на приобретение, изготовление, аренду или амортизационные отчисления специальных приборов, устройств и т.д. При выполнении данной работы всё используемое оборудование собственное.

Сумма амортизационных отчислений рассчитывается по следующей

формуле:

$$C_a = \sum_i^n \frac{Ц_{бал} \cdot H_a \cdot g_i \cdot t}{\Phi_{эф}} \quad (21)$$

где $Ц_{бал}$ – стоимость i -го вида оборудования, руб;

H_a – норма годовых амортизационных отчислений;

g_i – количество единиц i -го вида оборудования;

t – время работы i -го вида оборудования;

$\Phi_{эф}$ – эффективный фонд времени работы оборудования.

Эффективный фонд рабочего времени $\Phi_{эф}$ рассчитывается по следующей формуле:

$$\Phi_{эф} = (\Phi_{кал} - \Phi_{пр,вых}) \cdot k_{см} \cdot k_{нп} \quad (22)$$

где $\Phi_{кал}$ – количество календарных дней в году, дни;

$\Phi_{пр,вых}$ – количество праздничных и выходных дней в году, дни;

$k_{см}$ – коэффициент сменности (в данном случае $k_{см}=1$);

$k_{н.п.}$ – коэффициент неучтённых потерь ($k_{н.п.}=20 \div 30$ %).

Эффективный фонд рабочего времени составляет 250 дней.

Таблица 24 – Расчёт затрат по статье "Спецоборудование"

Наименование оборудования	Стоимость оборудования, руб.	Норма Амортизации, %	Время использования, час	Сумма амортизационных отчислений, руб.
Компьютер	20000	25	300	750
Система тестирования топливного элемента	2000000	10,4	16	1664
Вакуумная установка КВО	7000000	15	2	1050
Циклотрон Р-7М	10000000	15	4	3000
Электронный микроскоп ТМ 1000	2150000	12,5	2	269
Циркуляционный термостат LOIP LT-100	46365,15	20	48	1780,422
Вакуумный	64210	20	50	2568,4

термошкаф АКТАН ВТШ- К24-250				
Итого по статье С _а				17581,822

Затраты на потребляемую электроэнергию рассчитываются по следующей формуле:

$$C_{эл} = W_y \cdot T_g \cdot S_{эл} \quad (23)$$

где W_y – установленная мощность, кВт;

T_g – время работы оборудования, час;

$S_{эл}$ – тариф на электроэнергию.

Тариф в 2016 в Томской области на электроэнергию составляет – 2,28 руб/кВт·час. Расчёт затрат на потребляемую электроэнергию представлен в таблице 25.

Таблица 25 – Расчёт затрат на потребляемую электроэнергию

Наименование оборудования	Мощность прибора, кВт	Продолжительность работы, час	Сумма, руб.
Система тестирования топливного элемента.	0,2	16	7,296
Циклотрон Р-7М	40	8	729,6
Компьютер	0,3	300	205,2
Лампа дневного освещения (8шт.)	0,4	600	547,2
Циркуляционный термостат LOIP LT-100	2,2	48	240,768
Вакуумный термошкаф АКТАН ВТШ-К24-250	0,8	50	91,2
Прививочная камера	2	48	218,88
Итого по статье С _з			2040,144

Таблица 25 – Группировка затрат по статьям

Наименование статей затрат	Сумма, рублей
Сырье, материалы	877,844
Сумма амортизационных отчислений	17531,822
Затраты на потребляемую электроэнергию	2040,144
Затраты на оплату труда работников, непосредственно занятых созданием НИР	37515,2

Отчисления на социальные нужды	7148,9082
Накладные расходы	19063,75
Итого себестоимость, $C_{\text{нпр}}$ руб	84177,1682

Основная заработная плата

В настоящую статью включена основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы оплаты труда. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы (размер определяется Положением об оплате труда).

$$C_{ЗП} = З_{ОСН} + З_{ДОП} \quad (24)$$

где $З_{ОСН}$ – основная заработная плата;

$З_{ДОП}$ – дополнительная заработная плата.

Для руководителя: $C_{ЗП} = 21663,347 + 2166,347 = 23829,694$ руб.

Основная заработная плата руководителя $З_{ОСН}$ рассчитывается по формуле:

$$З_{ОСН} = З_{ДН} \cdot T_{РАБ} \quad (25)$$

где $T_{РАБ}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб.дн.

$З_{ДН}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Значит, для руководителя: $З_{ОСН} = 941,89 \cdot 23 = 21663,47$ рублей

для дипломника: $З_{ОСН} = 229,737 \cdot 69 = 15851,853$ рублей

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$З_{ДН} = (З_M \cdot M) / F_D \quad (26)$$

где $З_M$ – месячный должностной оклад работника, руб (в качестве месячного оклада магистра выступает стипендия, которая составляет 5674,5руб);

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 48 раб.дней $M=0,4$ месяца, 6-дневная неделя;

F_d –действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала (в рабочих днях) (таблица 26).

Тогда, для руководителя:

$$З_{дн} = \frac{23264,86 \cdot 10}{247} = 941,897 \text{ рублей}$$

$$З_{дн} = \frac{5674,5 \cdot 10}{247} = 229,737 \text{ рублей}$$

Баланс рабочего времени представлен таблице 26.

Таблица 26 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Дипломник
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
-выходные дни	56	104
-праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени		
-отпуск	48	24
-невыходы по болезни	–	–
Действительный годовой фонд рабочего времени	247	223

Месячный должностной оклад работника рассчитывается по формуле:

$$З_M = З_B \cdot K_P \quad (27)$$

где $З_B$ – базовый оклад, руб;

K_P – районный коэффициент, равный 1,3.

Заработная плата ассистента составляет 14584,32 руб., согласно «Положению об оплате труда» ТПУ.

Для руководителя: $З_M = 14584,32 \cdot 1,3 = 18959,616$ руб.

Результаты расчета основной заработной платы представлены в таблице 27.

Таблица 27- Результаты расчета основной заработной платы

Исполнитель и	З _б , руб.	к _р	З _м , руб	З _{дн} , руб.	Т _{раб} , раб.дн.	З _{осн} , руб.
Руководитель	14584,32	1,3	18959,616	941,897	23	21663,347
Дипломник	5674,5			229,737		15851,853
Итого З _{осн}						37515,2

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

Дополнительная заработная плата включает оплату за непроработанное время (очередной и учебный отпуск, выполнение государственных обязанностей, выплата вознаграждений за выслугу лет и т.п.) и рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы:

$$З_{доп} = K_{доп} \cdot З_{осн} \quad (28)$$

где $З_{доп}$ – дополнительная заработная плата, руб.;

$K_{доп}$ – коэффициент дополнительной зарплат (к_{доп}=0,1);

$З_{осн}$ – основная заработная плата, руб.

Для руководителя: $З_{доп} = 21663,47 \cdot 0,1 = 2166,347$ рублей

Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{внеб} = K_{внеб} \cdot (З_{осн} + З_{доп}) \quad (29)$$

где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

$$C_{внеб} = 0,3 \cdot (21663,347 + 2166,347) = 7148,9082 \text{ руб.}$$

Научные и производственные командировки

Затраты на научные и производственные командировки исполнителей определяются в соответствии с планом выполнения темы и с учетом

действующих норм командировочных расходов научного и производственного персонала. Для данной работы, затраты по этой статье нулевые.

Оплата работ, выполняемых сторонними организациями и предприятиями

На эту статью относится стоимость контрагентных работ, т.е. работ, выполненных сторонними организациями и предприятиями по заказу данной научно-технической организации, результаты которых используются в конкретном НТИ. Затраты равны нулю, т.к. все работы осуществляются своими силами.

Накладные расходы

В эту статью относятся расходы по содержанию, эксплуатации и ремонту оборудования, производственного инструмента и инвентаря, зданий, сооружений и др. В расчетах эти расходы принимаются в размере 70-90 % от суммы основной заработной платы научно-производственного персонала данной научно-технической организации.

Накладные расходы составляют 80-100 % от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы.

Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = K_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) \quad (30)$$

где $k_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов.

$$C_{\text{накл}} = 0,8 \cdot (21663,347 + 2166,347) = 19063,75 \text{ руб.}$$

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составлена калькуляция плановой себестоимости НТИ приведенная в табл. 17.

Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его

нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\max}} \quad (31)$$

где I_{ϕ}^p - интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} - стоимости i -го варианта исполнения;

$\Phi_{\max}$ - максимальная стоимость исполнения научно – исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p \quad (32)$$

где I_m - интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов;

a_i - весовой коэффициент i -го варианта параметра;

b_i^a, b_i^p - бальная оценка i -го варианта параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Таблица 28 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

ПО Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,1	5	4	4
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,1	4	4	4
3. Проводимость	0,2	4	4	3
4. Механическая прочность	0,2	4	4	3
5. Химическая стабильность	0,2	5	4	4
6. Степень набухания	0,2	4	3	3
ИТОГО	1	26	23	21

$$I_{ТП} = 0,1 \cdot 5 + 0,1 \cdot 4 + 0,2 \cdot 4 + 0,2 \cdot 4 + 0,2 \cdot 5 + 0,2 \cdot 4 = 4,3$$

$$Аналог1 = 0,1 \cdot 4 + 0,1 \cdot 4 + 0,2 \cdot 4 + 0,2 \cdot 4 + 0,2 \cdot 4 + 0,2 \cdot 3 = 3,9$$

$$Аналог2 = 0,1 \cdot 4 + 0,1 \cdot 4 + 0,2 \cdot 3 + 0,2 \cdot 3 + 0,2 \cdot 4 + 0,2 \cdot 3 = 3,5$$

Таким образом, по результатам расчетов получили, что для выполнения НИР требуется два человека: научный руководитель и дипломник. Проведен SWOT-анализ и составлена итоговая матрица SWOT-анализа. Приведен план проекта и рассчитан бюджет научного исследования.

Итоговая себестоимость НИР составила 84177,1682 рублей, время, необходимое для ее выполнения, составило 92 календарных дней.

На основе расчета интегрального показателя с определением двух средневзвешенных величин финансовой эффективности и ресурсоэффективности научного исследования увидели что, сравнительная оценка текущего проекта выше.

Выводы

1. Изучен процесс генерации свободных радикалов при облучении тонких пленок полимера полипропилена альфа-частицами с $E=28$ МэВ и электронами с $E=0,25-1,5$ МэВ.
2. Определены оптимальные условия метода радиационно-химической прививки.
3. Установлено, что в целях повышения степени прививки необходимо введения стадии очистки поверхности мембран перед облучением.
4. Исследовано влияние допанта хлорсульфоновой кислоты на степень прививки сульфирования полипропилена, получены результаты максимальной степени сульфирования.
5. Проведено исследование влияния поверхностного модифицирования мелкодисперсного углерода на поверхностную проводимость, показано, что введение углерода увеличивает поверхность на 10% .

Заключение

Получены экспериментальные сульфосодержащие полимерные мембраны на основе полипропилена путем радиационно-химической прививки акриловой кислоты и последующего сульфирования с применением ионизирующего излучения альфа-частиц и электронов. Получены экспериментальные образцы мембраны полипропилена с обменной емкостью 2,3 мг-экв/г и протонной проводимостью 0,247 Ом·см при комнатной температуре относительной влажности 85%.

Показано, что присутствие кислорода в прививочном растворе 20 % мономера акриловой кислоты растворенного в воде не влияет на степень прививки. Установлено, что при введении в раствор для сульфирования допанта хлорсульфоновой кислоты влияет на степень сульфирования и увеличивает ее массу.

Установлено, что методом магнетронного распыления нанесение углерода толщиной 50 нм уменьшает вклад электронной составляющей (поверхности потока) в протонную проводимость.

По результатам диссертационной работы было опубликовано 8 статей, сделано 3 доклада на научно-технической конференции, получен диплом второй степени. В результате проведенных экспериментов получены полипропиленовые протон-проводящие мембраны, которые планируется использовать для создания мембранно-электродного блока.

Список публикаций

1. Иль А.П., Дюсембекова А.А., Сохорева В.В. Радиационно – химическая и термическая прививка тонких пленок ПВДФ для функциональной мембраны [текст] / Иль А.П., Дюсембекова А.А., Сохорева В.В. // Сборник тезисов докладов VI Всероссийская конференция, Ресурсоэффективным технологиям- энергию и энтузиазм молодых, ЭТО. – Томск, 2015.

5. Il A.P. Radiation-chemical and thermal grafting of PVDF thin films for functional membrane [текст]/ Il A.P.// Сборник тезисов докладов VII Международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине»/ Томский политехнический университет, Томск. – Томск, 2015.

6. Иль А.П., Дюсембекова А.А., Ахметшарипова А.К. Радиационно-химическая модификация фторосодержащего полимера «Фторопласт-2М» для придания протонопроводящих свойств/ Иль А.П., Дюсембекова А.А., Ахметшарипова А.К.// Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XII Международной конференции студентов и молодых ученых, Томск. – Томск, 2015. – С.962.

7. Иль А.П. Формирование проводимости в фторсодержащих полимерах методом радиационно- прививочной полимеризации/ Иль А.П.// Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск. – Томск, Апрель 2016.

8. Иль А.П., Шатров А.Н. Определение загрязнения воздушной среды лаборатории тритием/ Иль А.П., Шатров А.Н.,// Химия и химическая технология в XXI веке: сборник научных трудов XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, посвященной 120-летию Томского политехнического университета, Томск. – Томск, 2016.

9. Иль А.П., Сохорева В.В. Термическая прививка тонких пленок полипропилена для функциональной мембраны/ Иль А.П., Сохорева В.В.// Физики-технические проблемы в науке, промышленности и медицине: сборник научных трудов VIII Международной научно-практической конференции, Томск. – Томск, 2016. – С.160.

Список использованных источников

1. Carrette L. FUEL CELLS/ L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming// – 2001. Vol. 1, № 1, –Р. 5-39.
2. Современная энергетика.- ИПХФ РАН/ П.Е. Матковский, С.М. Алдошин, В.Н. Троицкий, Р.С. Яруллин, М.Н. Смирнов, А.А. Борисов. – Черногоровка, 2007. – 71 с.
3. European Commission. Hydrogen Energy and Fuel Cells – A Vision of Our Future. Office for Official. - EUR 20719 EN, 2003.– Р. 35.
4. Водородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ. Учебное пособие для студентов кафедры «Информатизация журналистики» / В.В. Составители, А.А. Шинкаренко, В.О. Евдокимов, М. Квитковский. – МИРЭА., 2004.
5. Grove W.R. // Philos. Mag. 1893. – Vol.14. – Р.127.
6. Перспективы создания низкотемпературных топливных элементов, не содержащих платину / А.Ю. Цивадзе, М.Р. Тарасевич, В.Н. Андреев, В.А. Богдановская – Рос.хим. ж. об-ваим. Д.И.Менделеева., 2006. т.L,№6, – 109-114 с.
7. Протонообменные мембраны для водородно-воздушных топливных элементов. - Российский химический журнал.-ИПХФ РАН/ Ю.А. Добровольский, Е. В. Волков, А. В. Писарева, Ю. А. Федотов, Д. Ю. Лихачев, А. Л. Русанов. – Черногоровка., 2006. - 95-103 с.
8. Zawodzinski T.A., Derooin C., Radzinski S / e.a. JECS, –1993, –Vol. 140, Р. 1041-1047.
9. Головков В.М., Марачковская Ю.В., Сохорева В.В. Исследование кинетики радиационной прививке стирола к Фторопласту-2М при его облучении ионами гелия // Изв.Вузов. «Физика». – 2013. – 11/3. – Том 56. – С 120-125
10. Функциональные наноматериалы [электронный ресурс]. – Режим доступа: www.nnn-volga.narod.ru/6.doc (дата обращения 12.03.2016).

11. A high-repetition rate pulsed electron accelerator / I. Egorov, V. Esipov, G. Remnev, M. Kaikanov, E. Lukonin, A. Poloskov // Proceedings of the 2012 IEEE International Power Modulator and High Voltage Conference, IPMHVC. – 2012, (art. no. 6518845, – P. 716-719.
12. The Astra repetitive-pulse electron accelerator / I.S. Egorov, M.I. Kaikanov, E.I. Lukonin, G.E. Remnev, A.V. Stepanov // Instruments and Experimental Techniques. – 2013.– P. 568-570.
13. Иванов В. С. Радиационная химия полимеров / В. С. Иванов // Л.: Химия: учеб. Пособ. / В. С. Иванов. 1988. С. 320 .
14. Ferrera H.P. Membrane electrode assemblies / H.P. Ferrera, D.E. Parra, // - aLugao A.V. Radiatin Physics and Chemistry. – 2012. – P.1341-1344.
15. Н.Ф.Уваров, В.В.Болдырев. Успехи химии, 70, – 2001. – 307 с.
16. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований. Мир, Москв., –2002.
17. Пикаев А.К. Радиационная химия и технология на рубеже веков. Современное состояние и перспективы развития // Химия высоких энергий. – 2001. Е.35, №6. – С.403-426.
18. Модифицирование протонпроводящих мембран на основе МФ-4СК УФ инициированной прививочной полимеризацией винилиденхлорида/ Е.А. Сангинов, В.И. Волков, А.А. Павлов, Ю.А. Добровольский, А.Н. Пономарев, Э.Ф. Абдрашитов, В.Ч. Бокун, Д.А. Крицкая // 9-ое Совещание с международным участием “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”: г. Черноголовка. – 24 - 27 июня 2008. Тезисы докладов. – С. 53.
19. Допированиепротонообменных мембран МФ-4СК углеродной фазой УФ-инициированной прививкой винилиденхлорида / Е.А. Сангинов, В.Ч. Бокун, А.А. Павлов, Э.Ф. Абдрашитов, Д.А. Крицкая, Ю.А. Добровольский, В.И. Волков, А.Н. Пономарев // XV Всероссийская конференция “Структура и динамика молекулярных систем”: Яльчик. – 30 июня-4 июля 2008. Тезисы докладов. – С. 204.
20. Формирование углеродной фазы в перфторированных

катионообменных мембранах МФ-4СК / А.Н. Пономарев, Э.Ф. Абдрашитов, В.Ч. Бокун, Д.А. Крицкая, Е.А. Сангинов // IV Всероссийская конференция “Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН-2008”: г. Воронеж. – 6-9 октября 2008. Тезисы докладов. – Т. II. – С. 837-840.

21. Немец О.Ф. Справочник по ядерной физике / Немец О.Ф, Ю.В. Гофман. Киев. «Наукова думка». – 1975.- С. 91.

22. SRIM [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.srim.org/#SRIM>, свободный. – Загл.с экрана.

23. Тютнев А.П., Саенко В.С. Исследование радиационной проводимости диэлектриков. В кн.: Модель космоса, 8-е издание, т.2: Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов. Под ред. Л.С. Новикова, -М.: Изд-во «Книжный дом университет», 2007, с.377-394.

24. Абдрашитов Э.Ф., Бокун В.Ч., Крицкая Д.А., Сангинов Е.А., Пономарев А.Н., Добровольский Ю.А. Синтез и транспортные свойства протонпроводящих мембран на основе пленок поливинилиденфторида с введенным и сульфированным полистиролом //Электрохимия, 2011, том 47, №4.-С 411-419

25. Tasaki K. Membrane Sci / K. Tasaki, R. DeSousa, H. Wang e.a. J. – 2006. Vol. 281. – P. 570-580.

26. Yong-Hao Liu, Baolian Yi, Zhi-Gang Shao e.a. Electrochem. Solid-State Lett., – 2006. Vol.9. – P. A356-A359.

27. S. Hietala, Characterization of Poly (vinylidene-graft-poly(styrene sulfonic acid) Polymer Electrolyte Membrane, doctoral thesis, University of Helsinki, Department of Chemistry, Helsinki 1999, 41 p.

28. T. Lehtinen, Physicochemical and Electrochemical Characterization of Partially Fluorinated Proton Conducting Membranes for Fuel Cell, doctoral thesis, Department of Chemical Technology, Helsinki University of Technology, Espoo 1999, 45 p.

29. Sohn J.-Y., Sung H.-J., Song J.-M., Shin J., Nho Y.-C. Radiation-grafted proton exchange membranes based onco-grafting from binary monomer mixtures into poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE) film // Radiation Physics and Chemistry.2012. – № 81. – P.923–926

30. Головков В.М., Сохорева В.В., Тюрин Ю.И., Сигфуссон Т.И. Получение полимерной электролитной мембраны для топливного элемента методом радиационно-химической обработки пленки ПВДФ // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т.54. – № 11/3. –С. 120-125.

31. Golovkov V. M., Sokhoreva V. V., Sigfusson T. I. Formation of chemically resistant track membranes based on polyvinylidene fluoride // Petroleum Chemistry. – 2012. –Vol. 52. – No.7.– P. 462–464.

32. Головков В.М., Сигфуссон Т.И., Сохорева В.В.// Изв. Вузов. Физика.- 2011.- т.54.- № 11/2.-С - 377- 382.

33. Электрохимическая рабочая станция ZIVE SP2 [Электронный ресурс].- Режим доступа: <http://wonatech.ru/documents/zivesp2ctlgRU.pdf>, свободный. – Загл.с экрана.

34. METTLER TOLEDO // Автоматический титратор T50 [Электронный ресурс]. - Режим доступа: http://ru.mt.com/ru/ru/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/Product_Family_Browse_titrators_main/Titration_excellence_family_main/T50_Titrator_Product_1.html, свободный. – Загл.с экрана.

35. С.А.Гуревич, М.В.Горохов, Н.К.Зеленина, В.М.Кожевин, Е.Е.Терукова, А.А.Томасов. – Мембранно-электродные блоки с высокой удельной мощностью для двордополимерных топливных элементов. - Труды 3 Международного симпозиума по водородной энергетике. – М.: Издательский дом МЭИ, 2009. – 44-47 с.

36. Т. И. Данилина, К. И. Смирнова. Процессы микро- и нанотехнологии. – Учебное пособие. – Томск, 2004. – 257с.

Приложение А

The stability of the proton- conducting membranes for fuel cells

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0AM4Б	Иль Анастасия Павловна		

Консультант кафедры Технической физики:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Видяев Д.Г.	д.т.н.		

Консультант – лингвист кафедры ИЯ ФТИ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Ермакова Я.В.			

Annotation

This article presents a review of the literature in the study of the structure and mode of operation of the fuel cell. We studied the characteristics and requirements of a proton-conducting membrane. The main properties of the proton conductivity of the membrane «Nafion» type DuPont. We are exploring the use of new commercially available and environmentally friendly proton-conducting polymer membranes for use in fuel cells.

Purpose work- study the possibility of forming a polymer PVDF and PP proton - conducting properties by modifying the polymer film, and sulfonated polystyrene, polyacrylic acid, to investigate their physico-chemical properties.

Introduction

To date, the industrialized countries are increasingly faced with the problems associated with the production, use and environmental impacts of traditional raw materials in the energy and transport sectors.

The release of large amounts of toxic waste due to the usual methods of using energy and resources adversely affects the environment, leads to irreversible climate change. Also keep in mind that fossil energy reserves in the world are limited. This has led to great interest in the use of hydrogen as an energy carrier for the universal mobile and stationary power plants.

Currently working in the field of hydrogen technologies is actively stimulated. Since 2002, this process also touched on Russia.

Huge interest is the low-temperature polymer fuel cells, which have the potential to become a key component of the hydrogen energy. TE on polymeric membranes may become widely popular in a variety of vehicles as a motor power source. Already used in the fuel cell submarine fleet in Germany and several other countries, due to quiet operation, as well as unmanned aerial vehicles. Intensive development work continued on the introduction of fuel cells as the electricity supply systems of aircraft at a time when the main engines are off the ship. And widely used in motor vehicles is hampered by low energy capacity of hydrogen gas.

In addition, polymer fuel cells (PTE) are environmentally friendly energy sources. The prospect of using them is that they are exceptionally high efficiency and practicality.

The main component of PTE is a proton-conducting membrane (PPM) based on polymeric materials. MRP must possess certain technical characteristics: high proton conductivity, chemical resistance and thermal stability. These requirements are satisfied APM produced by the American company DuPont, sells its products under the brand name "Nafion." However, the big drawback of these membranes is the high sales price. Obviously, for the mass introduction of PTE advisable to create

analogues of membranes such as "Nafion", that having the same technical characteristics, have been commercially available.

Objective - to investigate the possibility of forming a polymer PVDF and PP proton - conducting properties by modifying the polymer film sulfonated polystyrene and polyacrylic acid, for studying their physicochemical properties.

A1. The device and principle of operation of Fuel cells

Over the past 50-60 years according to expert estimates the emissions of CO₂ and other harmful substances in the atmosphere have increased, to 4-5 times and amounts equal to $20 * 10^{12} \text{ m}^3 / \text{year}$. The main problem lies in the fact that the main existing sources of energy on the planet is limited. By some estimates, oil and gas and is not enough for more than 100 years, coal - about 360-400 years, fuel - a little more than 1000 years.

Therefore, in recent years the most acute problem of the transition to new energy sources, based on the environmental component should be laid. High hopes pinned on hydrogen energy: the use of hydrogen as one of the main types of energy, and fuel cells as power generators. This type of power implies a sharp reduction in production and consumption of fossil fuels.

A fuel cell is a power generation system which converts the energy produced as a result of an electrochemical reaction of fuel and oxidant into electrical energy. Recently, a need to develop improved fuel cell with high performance, providing a good energy efficiency, operating at high temperature and having good reliability which can well solve the environmental problems of exhaustion of energy sources and application of fuel cell cars. Moreover, to improve the efficiency of the fuel cell need exists for the development of polymeric membranes operating at high temperatures.

Fuel cells are largely classified as follows: carbonate fuel cells operating at high temperature (500 to 700 ° C); phosphate fuel cell operating at about 200 ° C; alkaline fuel cells and polymer fuel cells operating at temperatures ranging from room temperature to about 100 ° C.

Among them, polymer fuel cells are considered as clean energy source of the future that can replace fossil fuel energy. They have good performance, and energy transfer efficiency. Also, since they operate at room temperature and can be made with small dimensions, they can be used in various fields such as clean cars,

household power generation systems, mobile communication devices, medical instruments, military equipment and space equipment.

Hydrogen fuel cell (FC) is an electrochemical device that converts the energy of the reaction of a compound of hydrogen with oxygen directly into electricity, bypassing ineffective, running with heavy losses, the process of burning. Therefore, fuel cell energy efficiency is much higher than in traditional power plants and can reach 90%.

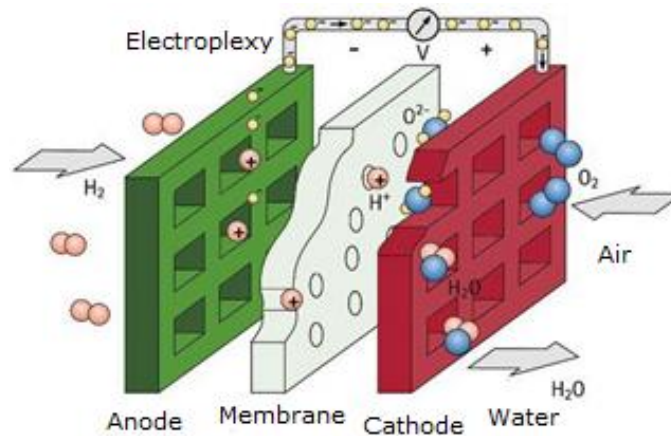
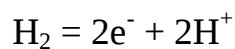


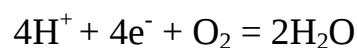
Figure A1- The principle of operation of the fuel cell

The chemical reactions in the fuel cell are porous electrodes (anode and cathode), the activated catalyst (typically based on platinum or other platinum group metals).

Gaseous hydrogen is supplied to the anode of the fuel cell, where its atoms are decomposed into electrons and protons:



Electrons enter the external circuit creating an electrical current. Then the resulting protons move to the cathode after passing through the proton exchange membrane, which connects them with oxygen and electrons from the external circuit to form water:



While the proton-conducting polymer membrane is an electrical insulator, it works as a medium that moves the protons from the cathode to the anode and separates gaseous or liquid fuel from the oxidizing gas.

Accordingly, proton-conductive membrane should have good mechanical properties and electrochemical stability. Moreover, it is necessary that it can be manufactured in a thin sheet to improve mechanical properties and heat resistance and lower resistance. Moreover, it should not expand much in the impregnation liquid.

Side reaction products, thus, are heat and water vapor. The voltage appearing at the same time on a single fuel cell generally does not exceed 1.1 V, but if TE is under load, the voltage is usually between 0.5-0.7 V. To obtain the necessary voltage, fuel cells are connected in series in the battery, and to obtain the necessary current of the battery, fuel cells are connected in parallel. These batteries, fuel cells, together with elements of timing and temperature control are mounted in a single structural unit called an electrochemical generator.

In general, fuel cells have virtually entered the market of mobile electronics. Manufacturers are left to decide the last technical problem before start mass production.

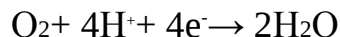
A fuel cell is the same battery that converts chemical energy into electrical energy, but the starting materials for the reaction is fed continuously, because of this, such a battery will never sit. Since fuel elements have no moving parts, it features reliability, durability and ease of operation. Well, you cannot ignore the ecological component of the question.

The transition to hydrogen energy implies large-scale production of hydrogen, transportation, storage and use for energy generation using fuel cells. Hydrogen finds use in a variety of areas - metallurgy, organic synthesis, chemical and food industry, transport, etc. In recent years there has been an increase in the rate and extent of development of hydrogen energy on our planet the Main objective is to manufacture fuel cells and using hydrogen to produce electrical energy.

The disadvantages include the fuel cell - a high permeability membrane fuel, high cost, chemical and thermal instability. Therefore, the creation of membranes relatively cheap, with high thermal and chemical stability is the actual direction.

A2. The membrane electrode assembly of the fuel cell

The main current-producing reactions in the low-temperature fuel cells are cathode oxygen reduction:



and anodic oxidation of hydrogen:



The main part of any fuel cell is the membrane-electrode assembly of the MEA. The polymer fuel cells it is usually a proton - conducting membrane, one side of which is applied to the cathode, and the other - the anode catalysts. Cathode current collector and the anode side, a supply source of reactants and removal of reaction products is carried through the porous gas diffusion layers made typically of carbon materials. The catalysts may be applied as a proton - conductive membrane and the gas diffusion layers, or a combination of both [5]. To increase the specific surface of the catalyst reducing the consumption of metal is used highly dispersed media (usually carbon black, carbon nano-materials). Within my research there is no sense to analyze in detail all the components of the fuel cell. Should be only used in the conductive membrane materials.

A3. Proton exchange membrane

A3.1. Features and requirements

The "heart" of the fuel cell is a proton exchange membrane. Usually, the proton-conducting membrane is a film of a polymer which combines a hydrophobic backbone and pendant moieties that contain acid groups (hydrophilic portion). In the presence of water in the polymer, it is localized near the acid groups, forming nanoscale hydrated region. In this region, but water contain various hydrated forms of the proton, which are freely movable. Thus, the hydrophilic portion of the polymer provides efficient proton transport, while the hydrophobic part of the membrane stabilizes the morphology of providing mechanical strength.

The hydrophobic portion of the polymer contains usually aliphatic, aromatic, fluorinated or non-fluorinated moieties. As the acidic groups, generating protons sulfo most commonly used, at least - acid residues of phosphoric acid. It is believed that the sulfonated polymers effectively operate in the presence of water vapor in the surrounding atmosphere, whereas phosphorylated polymers are more heat resistant and their conductivity is less dependent on humidity.

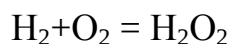
Consider the basic requirements for the proton-conducting membrane. The membrane should have:

The good conductivity. The main function of the proton exchange membrane is a proton transfer, formed as a result of ionization of hydrogen at the anode to the cathode region. Conductivity at $10^{-1} - 10^{-3}$ S / cm is considered sufficient for use in fuel cells. Since ideally work TE should occur under conditions of large fluctuations in temperature and humidity of both fuel and oxidizer; it is desirable that an effective proton transfer is occurred under these conditions. To avoid electrical conduction losses of the electronic component should be minimal (at least 2 - 3 orders of magnitude lower than the ion component).

Gas tightness. The proton-conducting membrane gas separation plays a role: it should cut off the anode side of the membrane-electrode assembly (MEA), which contains hydrogen from the cathode, through which air or oxygen is blown. To prevent direct chemical (non-electrolytic) reaction reagents on one of the electrodes is necessary that the membrane is gastight. Penetration of hydrogen to the cathode side is equivalent to the leakage current should be minimized in order to increase the efficiency of the fuel cell. Particularly important is the low gas permeability in case of use of hydrogen under high pressure. The gas permeability of the membrane is less than $2.10 \text{ mL} / \text{min} * \text{cm}^2$ is considered sufficient for long-term operation of fuel cells.

A significant mechanical strength to allow overmolding of the electrodes to the membrane, as well as working at an elevated pressure of the reactants.

A high chemical stability to oxidation and hydrolysis. As water at the cathode in addition to a side reaction:



Can form highly reactive hydrogen peroxide.

Have a moderate degree of swelling. In operation of the fuel cell water is released at the cathode is partially absorbed by the membrane, leading to its swelling, and as a consequence, to change the geometric dimensions. This process is most pronounced when using humidified air. At the same time, excessive swelling of the membrane, followed by drying it in multiple on / off of the fuel cell process is highly undesirable as could lead to fracture and peel the thin active layer and, therefore, to deterioration of fuel cell characteristics [4].

A 3.2. Commercial proton-conducting membrane

US firm «Du Pont» patented a process for preparing fluorocarbon vinyl ethers which contain sulfo groups which polymerization in an aqueous medium using hydrogen peroxide as an initiator and a first polymer membranes were obtained under well-known «Nafion» trademark in 1964 year.

Currently, the most common membrane is a perfluorinated ion-exchange membrane of Nafion. Nearly all commercially available membranes are Nafion TS embodiments. Materials based on such polymers are hi-tech, and such membranes can not receive a fairly high performance at operating temperatures below 90 ° C. However, its own proton conductivity of the membrane is small, and efficient proton transfer to them is determined by the presence of adsorbed moisture from the atmosphere. Therefore, in the fuel cell membrane should work in conditions of constant humidification and gidrostatirovaniya that requires the introduction of additional devices and increases rates of electrochemical generators.

Externally Nafion membrane is optically transparent in the visible part of the spectrum sheets of 50 to 250 microns thick. Due to the inertia of its fluorocarbon foundations of the solid polymer electrolyte (SPE) is sufficiently resistant to chemical attack, heat-resistant up to 100 ° C only.

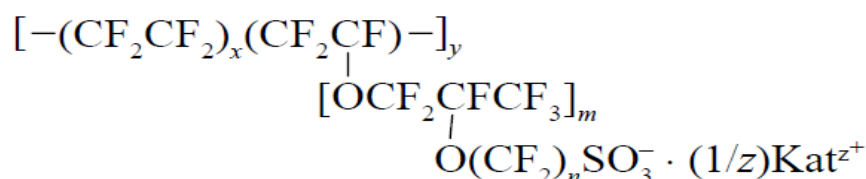


Figure A2 – Chemical formula of Nafion, where $x = 5 - 13$; $y = 1000$; $m = 0 - 3$; $n = 2 - 6$

Nafion is a fluorocarbon polymer containing functional sulfonate groups capable of exchange with the external environment is electrostatically bound cations K. the Ionic conductivity of this TPE due to the motion of cations, therefore, such electrolytes have received the name of cationic or cation-exchange. The ratio between the two comonomers can vary, which changes the exchange capacity of the membrane. The maximum proton conductivity of these membranes at 30°C varies from 0.2 to 0.05 Cm/cm depending on equivalent weight. In addition to the Nafion membrane developed and produced a number of other proton exchange membranes with similar structure, such as Acipex (Asahi Chemical Company), Flemon (Asahi Glass Company). Dow has developed a membrane, chemical structure which differs from the structure of Nafion the fact that the side chains have a smaller length and linked to the main polymer chain of ether groups. This allows to obtain polymer with the lower equivalent weight while maintaining mechanical properties. The use of such membranes in fuel cells they give similar results.

Another commercially available system that may be used when higher temperatures are membranes based on polybenzimidazole (PBI) doped with phosphoric acid.

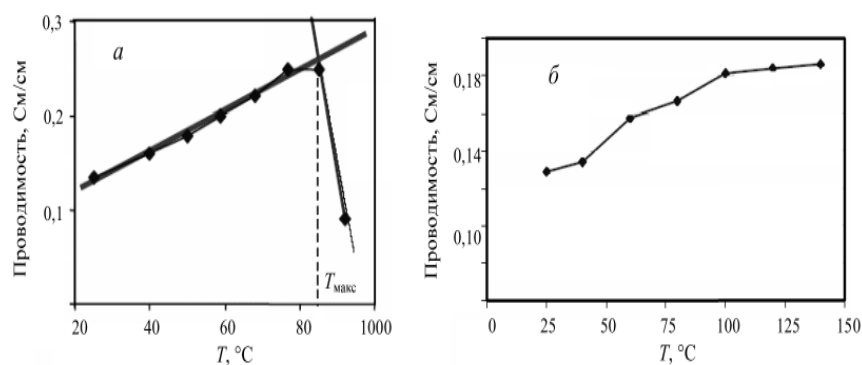


Figure A3 - Dependence of proton conductivity membrane Nafion-117 (a) and on the basis of PBI doped with phosphoric acid, (b), the temperature

The main problem with the membranes of this type is that they "fear" of liquid water in contact with which collapses acid-base complex and the phosphoric acid is washed to the catalytic and the gas diffusion layers, which leads to partial blockage of gas pores, degradation bipolar plates and gas inlet system. Removal of the phosphoric acid from the polymer matrix reduces the proton conductivity of the membrane. To avoid condensation of water vapor in the cathode region are used quite laborious procedure stops the fuel cell, which is unloading, purging with dry argon to remove water vapor, sealing and cooling. Of course, such a time-consuming procedure requires additional equipment, which significantly increases the cost of the electrochemical generators for fuel cell membranes based on PBI / phosphoric acid [4].

Existing shortcomings of existing polymer membranes create actual direction for research and methods of synthesis of new, thermally stable and cheaper membranes.

A 3.3.The mechanism of proton conductivity in polymer membranes

The proton conductivity is caused by presence in the structure capable of dissociation of the functional groups, usually acidic. Practically they can be sulfo, phosphate or carboxyl groups. By the ability to dissociate preferred sulfo (compared to fotfatnymi and carboxyl). When this value is also the structure of the organic

moiety, which is linked with sulfo: proton conductivity decreases among groups of fluorinated> aromatic group> aliphatic group. Given these requirements, the best properties for use as proton-conducting polymer membranes have respective acid groups functionalized perfluorinated polymer systems. [5]

The first stable on many criteria polymer membrane appeared Nafion membrane. The world's first industrial installations using Nafion membranes launched in Japan in 1975-1976, respectively. In 70-ies were initiated extensive research the properties of these polymer electrolytes, chiefly their conduction mechanism.

There are two models of proton transport Nafion membrane. According to the cluster-channel model Gierke (Figure A 4-a) in the membrane occurs self-organizing polymer matrix so that the clusters are formed, filled with water, which turned the side chains with sulfonic acid groups. The clusters are separated by narrow channels through which proton transfer occurs. A low moisture content of the channels are cut off, which prevents the transport of protons. Another model - channel, whereby transport channels are membrane saturated with water, and sulfonic acid, separated by the hydrophobic polymer chains (Figure A 4-b.). Reducing the water content in the membrane leads to a narrowing of the channel and a decrease of proton conductivity.

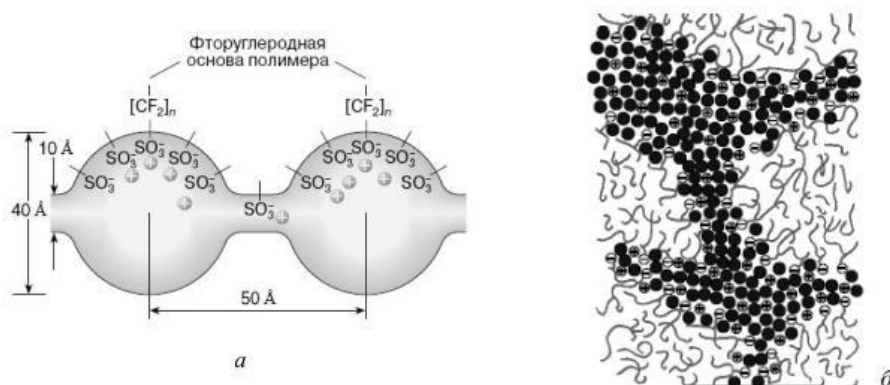


Figure A4 - Model structure of Nafion membrane: cluster-channel (a) and cluster (b)

According to the model, the proton conductivity of the membranes is carried out in only when there is significant amounts of absorbed water, as shown in figure

2.5, which shows the dependence of the conductivity of the membrane moisture. When the temperature rises over 90 ° C the membrane loses water, which causes a sharp drop in conductivity.

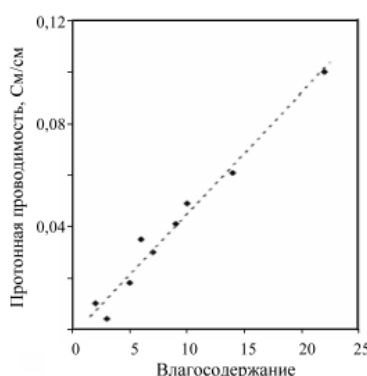


Figure A5 - dependence of proton conductivity of the membrane Nafion-115 on the moisture content (the number of water molecules per sulfonic acid group).

The fuel cell proton-conducting membrane is located between two catalyst layers are needed to produce molecular hydrogen from protons and molecular oxygen to decompose. The catalytic layer must be in intimate contact with the proton-conducting membrane.

Conclusion

1. Was considered the principle of operation and applications of fuel cell.
2. Were investigated sulfacetamide matrix of PVDF and PP synthesized by radiation-chemical grafting with subsequent sulfurophane acids, containing the group SO_3 .
3. Was investigated by the impedance of track membrane matrices. The measurements showed that the conductivity of the membrane based on Nafion greater than that of membranes based on PVDF or PP. However, as a result of radiation-chemical treatment was able to significantly increase the conductivity of the PVDF and PP membranes, this fact shows the good performance and prospects of processing of the polymer by this method.
4. As a result of the investigation on the degradation of track membrane matrices it was found that the leaching of sulfogroup SO_3 in the membrane Nafion is faster than a synthesized track membrane matrix.

