

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

---

Институт международного образования и языковой коммуникации

Направление подготовки: 03.03.02 Физика

Кафедра Общей физики

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

Тема работы
Влияние ионизирующего излучения на свойства полимерных мембран на основе ПВДФ

УДК\_\_539.16.04:66.081.6\_\_\_\_\_

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150620	Люй Цзиньжэ		

Руководитель

Должность	ФИО	Учебная степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Дуброва Н.А.	-		

**КОНСУЛЬТАНТЫ:**

По разделу «финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Учебная степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Конотопский В.Ю.	к.э.н		

По разделу «социальная ответственность»

Должность	ФИО	Учебная степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Пустовойтова М.И.	к.х.н		

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ**

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Общей Физики	Лидер А.М.	Доцент, кандидат физ.-мат. наук		

Томск – 2016 г.

## ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ

по основной образовательной программе высшего профессионального образования,  
направление подготовки 03.03.02 Физика,  
квалификация - бакалавр

Код результата	Результат обучения (компетенции выпускника)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Общекультурные (универсальные) компетенции</i>		
P1	Способен самостоятельно приобретать новые знания, использовать современные образовательные и информационные технологии, совершенствовать и развивать свой профессиональный уровень, поддерживать здоровый образ жизни	Требования ФГОС ( <i>ОК-1, ОК-2, ОК-7, ОК-8, ОК-11, ОК-19</i> ) [2], Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 2.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P2	Способен к поиску, обработке и интерпретации с использованием современных информационных технологий данных, необходимых для формирования суждений по соответствующим социальным, научным и этическим проблемам как в коллективе, так и индивидуально (на родном и иностранном языке)	Требования ФГОС ( <i>ОК-3, ОК-4, ОК_8, ОК-14, ОК-15, ПК-10, ПК-12, ПК-13,</i> ), Критерий 5 АИОР (пп. 2.1, 2.2, 2.3), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P3	Способен критически переосмысливать свой накопленный социальный и профессиональный опыт, изменять при необходимости профиль своей профессиональной деятельности, следовать этическим и правовым нормам и нести ответственность за последствия своей инженерной деятельности	Требования ФГОС ( <i>ОК-5, ОК-6, ОК-7, ОК-9, ОК-10, ПК-5, ПК-18</i> ), Критерий 5 АИОР (пп. 2.4, 2.5), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
<i>Профессиональные компетенции</i>		
P4	Способен к овладению и применению базовых знаний в области естественных наук и математики для решения профессиональных задач, к усвоению основных педагогических моделей, форм и	Требования ФГОС ( <i>ОК-1, ОК-9, ОК-10, ОК-11, ПК-1, ПК-2, ПК-10</i> ), Критерий 5 АИОР (п. 1.1),

	приемов педагогического воздействия на личность; закономерностей педагогического	согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P5	Способен применить в проектах по тематике, заданной заинтересованными организациями, экспериментальные методы исследования конденсированного состояния вещества, методы анализа поверхности твердых тел и тонких пленок	Требования ФГОС (ОК-12, ПК-3, ПК-4, ПК-6, ПК-14), Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 2.2, 2.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P6	Способен применить в проектах по тематике, заданной заинтересованными организациями, современную электронику в электрофизических и плазменных установках, а также учесть взаимодействие излучения и плазмы с веществом, современные достижения водородной энергетики и плазменных технологий	Требования ФГОС (ОК-10, ОК-11, ПК-1, ПК-2), Критерий 5 АИОР (п. 1.1), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P7	Способен применить в проектах по тематике, заданной заинтересованными организациями, базовые естественнонаучные и математические знания при получении и исследовании наноматериалов	Требования ФГОС (ОК-12, ПК-3, ПК-4, ПК-6, ПК-14), Критерий 5 АИОР (п. 1.1, 1.4, 2.2, 2.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P8	Способен понимать сущность и значение информации в развитии современного информационного общества, к применению на практике полученных знаний при обработке, анализе и синтезе полученных физических данных в соответствии с профилем профессиональной деятельности	Требования ФГОС (ОК-12, ОК-16, ОК-21, ПК-1, ПК-2, ПК-5, ПК-6, ПК-7), Критерий 5 АИОР (п. 1.1), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P9	Способен понимать и использовать на практике теоретические основы планирования и организации физических исследований, представлять результаты и	Требования ФГОС (ОК-12, ПК-3, ПК-4, ПК-6, ПК-7, ПК-8, ПК-9, ПК-14), Критерий 5

	применять на практике методы управления в сфере природопользования	АИОР (п. 1.1, 1.4, 2.2, 2.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P10	Способен формировать суждения о значении и последствиях своей профессиональной деятельности с учетом социальных, правовых, этических и природоохранных аспектов, при необходимости применить ресурсо- и энергосберегающие технологии	Требования ФГОС ( <i>ОК-10, ОК-11, ПК-1, ПК-2, ПК-7, ПК-9</i> ), Критерий 5 АИОР (п. 1.1), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>

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



Институт – Международного образования и языковой коммуникации  
Специальность – 03.03.02 «Физика»  
Кафедра – Общей физики

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой

\_\_\_\_\_ Лидер А.М.  
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ**

**на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

Бакалаврской работы
---------------------

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
150Б20	Люй Цзиньчжэ

Тема работы:

Влияние ионизирующего излучения на свойства полимерных мембран на основе ПВХФ	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	

Срок сдачи студентом выполненной работы:

11.06.2016

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

<b>Исходные данные к работе</b>	
<i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам;</i>	Объектом исследования являлось радиационно-химическое воздействие на мембраны поливинилиденфторида (ПВДФ) с целью придания мембране протон-проводящих свойств.

<i>экономический анализ и т. д.).</i>	
<p><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b></p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>Обзор литературы по методам получения и исследования полимерных протонопроводящих мембран.</p> <p>Радиационно-индуцированная модификация пленок ПВДФ, с целью создания протон-проводящих мембран Исследование влияния дозы облучения на степень сополимеризации мономера стирола к матрице ПВДФ. Изучение свойств полученных мембран.</p> <p>Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»</p> <p>Раздел «Социальная ответственность»</p>

**Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы**  
(с указанием разделов)

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Конотопский Владимир Юрьевич
Социальная ответственность	Пустовойтова Марина Игоревна

**Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:**

Обзор литературы

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

**Задание выдал руководитель:**

Должность	ФИО	Подпись	Дата
Ассистент КОФ ФТИ	Дуброва Наталья Александровна		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б20	Люй Цзиньчжэ		

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

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
150620	Люй Цзиньчжэ

<b>Институт</b>	Международного образования и языковой коммуникации	<b>Кафедра</b>	Общая физика
<b>Уровень образования</b>	бакалавр	<b>Направление/специальность</b>	физика

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

<i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	...
<i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	...

**Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:**

<i>Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>	...
<i>Планирование и формирование бюджета научных исследований</i>	...
<i>Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования</i>	...

**Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):**

<i>Оценка конкурентоспособности технических решений</i>
<i>Альтернативы проведения НИ</i>
<i>График проведения и бюджет НИ</i>
<i>Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ</i>

<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	
---	--

**Задание выдал консультант:**

<b>Должность</b>	<b>ФИО</b>	<b>Ученая степень, звание</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
Доцент	Конотопский Владимир Юрьевич	к.э.н		

**Задание принял к исполнению студент:**

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
150620	Люй Цзиньчжэ		

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
150620	Люй Цзиньчжэ

<b>Институт</b>	Международного образования и языковой коммуникации	<b>Кафедра</b>	Общая физика
<b>Уровень образования</b>	бакалавр	<b>Направление/специальность</b>	Физика

<b>Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:</b>	
<p>1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения</p>	<p>Прибор: циклотрон, источник питания, компьютер и насос; Рабочая зона: лабораторная аудитория; Материал: пробирка, пипетка, стирол, толуол, хлорсульфоновая кислота и соляная кислота и т.д.</p>
<b>Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:</b>	
<p><b>1. Производственная безопасность</b> 1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой;</li> <li>– действие фактора на организм человека;</li> <li>– приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ);</li> <li>– предлагаемые средства защиты;</li> </ul>	<p>1. Техногенная безопасность: 1.1. Анализ выявленных вредных факторов и методы защиты: а) отклонение показателей микроклимата в помещении; б) превышение уровней шума; в) превышение уровней электромагнитных и ионизирующих излучений; г) недостаточная освещенность рабочей зоны. Анализ микроклимата 1.2. Анализ выявленных опасных факторов и методы защиты: электрический ток.</p>

<ul style="list-style-type: none"> <li>– (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства).</li> </ul> <p>1.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– механические опасности (источники, средства защиты);</li> <li>– термические опасности (источники, средства защиты);</li> <li>– электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты);</li> <li>– пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения).</li> </ul>	
<p><b>2. Экологическая безопасность:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– защита селитебной зоны</li> <li>– анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы);</li> <li>– анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы);</li> <li>– анализ воздействия объекта на литосферу (отходы);</li> <li>– разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды.</li> </ul>	<p><b>2. Региональная безопасность:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы);</li> <li>– анализ воздействия объекта на литосферу (отходы);</li> </ul> <p>методы решения.</p>
<p><b>3. Организационные мероприятия обеспечения безопасности</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– расположение и компоновка рабочего места;</li> <li>– окраска и размеры органов управления (маркировка опасных зон);</li> <li>– технологические перерывы, проветривание помещения и комнаты психологической разгрузки.</li> </ul>	<p>3. Организационные мероприятия обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– расположение и компоновка рабочего места;</li> <li>– инструментальная подготовка;</li> <li>– контроль оборудования;</li> <li>– организация рабочего места.</li> </ul>

<p><b>4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;</li> <li>– организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.</li> </ul>	<p>4. Особенности законодательного регулирования проектных решений.</p>
<p><b>5. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения;</li> <li>– выбор наиболее типичной ЧС;</li> <li>– разработка превентивных мер по предупреждению ЧС;</li> <li>– разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий.</li> </ul>	<p>5 Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– средства избежания опасности пожара и взрыва;</li> <li>– план эвакуации людей.</li> </ul>

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

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Пустовойтова М.И.	к.х.н		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150620	Люй Цзиньчжэ		

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

---

Институт – Международного образования и языковой коммуникации  
Специальность – 03.03.02 Физика  
Уровень образования – Бакалавриат  
Кафедра – Общей физики  
Период выполнения \_\_\_\_\_ (осенний / весенний семестр 2015/2016 учебного года)

Форма представления работы:

Бакалаврская работа

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН  
выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:	11.06.2016
--	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
15.05.2016	Обзор литературы	30
20.05.2016	Экспериментальная часть	30
04.06.2016	Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	15
04.06.2016	Раздел «Социальная ответственность»	15
04.06.2016	Приложение на иностранном языке	10

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Подпись	Дата
Ассистент КОФ ФТИ	Дуброва Наталья Александровна		

СОГЛАСОВАНО:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Общей физики	Лидер А.М.	К.ф.-м.н.		

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 85 с., 31 рис., 15 табл., 18 источника литературы.

Ключевые слова: протонная проводимость, обменная ёмкость, УФ спектры, сульфирование, влагопоглощение, радиационно-химическое модифицирование.

Объектом данного исследования являются свойства модифицированных полимерных протоннопроводящих мембран на основе поливинилиденфторида (ПВДФ).

Цель работы – Радиационно-химическое модифицирование мембраны поливинилиденфторида (ПВДФ) с целью придания мембране протон-проводящих свойств.

В процессе исследования проводились измерения степени прививки стирола к пленке ПВДФ и прививки по сульфированию, а также измерения влагопоглощения, обменной емкости, и протонной проводимости. Установлены зависимости степени прививки стирола к пленке ПВДФ, степени сульфирования, влагопоглощения, обменной ёмкости и протонной проводимости полученных мембран от поглощенной дозы  $\alpha$  частиц.

В результате исследования было обнаружено, что степень прививки стирола зависит от поглощенной дозы частиц и соответственно растет с увеличением времени облучения, кроме того оптимальной поглощенной дозой

при радиационно-химической прививки мономера стирола к полимерной матрице является 1,05 МГр. Был выявлен принцип прививки стирола и сульфирования, а также связи между протонной проводимостью и влагопоглощением сульфированных образцов.

Результаты выполненных исследований были представлены на XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 21-24 апреля 2016г.)

В первой главе описаны топливные элементы и применения мембранной техники в различных областях.

Во второй главе описаны методы получения и исследования полимерных протоннопроводящих мембран.

В третьей главе описан исследуемый материал, подготовка и проведение эксперимента, а также полученный результат.

В четвертой главе описан финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение данной работы.

В пятой главе описана социальная ответственность проведенного исследования.

В будущем планируется исследовать радиационно-химическое модифицирование мембран на пост-эффекте.

## Оглавление

Введение.....	1
1. Топливный элемент.....	4
1.1. Классификация топливных элементов.....	4
1.2. Применение мембранной техники.....	5
2. Полимерные протоннопроводящие мембраны.....	8
2.1 Методы получения.....	8
2.2 Методы исследования.....	11
2.2.1 Исследования влияния прививок разных видов на свойства мембран.....	11
2.2.2 Метод измерения протонной проводимости.....	17
2.2.3 Метод определения обменной ёмкости.....	21
2.2.4 Метод измерения влагопоглощения.....	26
2.2.5 Метод измерения проницаемости мембран по метанолу.....	26
2.2.6 Метод исследования микроструктур мембран.....	28
2.2.7 Метод снижения проницаемости по метанолу в мембранах и определения оптимальной доли водопоглощения для нафионовой мембраны.....	29
2.2.8 Исследование влияния кислорода на процесс прививки стирола на полимер ПВДФ.....	32
2.2.9 Прививки акриловой кислоты в пленки ПВДФ.....	34
2.2.10 Метод исследования уф-спектров.....	36
3. Радиационно-химическое модифицирование пленок ПВДФ.....	44

3.1 Расчет флюенса $\alpha$ частиц.....	44
3.2 Расчет поглощенной дозы.....	45
3.3 Радиационно-индуцированная прививка стирола в пленки ПВДФ.....	48
4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	58
4.1. Составление перечня работ.....	58
4.2. Определение трудоемкости работ.....	59
4.3. Построение графика работ.....	64
4.4. Бюджет научно-технического исследования (НТИ).....	66
4.4.1. Расчет материальных затрат НТИ.....	66
4.4.2. Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ.....	67
4.4.3. Основная и дополнительная заработная плата исполнителей темы.....	68
4.4.4 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления).....	70
4.4.5. Накладные расходы.....	71
4.4.6 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта.....	71
4.5. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, социальной и экономической эффективности исследования.....	72
5. Социальная ответственность.....	76
5.1 Техногенная безопасность.....	76
5.2 Региональная безопасность.....	78
5.3 Организационные мероприятия обеспечения безопасности.....	79

5.4 Особенности законодательного регулирования проектных решений.....	80
5.5 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	82
5.6 Вывод.....	83
Заключение.....	85
Список литературы.....	87

## **Введение**

Полимерные протонообменные мембраны являются основным компонентом средне- и низкотемпературных топливных элементов, которые обеспечивают высокую эффективность в преобразовании энергии химических связей в электрическую за счет разделения происходящих электрохимических реакций в анодной и катодной областях и низкого омического сопротивления. При этом такие мембраны должны обладать комплексом свойств: высокой протонной проводимостью, хорошей механической прочностью, химической стабильностью к окислителям, малой проницаемостью водорода и метанола. Поскольку протонная проводимость в таких материалах сильно зависит от количества воды, которая обеспечивает образование непрерывной сетки водородных связей и гидрофильных каналов для транспорта протонов, необходимым условием также является достаточное водоудержание, особенно при повышенных температурах.

В большей степени указанным требованиям в настоящее время, вероятно, отвечают перфторированные мембраны типа Нафион, российский аналог – мембраны МФ-4СК. Материал представляет собой сополимер тетрафторэтилена и сульфосодержащего перфторированного винилового эфира. Основными преимуществами таких мембран являются химическая и термическая стабильность, обусловленные перфторированной структурой, высокая протонная проводимость, достигаемая при высоком влагосодержании, и прочностные характеристики. Однако эти мембраны не лишены недостатков.

Они недостаточно удерживают воду при повышенной температуре, что приводит к значительному ухудшению проводимости, они довольно дорого из-за сложности их синтеза. Поэтому стремления создать новые типы мембран на основе различных фторированных полимеров, обладающих рядом положительных характеристик, представляются весьма актуальными.

Одним из развиваемых подходов в этом направлении является создание новых мембран, в частности, введением протонгенерирующих добавок в матрицу фторированных полимеров (поливинилиденфторид (ПВДФ), тефлон и др.) путем иницируемой прививки мономеров, в основном стирола, с последующим сульфированием привитого материала. Широкое распространение получили методы иницируемой прививки с использованием пучки ускоренных электронов. С учетом вышесказанного была сформулирована следующая цель работы.

**Цель работы.** Радиационно-химическое модифицирование мембраны поливинилиденфторида (ПВДФ) с целью придания мембране протон-проводящих свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Изучение способов получения протон-проводящих мембран
- Исследование влияния параметров облучения на степень радиационно-химической прививки мономера стирола к матрице ПВДФ;

- Изучение влияния особенностей процесса сульфирования на проводящие свойства мембран, их ионообменную емкость и влагосодержание.

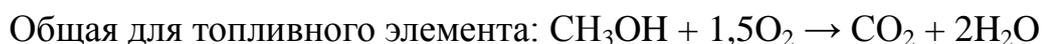
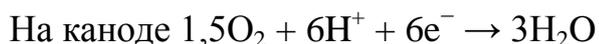
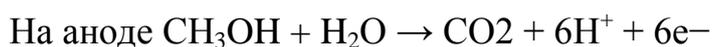
## 1. Топливный элемент

### 1.1 Классификация топливных элементов

#### 1) Метанольный топливный элемент

Работа топливных элементов этого типа заключается в реакции окисления метанола на катализаторе в диоксид углерода. Протоны ( $H^+$ ) проходят через протонообменную мембрану к катоду, где они входят в реакцию с кислородом и образуют воду. Электроны проходят через внешнюю цепь от анода к катоду.

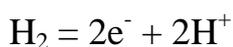
Реакции:



#### 2) Водородный топливный элемент

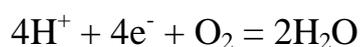
Водородный топливный элемент относится к электрохимическим устройствам, которые преобразуют энергию химических связей водорода и кислорода в электрическую.

Химические реакции в ТЭ происходят на пористых электродах, активированных катализатором по следующей формуле. Водород входит в анод топливного элемента, в котором происходит реакция:



Электроны протекают через внешнюю цепь и создают электрический ток. Протоны, в свою очередь, проходят через протонообменную мембрану на

катодную область, где с ними реагируется кислород и электроны из внешней электрической цепи с образованием воды [1]



## **1.2 Применение мембранной техники.**

В настоящее время выделяют следующие области применения мембранной техники.

1) Применение мембранной техники в области мембранной дистилляции

Сочетающий метод мембран и метод дистилляции мембранной дистилляцией является развивающаяся в последние несколько лет новая техника мембранной сепарации. В процессе мембранной дистилляции работают конденсация паровой массы, но также и процесс мембранной сепарации, при котором происходит проникание разделяемых веществ через мембрану. Этот метод дает возможность устранить недостатки метода обычной дистилляции неустойчив к коррозии и легко возникать накипь метода обычной дистилляции.

Все используемые для мембранной дистилляции высокомолекулы представляют собой гидрофобные, например, полистирол, поликарбонат, фторсодержащие высокомолекулы, из которых считают политетрафторэтилен наилучшей.

2) Применение мембранной техники для утилизации и обработки воды

С одной стороны, селективная электродиализная техника однородных мембран нитрат-ионов или фторид-ионов представляет собой единственный

метод ударения растворенных в воде нитрат-ионов и фторид-ионов для получения соответствующей стандартам воды, с другой стороны, в последнее время воды, которые требуются в области фармацевтической индустрии, электрической индустрии, микроэлектронной индустрии, автомобильной индустрии, индустрии атомной энергии и т.д, главным образом, получается либо второй дистилляцией, либо обратным осмосом обменной комбинации ионов. Применяя первый метод, требуют много энергии. Последний вносит большую угрозу окружающей среде из-за требования регенерации кислоты и щелочи для смолы. Развивающейся в настоящее время электрической деионизированной техникой, к сердцевине которой относится использование однородных ионообменных мембран с гомогенной структурой и низким сопротивлением, является наилучший метод производства ультрачистой воды.

3) Применение мембран в качестве сенсора газа методом электролиза с постоянным потенциалом.

В большинстве случаев, CO является важным фактором, приводящим к отравлению сотрудников, в результате чего весьма существенное значение нашло измерение газа CO. Существуют много методов для обнаружения газа CO, из которых особое внимание обращено на измерение CO с помощью сенсора газа методом электролиза с постоянным потенциалом. Но тем не менее такой сенсор газа главным образом принимает жидкий электролит, испарение или загрязнение которого приведет к ослаблению сигнала сенсора газа, которое в свою очередь вызывает уменьшение срока службы сенсора газа. Кроме того,

долгосрочный прямой контакт катализатора и электролита может привести к смещению действующей области реакции также снижению активности катализатора. С учетом этого на исследование твердого электролита уделено внимание, например, широкое применение получили Nafion электролитные мембраны. Однако мембрана вида Nafion плохо содержит воды, в результате которого нарушается ее проводимость, ограничивая операцию сенсора влажностью среды в практической работе. В значительной мере устранить эти недостатки можно использованием мембран ПВДФ привитого стиролом и акриловой кислотой с последующим сульфированием. Как указано выше, в акриловой кислоте присутствуют винилы и обладающие сильной способностью водопоглощения и водосодержания карбоксилы, её и стирол можно одновременно прививать в пленку ПВДФ для повышения водосодержания полученных мембран [2].

## **2. Полимерные протонопроводящие мембраны**

### **2.1 Методы получения**

Одним из наиболее распространенных методов получения протонообменных мембран является метод введения неорганических добавок, к которым как правило относятся оксидные и солевые системы, прочно удерживающие адсорбированную воду (оксиды кремния, титана, циркония, алюминия, цеолиты и т.д.) и неорганические твёрдые протонпроводящие электролиты [3].

Обеспечивая высокую проводимость и хорошую стабильность по температуре, полиароматический эфирный кетон является перспективным материалом протонообменных мембран. Полиароматический эфирный кетон получен путем внедрения заместителя для защиты главной цепочки полиароматического эфира с последующим непосредственным сульфированием хлорсульфоновой кислоты на профильном радикале высокомолекулярного полиароматического эфирного кетона [4].

Распространенным методом для получения мембран является метод проведения прививочной полимеризации, который может осуществляться двумя способами: «прямым» и на «пост-эффекте».

«Прямой» метод («под лучом») заключается в совместном облучении полимера и мономера или набухшего в мономере полимера. Этот метод отличается высоким радиационно-химическим выходом. Прививка протекает по рисунку 1:

Наряду с привитым и блок-сополимером образуется гомополимер (рисунок 2):

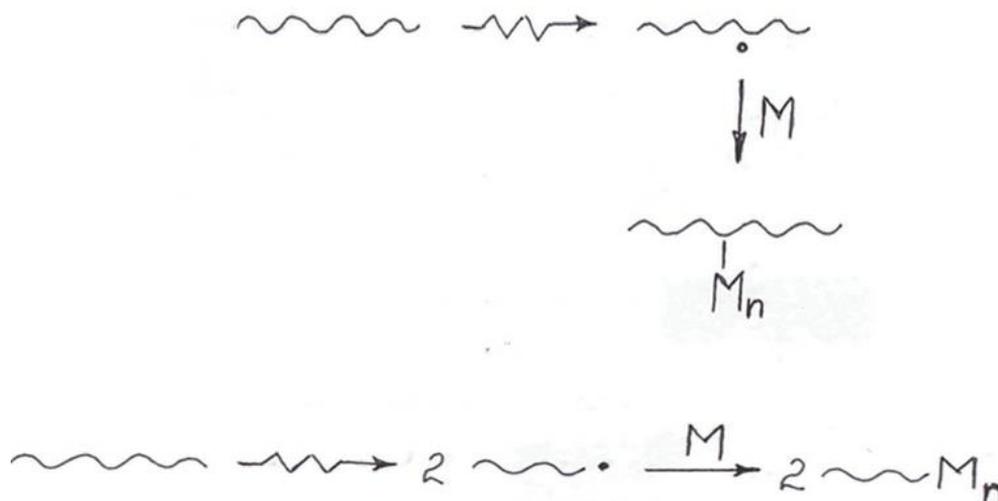


Рисунок 1 – Процесс прививки прямым методом

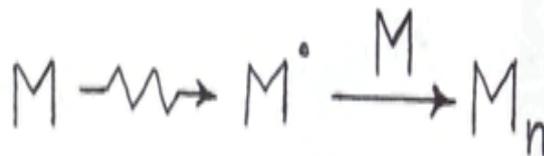


Рисунок 2 – Образование гомополимера

Распределение привитого полимера при «прямой» прививке по толщине зависит от мощности дозы облучения, радиационно-химического выхода радикалов, инициирующих полимеризаций, коэффициента диффузии мономера в полимерную матрицу и толщины последней.

Прививка на «пост-эффекте» заключается в облучении полимера в отсутствие мономера с последующим контактом полимера. Облучение проводят в вакууме, инертной атмосфере или на воздухе. Далее образуются

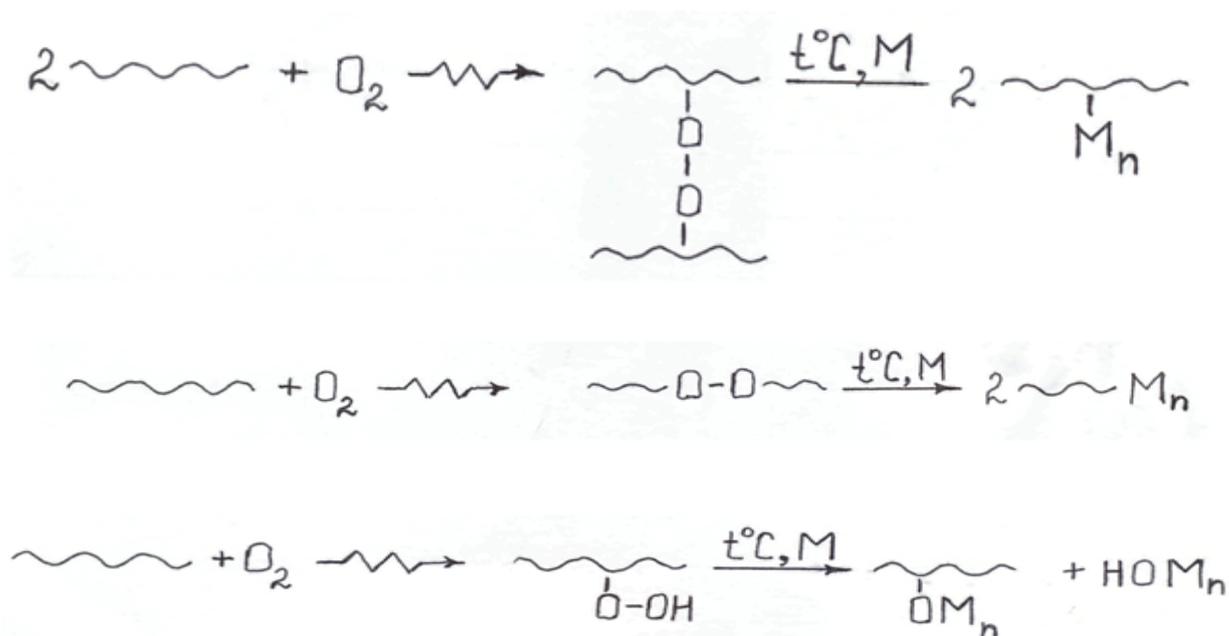


Рисунок 3 – Схемы прививки на «пост-эффекте»

перокси-радикалы, ди- и гидропероксиды.

При радикальной полимеризации, например, в твердом состоянии или эмульсиях, наблюдается продолжение реакции с относительно высокой скоростью после выключения источника излучения. Пост эффект полимеризации использован для получения полимеров с очень высокой молекулярной массой, а также привитых и блок-сополимеров. [5].

Одной из получающих широкое распространение привитых мембран является поливинилиденфторид-ПВДФ-ПС- $SO_3H$ , в котором привитым мономером является полистирол. Такие мембраны получают путем проведения термической полимеризации стирола и последующее

сульфирование для модифицирования привитых полистирола, при этом инициатором является перекисные соединения. Формируется полистирол в матрице мембраны при выдерживании плёнки ПВДФ в толуольном растворе стирола с 90°C. Из литературных данных, с ростом концентрации полистирола наблюдаются снижение степени сульфирования, выше 200°C – деструкция сульфогрупп, а также разложение фторполимерной матрицы выше 400°C. Таким образом, можно сказать, что по основным физико-механическим свойствам мембраны ПВДФ похожи на мембраны МФ-4СК [3].

## **2.2 Методы исследования**

При наблюдении влияния различных факторов на природу полученных мембран, необходимо использовать некоторые методы для получения точных данных. Рассмотрим несколько методов.

### **2.2.1 Исследования влияния прививок разных видов на свойства мембран.**

Виды прививок оказывают существенные влияния на свойства полученных мембран, в силу этого необходимо исследовать свойства мембран в зависимости от различных прививок. В настоящее время обычно принимаются три вида прививки: углеродная фаза, ПВС, ПАК. В качестве примера приведены мембраны МФ-4СК.

#### **Влияние прививки углеродной фазы на свойства мембран МФ-4СК.**

Введение углеродной фазы в мембрану МФ-4СК вызывает снижение протонной проводимости, и одновременно с увеличением степени прививки

УГФ ещё наблюдается уменьшение обменной ёмкости, которое вызвано радиолизом сульфогрупп при облучении и перекрытии транспортных каналов. Внедрение УГФ в матрицу мембраны также вызывает снижение коэффициентов проницаемости метанола и водорода, которое объясняется тем, что после внедрения в матрицу мембраны УГФ неоднородно распределяется по толщине мембран. Доказано, что исходная природа оказывает существенное влияние на распределение УГФ в мембранах, например, УГФ равномерно распределяется в мембранах МФН, а в мембранах МФК – только в поверхностных слоях. С целью формирования УГФ только в приповерхностных слоях использован подход  $\gamma$ -инициируемой прививки мономера в поверхностном слое, в этом случае толщина модифицированного слоя зависит от исходного условия образцов [6].

Следует отметить, что протонная проводимость не только зависит от прививки углеродной фазы, но и от интервала влажности и проницаемости воды. При снижении влажности протонная проводимость уменьшается, особенно в интервале 0%-50% относительной влажности, при котором по кривой наблюдается резкое падение протонной проводимости с уменьшением влажности, которое связано с перекрытием транспортных каналов. Кроме этого снижение концентрации подвижных возникающих из протонгенирующих групп протонов также способно ухудшить протонную проводимость мембран.

При исследовании УГФ необходимо учитывать факторы, которые влияют на её степень прививки. В эксперименте рассматривалось влияние

растворителя и характеристики полимерной матрицы на степень прививки УГФ. Для разных модифицируемых мембран получились различные кинетики прививки, при котором оптимальные результаты прививки были получены для мембран поставленных в растворе этиленгликоли, например, в случае МФН была достигнута наибольшая скорость прививки, а для МФА наименьшая скорость [3].

#### **Влияние прививки поливинилового спирта (ПВС) на свойства мембран МФ-4СК.**

Введение ПВС в матрицу мембраны приводит к низкой проницаемости по водороду и метанолу и высокому влагосодержанию при повышенных температурах, одновременно приводит к снижению протонной проводимости и затрудняет перемещение молекулы и воды и метанола.

#### **Влияние прививки полиакриловой кислоты (ПАК) на свойства мембран МФ-4СК.**

Введение ПАК в мембраны приводит к увеличению влагосодержания и иногда к снижению протонной проводимости.

Подробные свойства ПАК рассматриваются при прививочной полимеризации акриловой кислоты на пленке полиэтилена из жидкой фазы на «пост-эффекте» и регулировании распределения привитой полиакриловой кислоты по толщине полимера-матрицы. При прививке ПАК на полиолефины, как правило, присутствует диффузия ПАК, вследствие этого смыкание фронтов прививки и образование сплошной фазы привитой ПАК происходит в условиях

существенно высоких степеней прививки (рисунок. 4), при которых пленка обладает низкими физико-механическими свойствами.

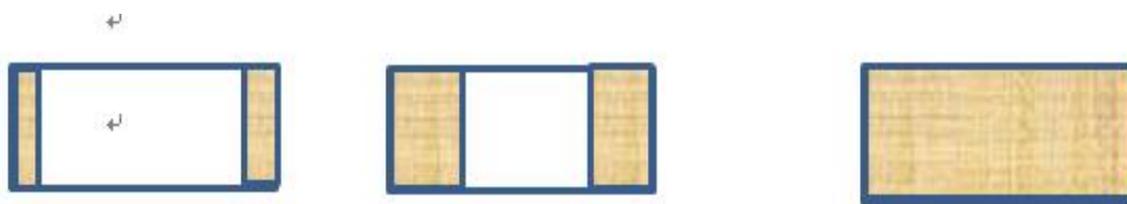


Рисунок 4 – Разные степени прививки ПАК на пленке полиэтилена

Снижение степени прививки ПАК, при котором возникает ее сплошная фаза по всей толщине пленки ПЭ осуществляется путем перевода или смещения процесса прививки из диффузионной в кинетическую область (рисунок. 5).

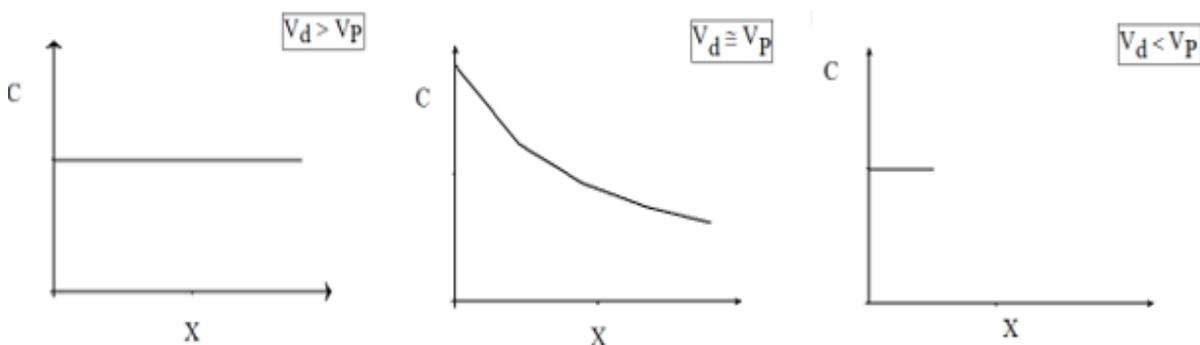


Рисунок 5 – Распределение привитой ПАК по толщине матрицы при различных скоростях полимеризации акриловой кислоты.

Где  $V_d$  – скорость диффузии, а  $V_p$  – скорость полимеризации,  $C$  – концентрация привитой ПАК,  $X$  – толщина полимера-матрицы.

Это достигается введением в полимеризационный раствор ингибиторов. В результате взаимодействия с радикалом растущей цепи, которое в свою очередь ведет к образованию малоактивного фенокси-радикала, эффективными ингибиторами полимеризации акриловой кислоты являются одно- и многоатомные фенолы (рисунок. 6):

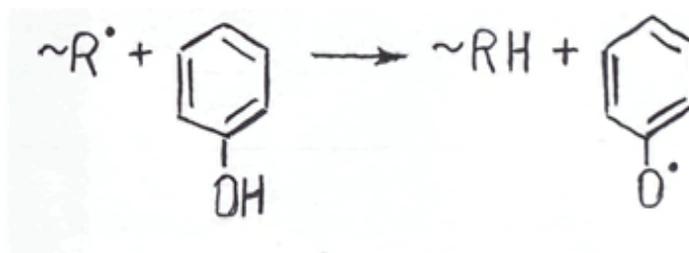


Рисунок 6 – Процесс образования малоактивного фенокси-радикала при взаимодействии одно- и многоатомных фенолов с радикалом растущей цепи.

В исследовании установлено, что введение в прививочный раствор фенола, гидрохинона (рисунок. 7) ведет к снижению как предельной степени, так и начальной скорости прививки (рисунок. 8):

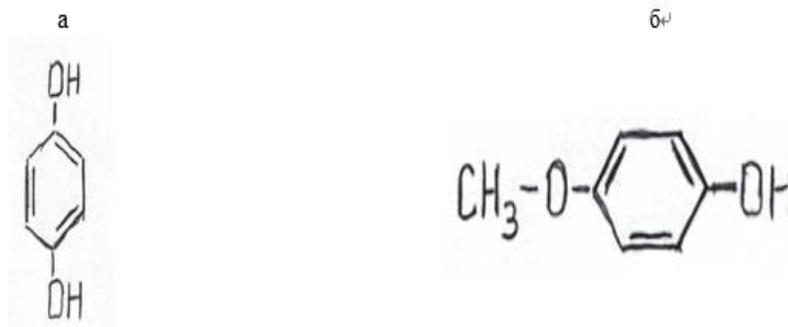


Рисунок 7 – Прививочный раствор фенола, гидрохинона, где а – пирокатехина; б – п-метоксифенола.

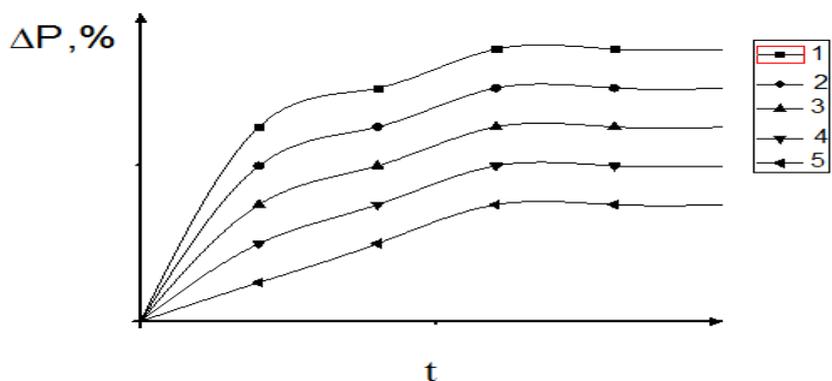


Рисунок 8 – Зависимость скорости и степени прививки от видов веществ введённых в прививочный раствор фенола. (1 – без ингибитора; 2 – фенол; 3 – п-метоксифенол; 4 – пирокатехин; 5 – гидрохинон.)

Другие ингибиторы фенольного типа (рисунок. 9):



Рисунок 9 – Ингибиторы фенольного типа. (а – 4-трет-бутилпирокатехин; б – резорцин)

Эффективности фенолов для ингибции прививочной полимеризации, которые можно определить путем сравнения максимальной степени прививки,

представлены следующем отношении: фенол <пирокатехин <гидрохинон. В этом отношении снижается степень прививки ПАК в матрицу мембраны, при которой реализуется сплошная электропроводящая фаза, которая набухает в воде ПАК (рисунок. 10).

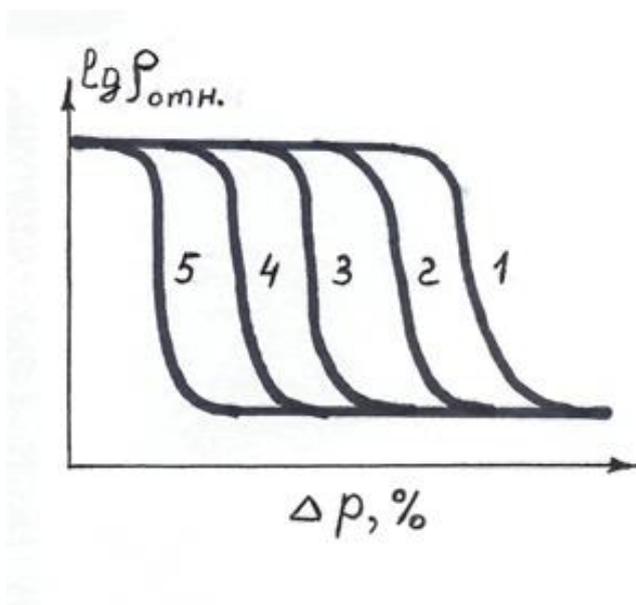


Рисунок 10 – Зависимость величины предельной степени прививки от видов ингибиторов прививочной полимеризации. (1 – без ингибитора; 2 – фенол; 3 – п-метоксифенол; 4 – пирокатехин; 5 – гидрохинон).

Итак, хотя ухудшается протонная проводимость при прививке ПАК в мембрану, полученные результаты дают возможность использовать метод модифицирования мембран в качестве перспективного подхода для получения новых ПОМ в метанольных топливных элементах [6].

### 2.2.2 Метод измерения протонной проводимости.

Метод импедансной спектроскопии был разработан, в первую очередь,

для исследований электрохимических систем. Однако позднее выяснилось, что он может оказаться чрезвычайно полезным при изучении твердых тел. С помощью импеданс-спектроскопии может быть получена информация о транспорте носителей заряда в образце с учетом его микроструктур. С точки зрения эксперимента метод заключается в измерении в переменном электрическом поле частотных зависимостей действительной  $Z'$  и мнимой  $Z''$  компонент комплексного импеданса  $Z = Z' - j Z''$ , где  $j$  – мнимая единица. Вообще говоря, данные импеданс-спектроскопии можно представить также в терминах комплексной проводимости  $Y = 1/Z$ . При анализе экспериментальных результатов принято использовать приближение эквивалентных схем, то есть аппроксимировать полученные частотные зависимости  $Z'$  и  $Z''$  известными компонентами импеданса модельной электрической цепи. В рамках такого подхода физические процессы в образце могут быть качественно и количественно описаны соответствующими элементами эквивалентной схемы.

Удобно рассматривать не только непосредственно измеренные зависимости  $Z'(f)$  и  $Z''(f)$ , где  $f$  – частота переменного электрического поля, но и параметрически заданную через  $f$  зависимость  $Z''(Z')$ . График, представленный в координатах  $Z''(Z')$ , называемый годографом, или спектром импеданса, служит наглядным представлением экспериментальных данных [7].

Изучение отклика системы на возмущающий синусоидальный сигнал малой амплитуды позволяет детально исследовать процессы переноса заряда в материале, которые связаны как с миграцией ионов, так и с поляризационными

эффектами. Современные методы моделирования процессов, проходящих в разупорядоченных системах, на основании данных импедансной спектроскопии позволяют существенно расширить представления о механизме диффузии в них ионов. На примере  $0,93\text{PbF}_2 \cdot 0,07\text{LaF}_3$  на рисунке 11 показаны типичные импедансные спектры, построенные в комплексной плоскости ( $Z'' = f(Z')$ ) и характерные для большинства твердых растворов, синтезированных в лаборатории оптических материалов ИХ ДВО РАН.

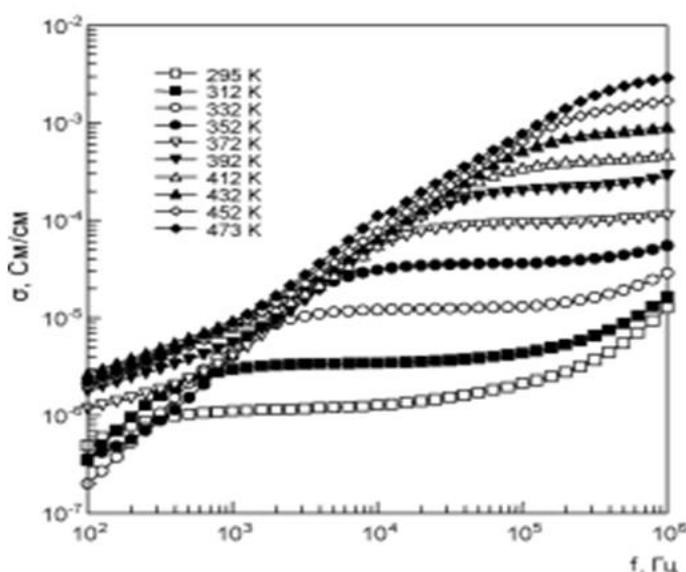


Рисунок.11 График частотной зависимости удельной электрической проводимости образца  $0,93\text{PbF}_2 \cdot 0,07\text{LaF}_3$  от температуры

В диапазоне температур от комнатной до  $\sim 373$  К на спектре могут быть выделены две характерные области в высокочастотной части спектра располагается полуокружность с центром, смещенным ниже оси реальной части импеданса, и в низкочастотной области спектра наблюдается дуга,

характеризующая блокирующее действие электродов. При повышенных температурах диаметр полуокружности уменьшается, а сама она переводится к более высокочастотной области, и при температурах более 373 К остается только дуга, которая описывает поведение двойного электрического слоя на границе раздела электрод/твердый раствор. Влияние этого фактора при температуре 473 К распространяется практически на весь исследуемый диапазон частот (рисунок. 11). Это показывает, что электродные эффекты становятся доминирующим тормозящим фактором при высоких температурах на фоне высокой ионной проводимости образца. Причем при температуре 473 К плато по проводимости (область оценки ионопроводящих свойств материала) достигается только при крайних высоких частотах используемого частотного диапазона) (рисунок.12) .

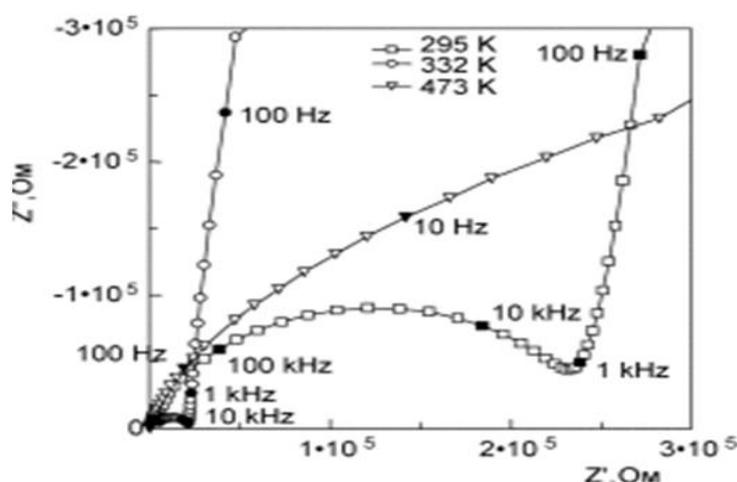


Рисунок.12 Импедансные спектры для образца  $0,93\text{PbF}_2 \cdot 0,07\text{LaF}_3$  при различных температурах

### **2.2.3 Метод определения обменной ёмкости.**

#### **Метод измерения полной обменной ёмкости**

Обменная ёмкость в свою очередь разделяется на два вида: полную и равновесную.

Методом полной обменной ёмкости является измерение общего количества противоионов, которые участвуют в ионном обмене при реакции нейтрализации. Полная обменная ёмкость является содержанием сильно,- и слабоосновных групп в анионитовых мембранах и сильно,- и слабокислотных групп в катионитовых мембранах.

Этапы измерения полной ОЕ:

1) С поверхности образца за 10–45 сек с помощью фильтровальной бумаги удаляются избыточная влага; От образца отделяется часть мембран массой около 2 г, помещается в сухую колбу с притертой пробкой вместимостью 100 мл и взвешивается с точностью до 0.0002 г. Потом в колбу пипеткой сливают 100 мл 0.1 н раствора соляной кислоты (в случае сильно- и слабоосновных анионитовых мембран) или 0.1 н раствора гидрата окиси натрия (в случае сильно- и слабокислотных катионитовых мембран);

2) Колбу герметично закрывают и помещают на магнитную мешалку, которую включают на первую скорость. Содержимое колбы в случае сильноосновных анионитовых и сильнокислотных катионитовых мембран перемешивают 1 ч. В случае слабоосновных анионитовых и слабокислотных катионитовых мембран – 15 ч.

3) Раствор над мембраной вносят в сухую колбу с притертой пробкой, отбирают пипеткой по 25 мл раствора и переносят в две колбы вместимостью 250 мл. В каждую колбу добавляют по три капли смешанную индикатора и оттитровывают 0.1 н раствором гидрата окиси натрия до перехода окраски от синей к зелёной (для сильно- и слабоосновных анионитовых мембран) или 0.1 н раствором соляной кислоты до перехода окраски от зелёной к синей (для сильно- и слабокислотных катионитовых мембран) [8].

Обработка результатов полной ОЕ.

Полную обменную ёмкость сильно,- и слабоосновных анионитовых мембран ( $E_n$ ) в мг·экв/г определяют по формуле:

$$E_n = \frac{100 - 4V}{10G}, \quad (1)$$

где 100 – объём точно 0.1 н раствора соляной кислоты, мл;

$V$  – объём точно 0.1 н раствора гидрата окиси натрия, израсходованный на титрование, мл;

$G$  – масса образца мембраны, г.

Полную обменную ёмкость сильно,- и слабокислотных катионитовых мембран ( $E_n$ ) в мг·экв/г вычисляют по формуле:

$$E_n = \frac{100 - 4V_1}{10G_1}, \quad (2)$$

где 100 – объём точно 0.1 н раствора гидрата окиси натрия, мл;

$V_1$  – объём точно 0.1 н раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, мл;

$G_1$  – масса образца мембраны, г.

## Метод измерения равновесной обменной ёмкости

Принцип метода равновесной обменной ёмкости основан на расчете числа противоионов, участвующих в реакции обмена ионов с определенным реагентом.

Равновесная обменная ёмкость определяется количеством сильноосновных групп в анионитовых мембранах и сильнокислотных групп в катионитовых мембранах.

В отличие от метода измерения полной ОЕ при измерении равновесной ОЕ необходимо заменить растворы, потребляемые в первом этапе на раствор хлористого натрия (для сильноосновных анионитовых мембран или 0.1 н раствор хлористого кальция (для сильнокислотных катионитовых мембран), а также заменить растворы потребляемые в третьем этапе на раствор соляной кислоты (для сильноосновных анионитовых мембран) или 0.1 н раствор гидрата окиси натрия (для сильнокислотных катионитовых мембран)[8].

Обработка результатов равновесной ОЕ.

Равновесную обменную ёмкость сильноосновных анионитовых мембран ( $E_p$ ) в мг·экв/г вычисляют по формуле:

$$E_p = \frac{4V_2}{10G_2}, \quad (3)$$

где  $V_2$  – объём точно 0.1 н раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, мл;

$G_2$  – масса образца, г.

Равновесную обменную ёмкость сильнокислотных катионитовых

мембран ( $E_p$ ) в мг·экв/г вычисляют по формуле:

$$E_p = \frac{4V_3}{10G_3}, \quad (4)$$

где  $V_3$  – объём точно 0.1 н раствора гидрата окиси натрия, израсходованный на титрование, мл;

$G_3$  – масса образца, г;

### **Метод определения ионной обменной ёмкости.**

1) Определение статической обменной ёмкости. Полная статическая обменная ёмкость ( $\Pi_m$ ) в миллимолях на грамм (мг·экв/г) определяется выражением:

$$\Pi_m = \frac{(V \cdot K_1 - K \cdot V_1 \cdot K_2) \cdot 100 \cdot c \cdot (100 - W)}{m}, \quad (5)$$

где  $V$  – объём рабочего раствора, см<sup>3</sup>;

$K$  – коэффициент, равный отношению объёма рабочего раствора к объёму раствора взятому на титрование;

$V_1$  – объём раствора, израсходованный на титрование пробы раствора после взаимодействия с ионитом, см<sup>3</sup>;

$m$  – масса ионита, г.

$W$  – массовый процент влаги, %;

$c$  – данная концентрация рабочего раствора и раствора для титрования, моль/дм<sup>3</sup>(н);

$K_1$ , и  $K_2$  – коэффициент поправки рабочего раствора и раствора для титрования [9].

2) Расчет динамической обменной ёмкости.

Полная динамическая обменная ёмкость ( $D_{\Pi}$ ) в молях на кубический метр ( $\text{г}^*\text{экв}/\text{м}^3$ ) определяется следующим выражением:

$$D_{\Pi} = \frac{(V_{\Phi} \cdot c - \sum V_{\Pi} \cdot c_{\Pi}) \cdot 1000}{V_{\text{и}}}, \quad (6)$$

где  $V_{\Phi}$  – общий объём фильтрата, пропущенный через ионит до уравнивания концентраций фильтрата и рабочего раствора,  $\text{см}^3$ ;

$c$  – концентрация рабочего раствора,  $\text{моль}/\text{дм}^3(\text{н})$ ;

$V_{\Pi}$  – объём порции фильтрата после появления ионов рабочего раствора(проскока),  $\text{см}^3$ ;  $c_{\Pi}$ -концентрация раствора в порции фильтрата после появления ионов рабочего раствора(проскока),  $\text{моль}/\text{дм}^3(\text{н})$ ;

$V_{\text{и}}$  – объём ионита,  $\text{см}^3$  [10].

### **Прочный метод определения ОЕ.**

Для расчета обменной ёмкости сульфированных мембран образец мембран, предварительно выдержанный в воде в течение 1 ч при  $80^{\circ}\text{C}$ , помещается в 1 М раствор  $\text{NaCl}$ . После выдерживания в течение 30 мин образец с раствором титровали  $\sim 0.05$  М  $\text{NaOH}$  в условиях рН-метрического контроля.

ОЕ мембран рассчитывалась по следующей формуле:

$$\text{ОЕ} = \frac{0.001 \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}}}{m_{\text{м}}}, \quad (7)$$

где  $V_{\text{NaOH}}$  и  $c_{\text{NaOH}}$  – объём и концентрация раствора щелочи, мл и моль/л соответственно;

$m_{\text{м}}$  – масса сухой мембран [11].

#### 2.2.4 Метод измерения влагопоглощения

Модифицированные мембраны помещали в дистиллированную воду на 1 сутки, затем взвешивали. Взвешивание влажных мембран осуществляли следующим образом. Капли воды с поверхности мембраны удаляли с помощью влажной фильтровальной бумаги. Затем мембрану помещали в закрытую пластиковую емкость с известной массой и взвешивали. Потом мембраны сушили при 25°C в течение 1 сут в эксикаторе, заполненном гидроксидом натрия, и снова взвешивали. Поглощение воды связано с разницей между массами сухой и влажной мембраны. Такая процедура сушки не приводит к структурным изменениям нафтона и дает результаты, согласующиеся с литературными данными. Влагопоглощение  $\chi$  рассчитывали по формуле:

$$\chi = \frac{w_{wet} - w_{dry}}{w_{dry}}, \quad (8)$$

где  $\chi$  – водопоглощение мембраны;

$w_{wet}$  и  $w_{dry}$  – массы влажной и сухой мембран, модифицированных ТПА, соответственно.

#### 2.2.5 Метод измерения проницаемости мембран по метанолу

Для измерения проницаемости мембран по метанолу использован первапорационный метод, наиболее близко соответствующий реальным условиям работы метанолового топливного элемента и заключающийся в прямом измерении потока метанола через мембрану из водного раствора в газовую фазу. Для этого была сконструирована и изготовлена двухкамерная ячейка из органического стекла, камеры которой были герметично разделены

исследуемой мембраной с прокладкой из витона. Герметичность проверялась путем измерения проницаемости по метанолу непроницаемой полиэтиленовой пленки, в которой метанола в газовой фазе обнаружено не было. Ячейку помещали вертикально в термостат при температуре 50°C. Через ее жидкостную камеру из сосуда емкостью 1 л прокачивали 1 М раствор метанола в воде. Одновременно с этим, через газовую камеру ячейки продували очищенный воздух с заданной скоростью. Метанол, перетекающий из жидкостной в газовую часть ячейки, испарялся в токе воздуха и его концентрацию определяли с помощью газового хроматографа «ЛХМ-80, оборудованного пламенно-ионизационным детектором и колонкой порапак N». В процессе измерения скорости воздуха варьировали в пределах 0.1–6 л/мин, в зависимости от проницаемости мембран по метанолу использовалась область горизонтальной зависимости потока метанола через мембрану от потока воздуха. Проницаемость мембраны по метанолу определяли по формуле:

$$P = \frac{c_{gas}}{c_{liq}} \frac{Vl}{S}, \quad (9)$$

где  $P$  – проницаемость по метанолу,  $\text{см}^3/\text{с}$ ;

$V$  – скорость потока воздуха,  $\text{см}^3/\text{с}$ ;

$l$  – толщина мембраны,  $\text{см}$ ;

$S$  – площадь мембраны,  $\text{см}^2$ ;

$c_{liq}$ ,  $c_{gas}$  – концентрация метанола в жидкой и газовой фазах,

соответственно, М. Площадь мембраны составляла  $3.05 \text{ см}^2$  [12].

### 2.2.6 Метод исследования микроструктур мембран.

Распространённым методом для изучения микроструктур Нафiona и подобных полимерных протонпроводящих электролитных мембран (ППЭМ) является метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов в значительно широком диапазоне соотношений полимер-растворитель. При исследовании этим методом отмечено, что изменение растворителя при отмывке мембран или ориентации образующихся каналов может приводить к изменению транспортных свойств каналов нафiona.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов сделано сравнение тонкой структуры Нафiona и МФ-4СК. Для выявления различий внутренних структур этих материалов образцы мембран были исследованы в трёх состояниях: 1) в исходном состоянии. 2) после высушивания при температуре 100°C, 3) после насыщения высушенных образцов D<sub>2</sub>O. Обработка данных по интенсивности рассеяния в зависимости от переданного импульса ( $q$ ) показала, что в интервале импульсов больше 0.2 нм<sup>-1</sup> интенсивности рассеяния в нафione близки к МФ-4СК. Тем не менее, в случае невысоких импульсах наблюдается существенное увеличение рассеяния в образце МФ-4СК, а в нафione такое изменение невелико. Эти результаты показывают, что в нафione присутствуют большинство поров небольших размеров, а в МФ-4СК более крупных пор. Но это не значит, что все большие поры представляют собой дающие вклады в протонную проводимость каналы, поэтому мембран МФ-4СК характеризуются более низкой проводимостью [13].

## 2.2.7 Метод снижения проницаемости по метанолу в мембранах и определения оптимальной доли водопоглощения для нафиеоновой мембраны.

Протонная проводимость (рисунок. 13), так и проводимость по метанолу (рисунок. 14) значительно снижаются при увеличении концентрации тетрапропиламмония ТПА. В то же время относительная селективность мембраны, определяемая как отношение протонной проводимости к проницаемости по метанолу, возрастает с ростом количества внедренного ТПА (рисунок. 15). При содержании ТПА около 6 масса.% селективность

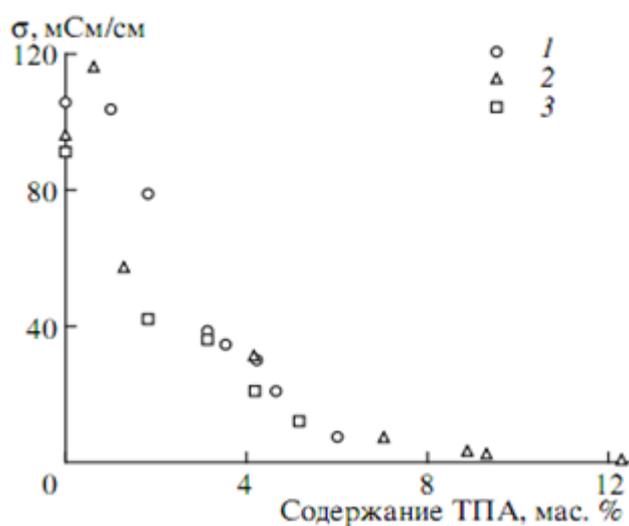


Рисунок 13 – Зависимость протонной проводимости модифицированных нафиеоновых мембран от содержания ТПА: 1 – нафиеон-117, 2 – нафиеон-115, 3 – нафиеон-112.

модифицированной мембраны оказывается в 4 раза выше, чем у исходного нафиеона, причем прирост селективности сопровождается одновременным

падением протонной проводимости мембраны более чем на порядок. Кластерное распределение ТПА в мембране оказывает значительное влияние для модификации её транспортных свойств.

Гидрофобные молекулы ТПА вытесняют воду из пор мембраны,

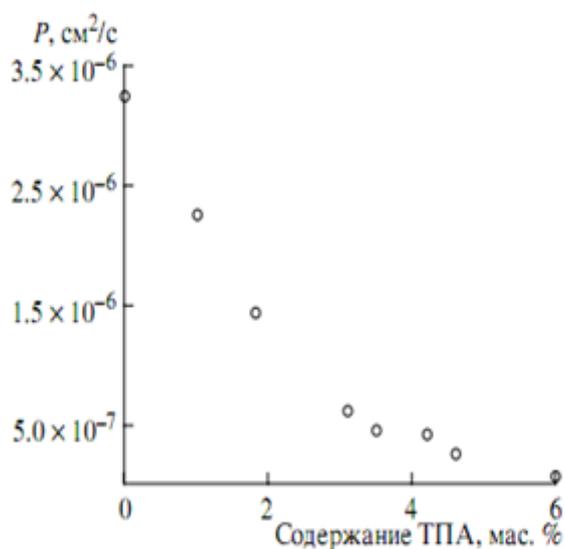


Рисунок 14 – Зависимость проницаемость по метанолу модифицированной мембраны нафион-115 от содержания ТПА.

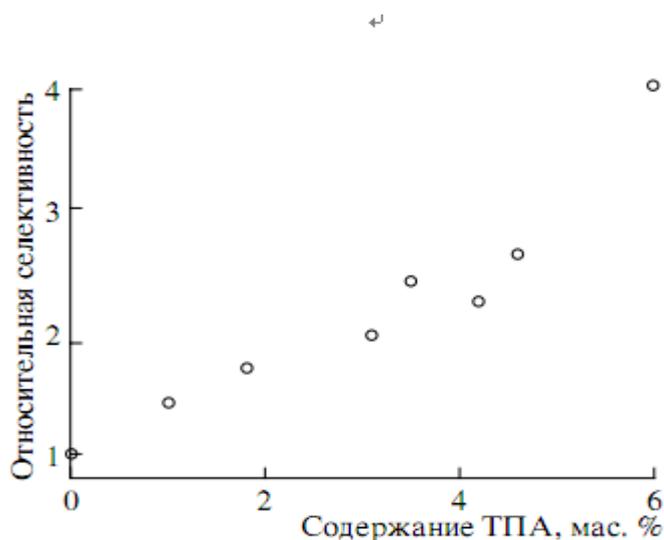


Рисунок 15 – Зависимость селективности композитной мембраны нафион-115 от содержания ТПА относительно немодифицированной мембран.

вследствие чего в мембране снижается концентрация переносчиков заряда – титруемых гидратированных протонов. Однако зависимость транспортных свойств модифицированных мембран от содержания воды и, следовательно, концентрации титруемых протонов носит ярко выраженный нелинейный характер (рисунок. 16) Было показано, что при содержании воды до 10 масса. % нафионовая мембрана содержит изолированные гидрофильные кластеры в гидрофобной перфторированной матрице, не связанные постоянными каналами. Транспорт протонов и метанола осуществляется путем возникновения и разрушения временных каналов, возникающих между изолированными кластерами вследствие теплового движения полимерных цепей. С увеличением содержания воды амплитуда колебаний сегментов полимера и, следовательно, скорость возникновения и разрушения временных каналов растет, что приводит к увеличению переноса веществ. При содержании воды около 10 мас. % возникает точка перколяции, и между кластерами образуются системы постоянных каналов. При этом, с дальнейшим увеличением водопоглощения протонная проводимость и проницаемость по метанолу начинают резко расти. При максимальном содержании воды (водопоглощение около 20-25 масса. %) мембрана набухает, и механизм переноса веществ через нее уже становятся близким к переносу в водных растворах электролитов, хотя влияние теплового движения цепей полимера на транспортные свойства может оставаться.

Таким образом, считается, что оптимальным водопоглощением мембран к топливным элементам прямого окисления метанола является 20-25 масса. %,

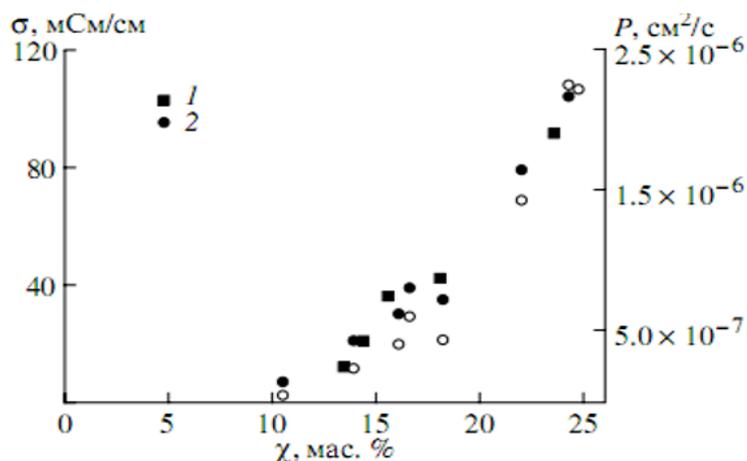


Рисунок 16 – Зависимость протонной проводимости и проницаемости по метанолу композитных нафионовых мембран, модифицированных ионами ТПА, от водопоглощения: 1-нафион-112, 2-нафтон-115, черный цвет-проводимость, белый-проницаемость.

при этом механизм теплового движения цепей полимера играет главный роль в переносе веществ, то есть проницаемость мембран по метанолу не очень большая и одновременно мембраны характеризуются относительно высокую селективность по протонной проводимости и проводимости метанола [12].

### 2.2.8 Исследование влияния кислорода на процесс прививки стирола на полимер ПВДФ

Многие органические соединения, в том числе полимеры, в условии повышенных температурах способны активно входить в оксидную реакцию, образуя перекиси, в основном гидроперекиси. Присоединяясь к мономеру такие

перекиси в состоянии инициировать цепной процесс радикальной полимеризации. При термической полимеризация в растворе чистого стирола, содержащем в большинстве случаев некоторое количество растворенного кислорода, известно и, очевидно, определяется указанными реакциями. Стоит отметить, что, возможно, основная часть полистирола, образующегося в пленке при таком подходе, не будет «пришита» к полимерной матрице. Нельзя, однако, утверждать, что это обстоятельство не позволит получить мембранный материал с приемлемыми свойствами. Во-первых, макромолекулы ПС с достаточно большой молекулярной массой не могут выйти в раствор и будут прочно «закреплены» в объёме пленки ПВДФ. Во-вторых, в процессе полимеризации нельзя исключать возможность передачи растущей полимерной цепи на молекулу ПВДФ. Кстати, при осуществлении радиационно-инициируемой прививочной полимеризации стирола, когда инициаторами полимеризации являются свободные радикалы в молекулярной цепи матрицы, нельзя исключать передачи активных центров на молекулы мономера. Другими словами, и в этом случае нельзя исключать возможность образования в матрице ПВДФ гомополимера наряду с привитым ПС [14].

Исследовано, что кислород воздуха существенно влияет на скорость полимеризации и молекулярную массу полимера, при котором для мономеров различных природ и в разных условиях кислород может повышать или снижать скорость полимеризации. Кислород снижает скорость фотополимеризации винилацетата, но повышает скорость фотополимеризации стирола, ингибирует

инициированную перекисью бензоила полимеризацию винилхлорида, протекающую с хорошим выходом полимера и высокой молекулярной массой в атмосфере азота или аргона.

При различных условиях полимеризации и различных природах мономера кислорода может оказывать на процесс радикальной полимеризации различные влияния. В качестве примера можно принять полимерную перекись стирола, которая устойчива при обычных температурах, но при повышенных температурах разлагается и образует радикалы типа R-O, которые способны инициировать полимеризацию. [15]

### **2.2.9 Прививки акриловой кислоты в пленки ПВДФ.**

В случае только прививки стирола ПВДФ только снимает HF активные точки на поверхности. Происходящие только на поверхности реакции прививки приводит к ограничению прививки стирола внутри пленки, которое в свою очередь снижает водопоглощение полученных мембран.

Благодаря присутствию в акриловой кислоте винилов и обладающих сильной способностью водопоглощения и водосодержания карбоксилов, её и стирол можно одновременно прививать в пленку ПВДФ для повышения водосодержания полученных мембран.

Ниже представлены некоторые влияния дозы акриловой кислоты на свойства полученных мембран ПВДФ при одновременной прививки акриловой кислоты и стирола в пленку.

В условиях комнатной температуре 25°C и относительной влажности 30% зависимости степени прививки, водопоглощения и проводимости мембран от

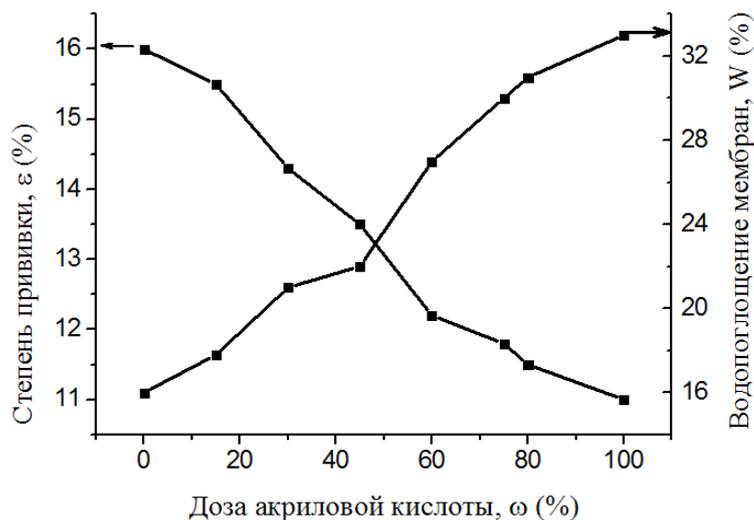


Рисунок 17 – Зависимость степени прививки ( $\epsilon$ ) и водопоглощения мембран ( $W$ ) от дозы акриловой кислоты ( $\omega$ )

дозы акриловой кислоты как показано на рисунке 17 и 18 соответственно. Из рис. 17 видно, что с увеличением концентрации акриловой кислоты снижается общая степень прививки и повышается водопоглощение. Это вызвано тем, что по мере непрерывного роста концентрации акриловой кислоты вырастает степень прививки акриловой кислоты на активные радикалы в пленке ПВДФ и уменьшается степень прививки стирола, однако к общей степени прививки относится сумма прививки стирола и акриловой кислоты на цепи ПВДФ и молекулярная масса стирола больше чем молекулярная масса акриловой кислоты.

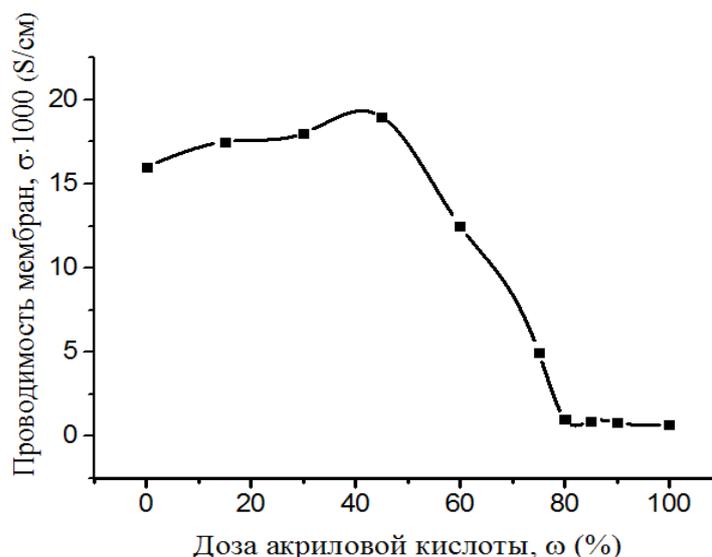


Рисунок 18 – Зависимость проводимости мембран от дозы акриловой кислоты

Из рис. 18 получен вывод, что при концентрации акриловой кислоты 45% получается наибольшая проводимость равная 0.0198 S/cm. С одной стороны проводимость зависит от количества  $H^+$  в пленке, это означает, что чем больше количество привитых на скелет ПВДФ стиролов, тем больше проводимость; с другой стороны, водосодержание оказывает существенное влияние на проводимость мембран, с увеличением дозы акриловой кислоты происходит снижение общей степени прививки, которое приводит к уменьшению количества сульфоновых радикалов в пленке и в свою очередь вызывает снижение водопоглощения мембран.

### 2.2.10 Метод исследования УФ-спектров.

Ультрафиолетовая (электронная) спектроскопия — оптическая спектроскопия, включающая в себя регистрации, анализа и идентификации спектров излучения, поглощения и пропускания в области волны 1-400нм.

По квантовой теории физики разность энергий между основным и возбужденным состояниями не является непрерывной, а дискретной(квантовой), каждое состояние имеет соответствий определенный энергетический уровень, с учетом этого молекулы поглощают лишь обладающие определенной энергией в соответствии с межуровневой энергией фотоны.

В УФ-области поглощают почти все органические вещества. Как правило, используемая на практике область интервала составляет 190—730 нм, в основном от 200 до 380 нм. Когда длины волн меньше чем 190 нм (вакуумный ультрафиолет) они недостаточно удобны для работы, так как в этой области происходит поглощение кислорода и азота, которое может сильно изменить полученные спектры. В результате чего для работы в этой области требует использования специальных вакуумных камер, усложняющих лабораторную практику.

Необходимые для исследования количества вещества невелики — около 0,1 мг. С учетом этого УФ-спектроскопия получает широкое распространение в качестве перспективного физико-химического метода исследования органических и неорганических соединений [16].

Большинство электронных переходов в молекулах проявляются в диапазоне 200-750 нм, который подразделяется на два поддиапазона: 200-400 нм – ближняя ультрафиолетовая область; 400-750 нм – область видимого света.

Схема одноканального двухлучевого уф-спектрофотометра приведена на рисунке 19. Главными элементами этого прибора являются лампа,

монохроматор, щель, светоделительное зеркало, ячейки (кюветы) с исследуемым образцом и образцом сравнения, детекторы и процессор, управляющий режимами прибора по командам программы, находящейся на персональном компьютере.

В спектрофотометре источником света для УФ-диапазона является ртутная или водородная лампа, а для видимой части спектра – лампа с

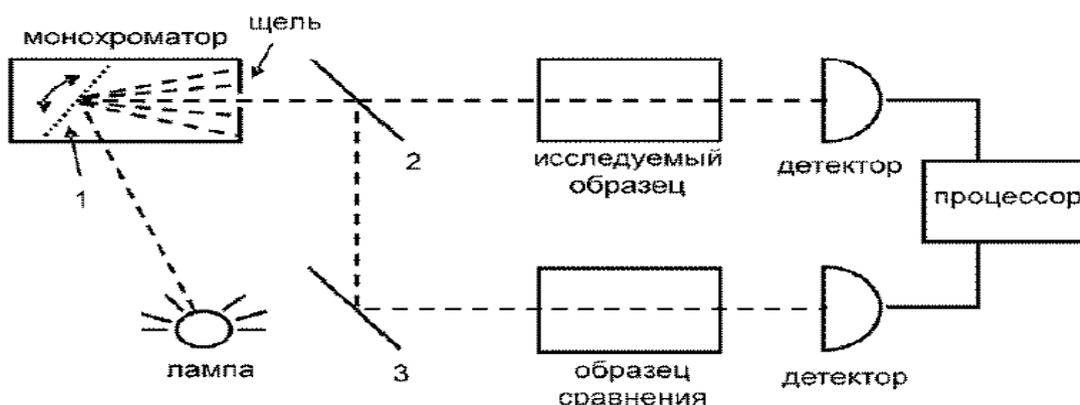


Рисунок 19 – Схема уф-спектрофотометра: 1 – дифракционная решетка, 2 – светоделительное зеркало, 3 – зеркало.

вольфрамовой нитью накаливания. Свет лампы попадает в монохроматор, состоящий из дифракционной решетки, поворачивающейся под управлением процессора, и щели. Решетка диспергирует отраженный свет в пространстве на составляющие спектра. Щель пропускают узкую часть спектра при заданной длине волны: обычно шириной от 0.5 до 2 нм.

Свет, выходящий из монохроматора, попадает на светоделительное зеркало, где делится на два луча. Одни из лучей проходит через исследуемый образец, а второй – через образец сравнения. Оба луча затем попадают на детекторы, которые регистрируют интенсивность проходящего и падающего

света  $I$  и  $I_0$ , соответственно. Процессор вычисляет отношение этих величин  $\frac{I}{I_0}$  или степень пропускания, и оптическую плотность исследуемого образца:

$$D = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon \times c \times l, \quad (10)$$

где  $D$  – оптическая плотность;

$I_0$  – интенсивность падающего света;

$I$  – интенсивность прошедшего света;

$c$  – концентрация вещества, моль/л;

$l$  – длина пути света, см;

$\varepsilon$  – коэффициент экстинкции (поглощения), моль/л; не зависит от  $c$  и  $l$

[17].

УФ спектр – это зависимость  $D$  от  $\lambda$  (длины волны света). В характеристики УФ-спектра входят: 1) положение максимума полосы поглощения –  $\lambda_{\text{макс}}$ ; 2) интенсивность –  $\varepsilon$ ; 3) форма линии поглощения. На

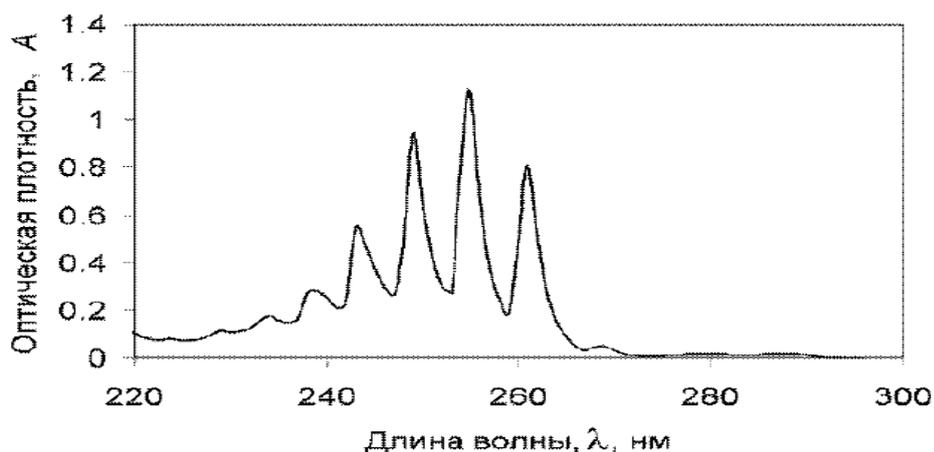


Рисунок 20 – УФ-спектр раствора бензола в гексане.

рисунке в качестве примера приведен УФ-спектр раствора бензола в гексане.

При записи спектра раствора в ячейку (кювету) сравнения заливается

растворитель. Критерием выбора растворителя является отсутствие существенного поглощения света в том диапазоне длин волн, в котором происходит запись спектра. В противном случае чувствительность детектора для регистрации спектра может оказаться недостаточной.

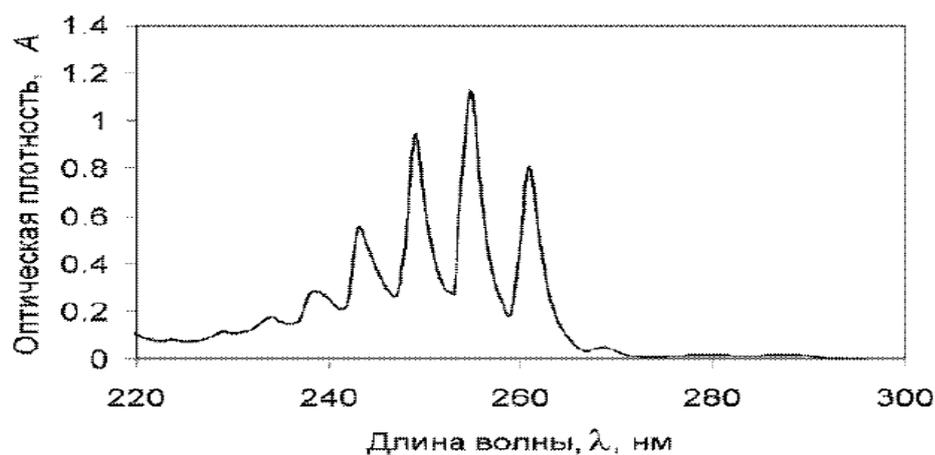


Рисунок 21 – Уф-спектр раствора бензола в гексане.

Таблица 1 –  $\lambda_{\text{макс}}$  УФ спектра некоторых веществ и радикалов [18]

Вещества и радикалы	$\lambda_{\text{макс}}$ / нм
Метан $\text{CH}_4$	122
Этан $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	135
$\text{CH}_3-\text{F}$ фторметан	132
$\text{CH}_3-\text{Cl}$ хлорметан	173
$\text{CH}_3\text{OH}$ метанол	183
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ этанол	181
Этилмеркаптан $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	193
Диметилсульфид $\text{H}_3\text{C S CH}_3$	210

В молекулах существуют следующие виды валентных молекулярных орбиталей (МО) и электронных переходов:

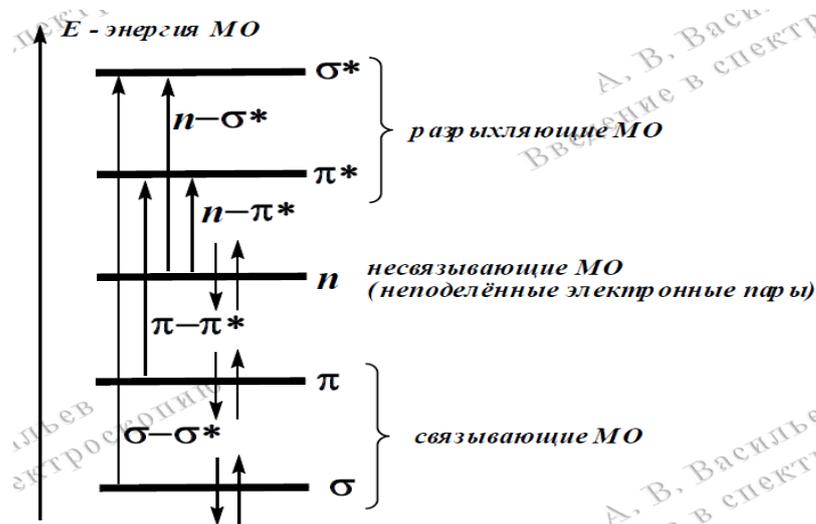


Рисунок 22 – Валентные молекулярные орбитали (МО) и электронные переходы в молекулах.

Где  $\sigma$ ,  $\sigma^*$  – уровни простых  $\sigma$ -связей: O-H, N-H, C-H, C-C, C-O, C-N, C-Hal и др,  $\pi$ ,  $\pi^*$  – уровни кратных  $\pi$ -связей: C=C, N=N, C=N, C=O, C $\equiv$ C,

Соотношение энергий, частот и длин волн электронных переходов:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (11)$$

Таблица 2 – сравнение энергий, частот и длин различных электронных переходов .

$\sigma \rightarrow \sigma^*$	$n \rightarrow \sigma^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$			
E	>	E	≈	E	>	E
$\nu$	>	$\nu$	≈	$\nu$	>	$\nu$

$$\lambda < \lambda \approx \lambda < \lambda$$

Основные определения в исследовании УФ-спектров:

1 ) Хромофор – структурная группа в молекуле, которая приводит к избирательному поглощению света в электронном спектре в доступном для регистрации диапазоне 180-750 нм.

2 ) Батохромный сдвиг – сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область спектров.

3 ) Гипсохромный сдвиг – сдвиг полосы поглощения в коротковолновую область спектра.

4 ) Гиперхромный эффект – увеличение интенсивности поглощения.

5 ) Гипохромный эффект – уменьшение интенсивности поглощения.

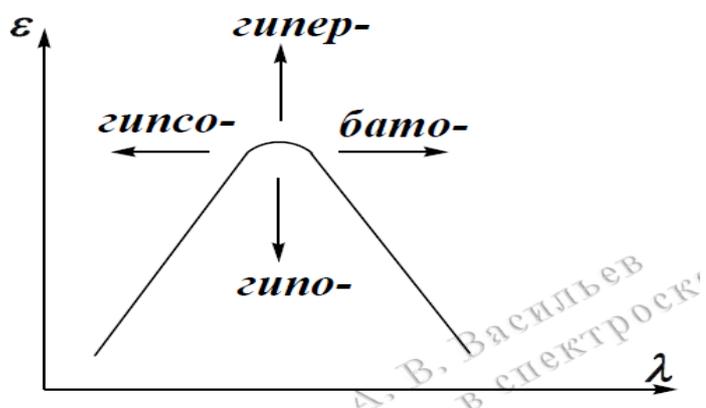


Рисунок 23 – четыре эффекта рассмотренных в исследовании УФ-спектров.

6 ) Изобестическая точка – длина волны, при которой два соединения, способные превращаться друг в друга, обладают одинаковой поглощательной способностью [21].

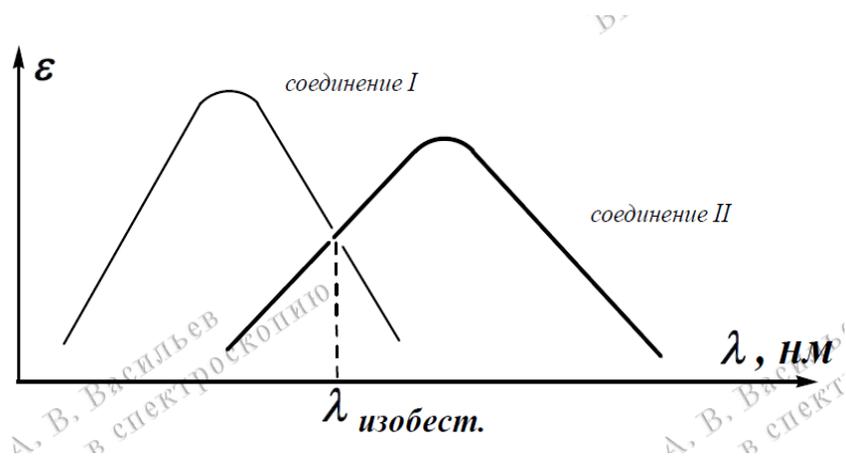


Рисунок 24 – Изобестическая точка в УФ-спектре.

### **3. Радиационно-химическое модифицирование пленок ПВДФ**

Одним из современных методов синтеза функциональных полимерных материалов, используемых в качестве активных компонентов в разнообразных физико-химических процессах, является радиационно-индуцированная прививочная сополимеризация.

Этот метод активно используется для получения полимерных мембран с сульфокислотными группами, которые применяются в качестве твердых электролитов для низкотемпературных топливных элементов.

В работе представлен метод получения протон-проводящих мембран, основанный на радиационно-химической прививке к полимерной матрице мономера стирола из раствора, непосредственно при облучении ионами гелия, с последующим введением сульфокислотных групп.

В качестве полимерной матрицы использовались пленки Ф-2М (ПВДФ) толщиной 20 мкм производства “Фторполимер” (г. Санкт-Петербург). В качестве источника ионизирующего излучения использовался ускоритель Р-7М ФТИ ТПУ на выведенном в воздух пучке ионов гелия с энергией 27 МэВ.

Для интерпретации полученных данных необходимо знать поглощенную дозу образцов, а так же флюенс частиц.

#### **3.1. Расчет флюенса $\alpha$ частиц**

При облучении образцов плотность тока пучка  $\alpha$ -частиц составляла .1 мкА/см<sup>2</sup>. Время облучения варьировалось от 0,5 до 2,5 мин.

Если время облучения – 0,5 мин, то общий заряд ионов:

$$N = j \cdot t = 0.1 \cdot 10^{-6} \cdot 30 = 0,3 \cdot 10^{-5} \text{ кул},$$

где  $j$  – плотность тока,  $t$ —время облучения.

Заряд  $\alpha$ -частиц:

$$Q = 2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 3,2 \cdot 10^{-19} \text{ кул}.$$

Число частиц, упавших на  $1 \text{ см}^2$  за 0,5 мин:

$$N/Q = 0,3 \cdot 10^{-5} / 3,2 \cdot 10^{-19} = 0,9375 \cdot 10^{13} \text{ ионов/см}^2.$$

В таблице 3 представлены результаты расчета флюенса частиц при разном времени облучения.

Таблица 3 - Флюенс  $\alpha$  частиц.

Время облучения, мин	Флюенс, $10^{13}$ ионы/см <sup>2</sup>
0,5	0,9375
1	1,875
1,5	2,8125
2	3,75
2,5	4,6875

### 3.2. Расчет поглощенной дозы:

Расчеты поглощенной дозы в образцах пленок ПВДФ основывались на классической теории взаимодействия излучения с веществом.

По формуле Бете-Блоха потери энергии:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi Z_1^2 Z_2 e^4}{m_e v^2} \times \frac{\rho N_A}{A} \times \left[ 2 \ln\left(\frac{2m_e c^2}{I^*} \times \frac{\beta^2}{1-\beta^2}\right) - 2\beta^2 - U - \delta \right] \quad (12)$$

где  $Z_1$  и  $Z_2$  – атомные числа налетающей частицы и атома вещества;

$e$  – заряд электрона;

$m_e$  – масса электрона;

$\rho$  – плотность вещества;

$N_A$  – постоянное Авогадро;

$A$  – атомная масса вещества;

$c$  – скорость света;

$I^*$  – средняя энергия возбуждения атома вещества;

$$\beta = \frac{v}{c}.$$

В практике можно пренебречь членами поправок  $U$  и  $\delta$  так как их значения по сравнению много меньше чем  $\ln\left(\frac{2m_e c^2}{I^*} \times \frac{\beta^2}{1-\beta^2}\right)$ . В нашем случае мишенью является пленка ПВДФ ( $[C_2H_2F_2]_n$ ).  $\rho(\text{ПВДФ}) = 1750 \text{ кг/м}^3$ . Для  $\alpha$  частицы  $Z_1 = 2$ , энергия  $\alpha$  частиц  $E = 27 \text{ МэВ}$ , скорость  $\alpha$  частиц  $v = \sqrt{\frac{2E}{m}} =$

$$\sqrt{\frac{2 \times 27 \times 10^6 \times 1.6 \times 10^{-19}}{4 \times 1.67 \times 10^{-27}}} = 3.6 \times 10^7 \text{ м/с}, \beta = \frac{v}{c} = \frac{3.6 \times 10^7 \text{ м/с}}{3 \times 10^8} = 0.12.$$

Для углерода:

$$Z_2 = 6, A = 12 \times 10^{-3} \text{ кг/моль}, I^* = 81,4 \text{ эВ}.$$

Для водорода

$$Z_2 = 1, A = 1 \times 10^{-3} \text{ кг/моль}, I^* = 22,9 \text{ эВ}.$$

Для фтора

$$Z_2 = 9, A = 19 \times 10^{-3} \text{ кг/моль}, I^* = 218,29 \text{ эВ}.$$

Поставить эти числа в формулу получается:

Для углерода:

$$-\frac{dE}{dx} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{2 \times 3,14 \times 2^2 \times 6 \times (1,6 \times 10^{-19})^4}{9,1 \times 10^{-31} \times (3,6 \times 10^7)^2} \times \frac{1750 \times 6,21 \times 10^{23}}{12 \times 10^{-3}} \times \left[2 \ln\left(\frac{2 \times 9,1 \times 10^{-31} \times (3 \times 10^8)^2}{81,4 \times 1,6 \times 10^{-19}} \times \frac{0,12^2}{1-0,12^2}\right) - 2 \times 0,12^2\right]$$

$$= 2,21 \times 10^{-9} \times 5,98 = 1,32 \times 10^{-8} \text{ Дж/м}$$

Для водорода:

$$-\frac{dE}{dx} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{2 \times 3,14 \times 2^2 \times 1 \times (1,6 \times 10^{-19})^4}{9,1 \times 10^{-31} \times (3,6 \times 10^7)^2} \times \frac{1750 \times 6,21 \times 10^{23}}{1 \times 10^{-3}} \times \left[2 \ln\left(\frac{2 \times 9,1 \times 10^{-31} \times (3 \times 10^8)^2}{22,9 \times 1,6 \times 10^{-19}} \times \frac{0,12^2}{1-0,12^2}\right) - 2 \times 0,12^2\right]$$

$$= 4,42 \times 10^{-9} \times 12,93 = 5,72 \times 10^{-8} \text{ Дж/м}$$

Для фтора:

$$-\frac{dE}{dx} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{2 \times 3,14 \times 2^2 \times 9 \times (1,6 \times 10^{-19})^4}{9,1 \times 10^{-31} \times (3,6 \times 10^7)^2} \times \frac{1750 \times 6,21 \times 10^{23}}{19 \times 10^{-3}} \times \left[2 \ln\left(\frac{2 \times 9,1 \times 10^{-31} \times (3 \times 10^8)^2}{218,29 \times 1,6 \times 10^{-19}} \times \frac{0,12^2}{1-0,12^2}\right) - 2 \times 0,12^2\right]$$

$$= 2,09 \times 10^{-9} \times 8,43 = 17,61 \times 10^{-8} \text{ Дж/м}$$

По правилу Брэгга:

$$-\frac{dE}{dx} (\text{ПВДФ}) = 1 \times -\frac{dE}{dx} (\text{углерод}) + 1 \times -\frac{dE}{dx} (\text{водород}) + 1 \times -\frac{dE}{dx} (\text{фтор})$$

$$= 1,32 \times 10^{-8} + 5,72 \times 10^{-8} + 17,61 \times 10^{-8} \text{ Дж/м}$$

$$= 24,65 \times 10^{-8} \text{ Дж/м} = 2,804 \times 10^{-8} \text{ Гр} \quad (13)$$

Если время облучения – 0,5 мин, то поглощённая доза пленки:

$$-\frac{dE}{dx} (\text{ПВДФ}) = 2,804 \times 10^{-8} \text{ Гр} \times 0,9375 \times 10^{13} \text{ ионов/см}^2 = 0,26 \text{ МГр/см}^2 \quad (14)$$

В таблице 4 представлены результаты расчетов поглощенных доз в зависимости от времени облучения.

Таблица 4 – время облучения и поглощенная доза  $\alpha$  частицы.

Время облучения, мин	Поглощенная доза, МГр
0,5	0,26
1	0,52
1,5	0,79

2	1,05
2,5	1,31

### 3.3 Радиационно-индуцированная прививка стирола в пленки ПВДФ.

Для подготовки образцов пленки ПВДФ диаметром 8 см толщиной 20 мкм помещались в специальные камеры (Рис. 25 из которых откачивался воздух, заливался раствор стирола с толуолом в пропорции 2:1, затем образцы облучались  $\alpha$ -частицами.



Рисунок 25. Камера для облучения полимерных мембран

После радиационно-химической прививки образцы помещались в толуол на 2 часа для удаления остатков прививочного раствора с поверхности мембран, а затем промывались в дистиллированной воде с последующим просушиванием при 70°C до постоянной массы.

Интегральная степень прививки определялась гравиметрическим методом.

Степень прививки рассчитывалась по формуле:

$$P_g = \frac{M_f - M_i}{M_i} \cdot 100\% , \quad (15)$$

где  $P_g$  – степень прививки,  $M_f$  – масса образца после прививки,  $M_i$  – масса образца до прививки.

На рисунке 26 представлены данные по кинетике радиационно-химической прививки стирола в пленки ПВХФ.

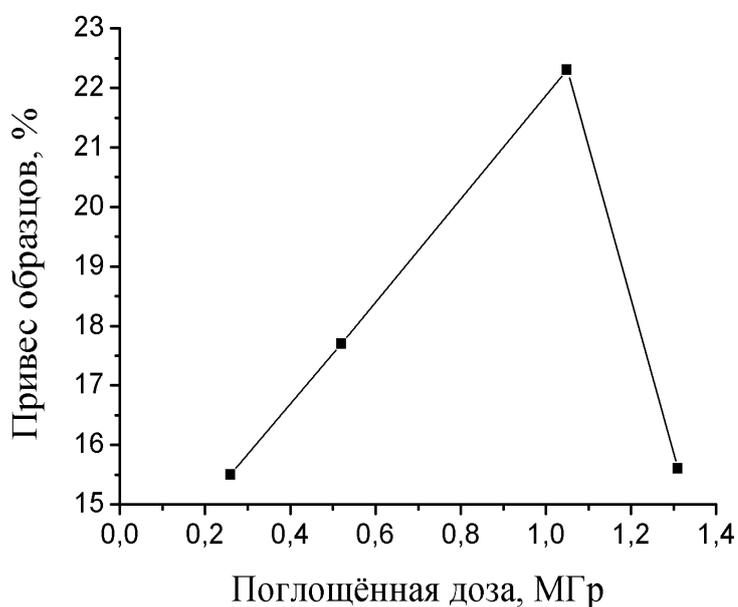


Рисунок 26 – Кинетика радиационно-химической прививки стирола в пленке ПВХФ

Из рисунка видно, что степень радиационно-химической прививки

стирола к пленке ПВДФ с увеличением поглощённой дозы сначала растёт, потом падает после достижения максимального значения. Это можно объяснить разрушением структуры полимера при больших дозах облучения, а соответственно к уменьшению количества свободных радикалов в пленке, способных участвовать в процессе присоединения мономера стирола к матрице ПВДФ.

При взаимодействии с ионизирующим излучением в полимере, в области трека за счет возникновения вторичных бета-электронов происходит разрыв ковалентных связей с образованием, свободных радикалов, которые участвуют в прививке мономера стирола. Уф спектроскопия позволяет на качественном уровне оценить изменения, которые произошли в исследуемых образцах в процессе облучения. На рис. 27 представлены спектры УФ для исходного и

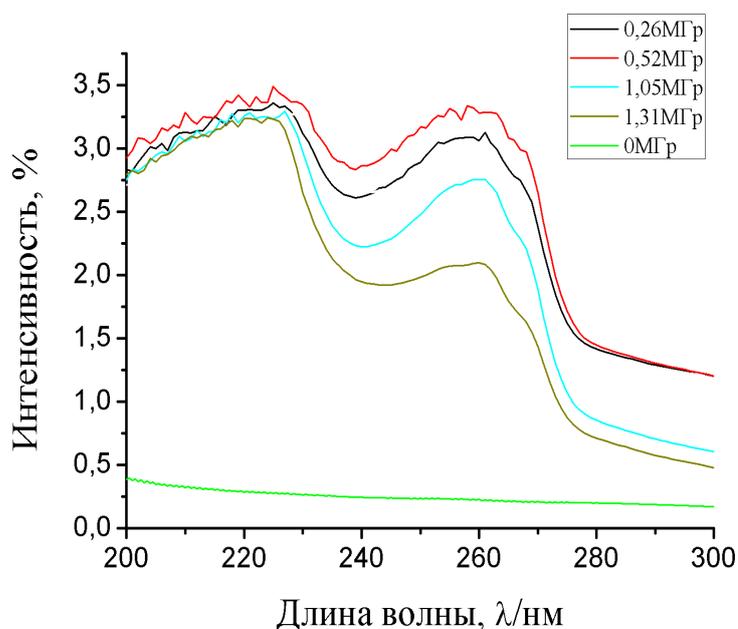


Рисунок 27 – УФ спектры поглощения образцов после радиационно-химической прививки стирола к пленке ПВДФ

облученных образцов. В области длин волн 200 -300 нм.

После прививки стирола проводилось сульфирование пленки в 0.2 М  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ , в качестве растворителя использовался дихлорэтан. Сульфирование проводилось в течение 20 часов при комнатной температуре. После сульфирования образцы помещались в раствор 0.05 М  $\text{NaOH}$  и промывались в дистиллированной воде. Затем просушивались при  $70^\circ\text{C}$  до постоянной массы. На рисунке 28 и рисунке 29 представлены зависимости степени прививки по сульфированию и степени суммарной прививки от поглощенной дозы  $\alpha$ -частиц соответственно.

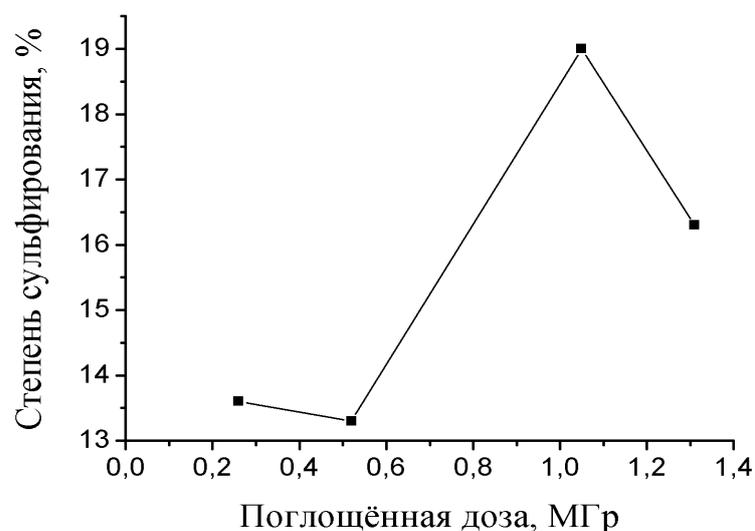


Рисунок 28 - Зависимости степени прививки по сульфированию от поглощенной дозы  $\alpha$ -частиц

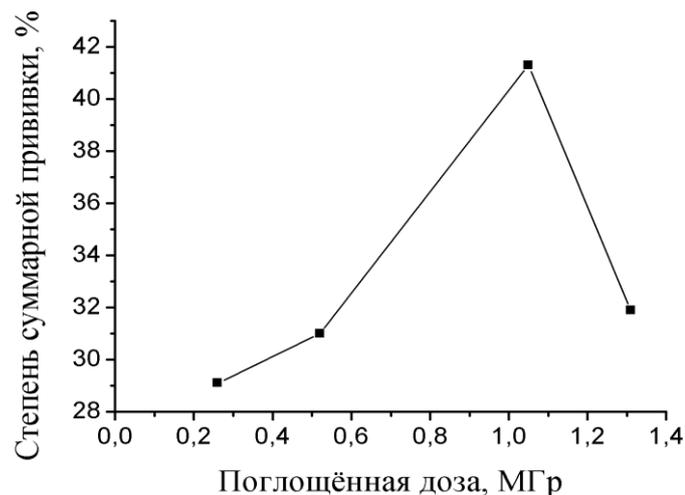


Рисунок 29 - Зависимости степени суммарной прививки от поглощенной дозы  $\alpha$ -частиц

Из рисунка 28 и 29 видно, что в интервале поглощенной дозы 0,2 – 0,8 МГр степень прививки по сульфированию снижается с увеличением поглощенной дозы, а степень суммарной прививки растёт как степень прививки стирола. Это можно объяснить так, что молекулярная масса полистирола много больше чем молекулярная масса сульфогруппы, в результате чего прививки стирола вносит главный вклад в суммарный привес образцов.

На рисунке 30 приведены УФ-спектры образцов после сульфирования

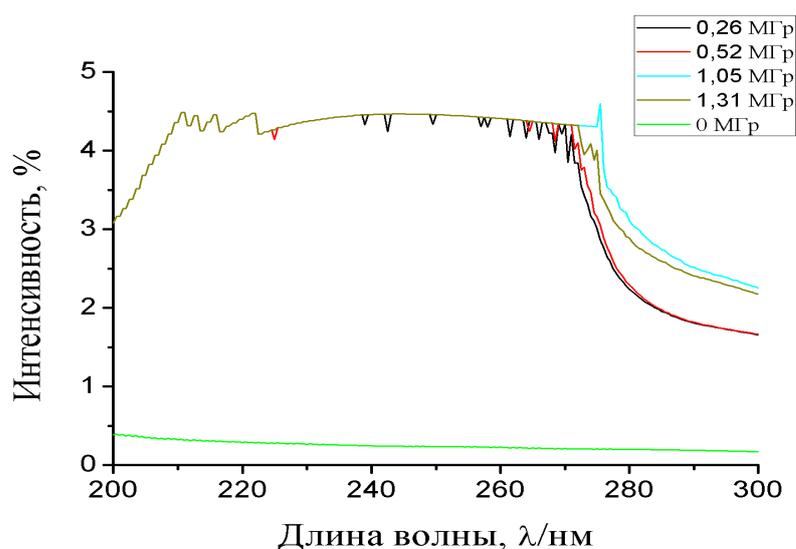


Рисунок 30 – УФ спектры поглощения образцов после сульфирования привитых полистиролов

По изменению спектров можно судить о наличии сульфогрупп в образцах и их количественному изменению с ростом поглощенной дозы.

Влагопоглощение образцов определяли гравиметрическим методом с предварительным выдерживанием образцов в дистиллированной воде в течение суток. На рисунке 31 показана зависимость влагопоглощения сульфированных

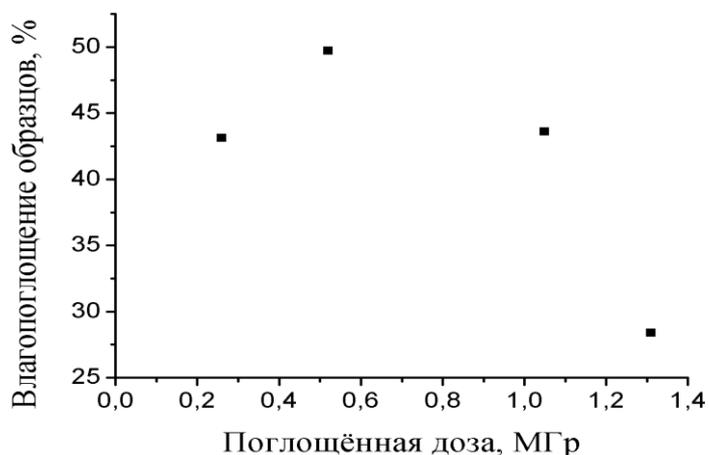


Рисунок 31 - Зависимость влагопоглощения сульфированных образцов от поглощенной дозы  $\alpha$ -частиц

образцов от поглощенной дозы  $\alpha$ -частиц.

Одной из определяющих характеристик мембран является протонная проводимость. Образцы полученных мембран были измерены в поперечном направлении от сети переменного тока импедансной спектроскопии с использованием импедансметра Z-500PX производства «Элинс». Перед измерением мембраны помещались в воду для образования внутри полимеров гидратных областей со свободными протонами. Полностью гидратированный образец при измерении был зажат между двумя электродами из титанового сплава ВТ1-0. Измерения проводились при температуре 24<sup>0</sup>С. Проводимость рассчитывалась по формуле:

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (16)$$

где  $\sigma$  - протонная проводимость, L – толщина мембран, A – поверхностная площадь контакта мембран с электродами, R- активное сопротивление высокочастотной области годографа импеданса.

На рисунке 32 изображены типичные виды годографов импеданса образцов ПВДФ-СТ- SO<sub>3</sub>H Следует отметить, что полученные максимальные значения протонной проводимости сопоставимы с требованиями, предъявляемыми к топливным элементам.

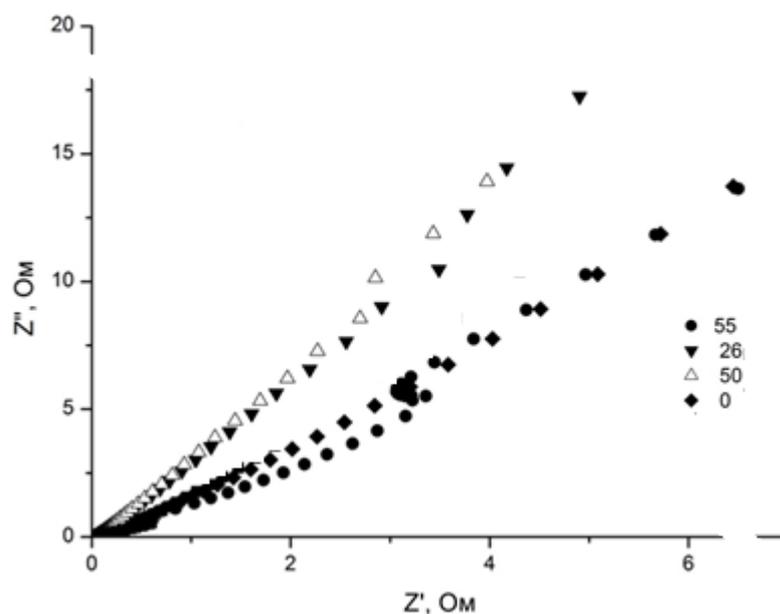


Рисунок 32 - Типичный вид годографа импеданса образцов ПВДФ-СТ-SO<sub>3</sub>H.

Данные рисунка 33 демонстрируют зависимость протонной проводимости  $\sigma$  сульфированных мембран от поглощенной дозы  $\alpha$ -частиц.

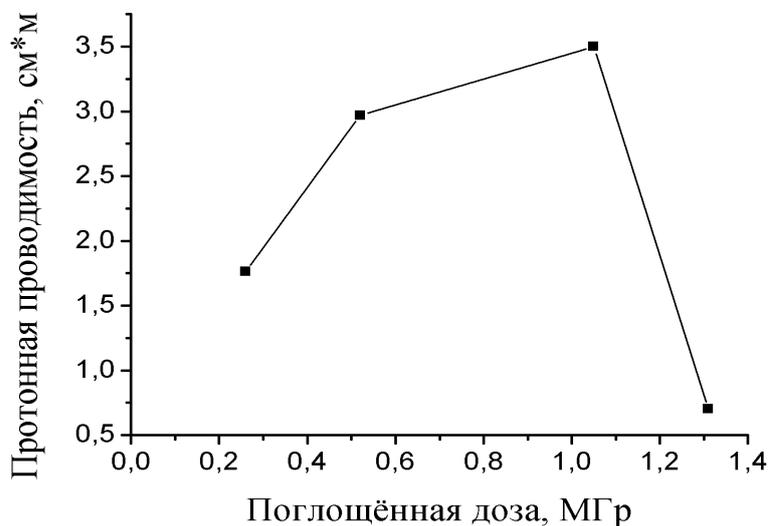


Рисунок 33 - Зависимость протонной проводимости  $\sigma$  сульфированных мембран от поглощенной дозы  $\alpha$ -частиц

Из рисунка 33 видно, что зависимости протонной проводимости и

влагопоглощения хорошо согласуются. Чем больше влагопоглощение мембран, чем выше их протонной проводимость. Т.к. транспорт подвижных протонов осуществляется только по гидрофильным каналам.

Для определения обменной емкости (ОЕ) сульфированных мембран образец мембраны предварительно выдерживались (более 20 часов) в 0,1 молярном растворе HCl. Затем промывались дистиллированной водой. Затем образцы выдерживались 1 час в дистиллированной воде при 80°C. Далее образцы помещались в 0,1 молярный раствор NaCl и устанавливались на магнитную мешалку на 3-4 часа. Затем раствор титровали 0,05 М NaOH в условиях рН-метрического контроля.

Обменная емкость рассчитывалась по формуле:

$$OE = 0,1 \cdot V_{NaOH} / m$$

Где  $V_{NaOH}$  – объем раствора щелочи, мл;

ОЕ – обменная емкость (моль  $SO_3H$  на 1 г мембраны);

m – масса сухой мембраны.

На рисунке 34 представлена зависимость обменной емкости сульфированных мембран от поглощенной дозы  $\alpha$  частиц.

Из данных по обменной ёмкости получено, что максимальная обменная ёмкость составляет 0,81 мг·экв/г при поглощенной дозе в образцах ПВДФ 0,79 МГр.

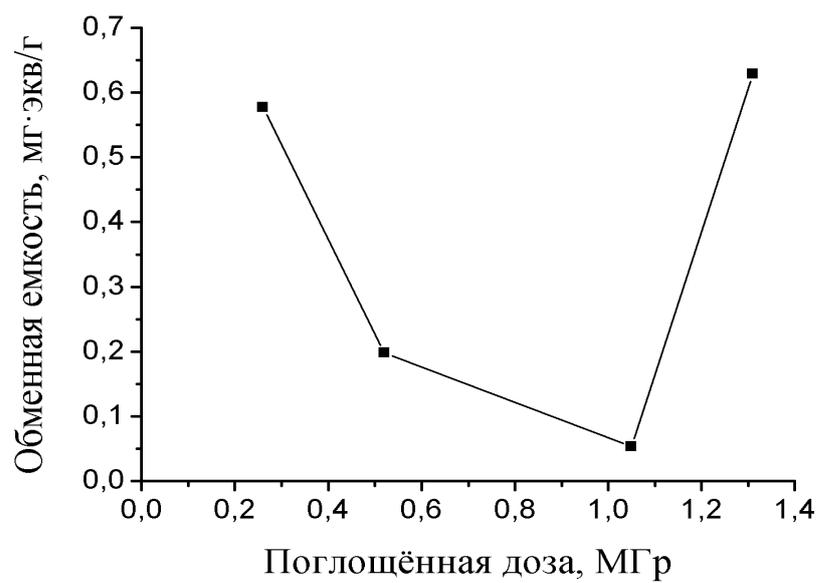


Рисунок 34 - Зависимость обменной емкости сульфированных мембран от поглощенной дозы  $\alpha$  частиц

## 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

### 4.1. Составление перечня работ

Трудоемкость выполнения ВКР оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов.

Разделим выполнение дипломной работы на этапы, представленные в таблице 5:

Таблица 5 - Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ работы	Содержание работы	Должность исполнителя
Разработка задания на НИР	1	Составление и утверждение задания НИР	Научный руководитель
<b>Проведение НИР</b>			
Выбор направления исследования	2	Изучение поставленной задачи и поиск материалов по теме	Научный руководитель Студент-дипломник,
	3	Выбор моделей и способов анализа	Научный руководитель
	4	Календарное планирование работ	Научный руководитель
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Разработка моделей для исследования	Руководитель, консультант, студент-дипломник
	6	Поиск методов решения	Студент-дипломник

	7	Реализация моделей	Студент-дипломник
Обобщение и оценка результатов	8	Анализ полученных результатов, выводы	Студент-дипломник, консультант
	9	Оценка эффективности полученных результатов	Руководитель, консультант, студент-дипломник
Оформление отчета по НИР	10	Составление пояснительной записки	Студент-дипломник

#### 4.2 Определение трудоемкости работ

Расчет трудоемкости осуществляется опытно-статистическим методом, основанным на определении ожидаемого времени выполнения работ в человеко-днях по формуле:

$$t_{ожі} = \frac{3t_{mini} + 2t_{maxi}}{5}, \quad (17)$$

где  $t_{ожі}$  - ожидаемая трудоемкость выполнения  $i$ -ой работы, чел.-дн.;

$t_{mini}$  - минимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.;

$t_{maxi}$  - максимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

Рассчитаем значение ожидаемой трудоемкости работы:

работа 1:

$$t_{ож1} = \frac{3t_{min1}+2t_{max1}}{5} = \frac{3 \cdot 5 + 2 \cdot 10}{5} = 7$$

работа 2:

$$t_{ож2} = \frac{3t_{min2}+2t_{max2}}{5} = \frac{3 \cdot 15 + 2 \cdot 20}{5} = 17$$

работа 3:

$$t_{ож3} = \frac{3t_{min3}+2t_{max3}}{5} = \frac{3 \cdot 3 + 2 \cdot 6}{5} = 4,2$$

работа 4:

$$t_{ож4} = \frac{3t_{min4}+2t_{max4}}{5} = \frac{3 \cdot 4 + 2 \cdot 7}{5} = 5,2$$

работа 5:

$$t_{ож5} = \frac{3t_{min5}+2t_{max5}}{5} = \frac{3 \cdot 7 + 2 \cdot 15}{5} = 10,2$$

работа 6:

$$t_{ож6} = \frac{3t_{min6}+2t_{max6}}{5} = \frac{3 \cdot 5 + 2 \cdot 7}{5} = 7,8$$

работа 7:

$$t_{ож7} = \frac{3t_{min7}+2t_{max7}}{5} = \frac{3 \cdot 8 + 2 \cdot 11}{5} = 9,2$$

работа 8:

$$t_{ож8} = \frac{3t_{min8}+2t_{max8}}{5} = \frac{3 \cdot 7 + 2 \cdot 9}{5} = 7,8$$

работа 9:

$$t_{ож9} = \frac{3t_{min9}+2t_{max9}}{5} = \frac{3 \cdot 2 + 2 \cdot 10}{5} = 3,6$$

работа 10:

$$t_{ож10} = \frac{3t_{min10}+2t_{max10}}{5} = \frac{3 \cdot 8 + 2 \cdot 12}{5} = 9,6$$

Для установления продолжительности работы в рабочих днях используем формулу:

$$T_{pi} = \frac{t_{ожi}}{ч_i}, \quad (18)$$

где  $T_{pi}$  - продолжительность одной работы, раб. дн.;

$t_{ожi}$  - ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел.-дн.;

$Ч_i$  - численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

работа 1:

$$T_{p1} = \frac{t_{ож1}}{Ч_1} = \frac{7}{1} = 7$$

работа 2:

$$T_{p2} = \frac{t_{ож2}}{Ч_2} = \frac{17}{2} = 8,5$$

работа 3:

$$T_{p3} = \frac{t_{ож3}}{Ч_3} = \frac{4,2}{1} = 4,2$$

работа 4:

$$T_{p4} = \frac{t_{ож4}}{Ч_4} = \frac{5,2}{1} = 5,2$$

работа 5:

$$T_{p5} = \frac{t_{ож5}}{Ч_5} = \frac{10,2}{3} = 3,4$$

работа 6:

$$T_{p6} = \frac{t_{ож6}}{Ч_6} = \frac{7,8}{1} = 7,8$$

работа 7:

$$T_{p7} = \frac{t_{ож7}}{Ч_7} = \frac{9,2}{1} = 9,2$$

работа 8:

$$T_{p8} = \frac{t_{ож8}}{Ч_8} = \frac{7,8}{2} = 3,9$$

работа 9:

$$T_{p9} = \frac{t_{ож9}}{Ч_9} = \frac{3,6}{3} = 1,2$$

работа 10:

$$T_{p10} = \frac{t_{ож10}}{Ч_{10}} = \frac{9,6}{1} = 9,6$$

Для удобства построения календарного план-графика, длительность этапов в рабочих днях переводится в календарные дни и рассчитывается по следующей формуле:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k, \quad (19)$$

где  $T_{ki}$  - продолжительность выполнения одной работы, календ. дн.;

$T_{pi}$  - продолжительность одной работы, раб. дн.;

$k$  - коэффициент календарности, предназначен для перевода рабочего времени в календарное.

Коэффициент календарности рассчитывается по формуле:

$$k = \frac{T_{кГ}}{T_{кГ} - T_{вД} - T_{пД}}, \quad (20)$$

где  $T_{кГ}$  - количество календарных дней в году;

$T_{вД}$  - количество выходных дней в году;

$T_{пД}$  - количество праздничных дней в году.

Определим длительность этапов в рабочих днях и коэффициент календарности:

$$k = \frac{T_{кГ}}{T_{кГ} - T_{вД} - T_{пД}} = \frac{365}{365 - 104 - 14} = 1,48,$$

тогда длительность этапов в рабочих днях, следует учесть, что расчетную величину продолжительности работ  $T_k$  нужно округлить до целых чисел.

Результаты расчетов приведены в таблице 6.

Таблица 6 - Временные показатели проведения ВКР

№ раб.	Исполнители	Продолжительность работ						
		$t_{min}$ чел-дн	$t_{max}$ чел-дн	$t_{ож}$ чел-дн	$T_p$ раб-дн	$T_k$ кал-дн	$u_i, \%$	$\Gamma_i, \%$
1	Научный руководитель	5	10	7	7	11	11,45	11.45
2	Научный руководитель, Студент- дипломник	15	20	17	8,5	13	13,54	25
3	Научный руководитель	3	6	4	4,2	7	7,29	32.29
4	Научный руководитель	4	7	5	5,2	8	8,33	40.63
5	Руководитель, консультант, студент- дипломник	7	15	10	3,4	5	5,21	45.83
6	Студент- дипломник,	5	7	8	7,8	12	12,50	58.33
7	Студент- дипломник,	8	11	9	9,2	14	14,58	72.92
8	Студент- Дипломник консультант,	7	9	8	5,9	9	9,38	82.29
9	Руководитель, консультант, студент-дипломник	2	10	4	1,2	2	2,08	84.38
10	Студент- дипломник	8	12	10	9,6	15	15,62	100,00

ИТОГО	96	
-------	----	--

### 4.3 Построение графика работ

Наиболее удобным и наглядным видом календарного плана работ является построение ленточного графика проведения НИР в форме диаграмм Ганта.

Диаграмма Ганта – горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

График строится в рамках таблицы 7 с разбивкой по месяцам и неделям (7 дней) за период времени дипломирования. При этом работы на графике выделяются различной штриховкой в зависимости от исполнителей, ответственных за ту или иную работу.

Таблица 7 - Календарный план проведения НИР

Этап	Вид работы	Исполнители	$t_k$	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь		
1	Составление и утверждение задания НИР	Научный руководитель	11							
2	Изучение поставленной задачи и поиск материалов и поиск материалов по теме	Научный руководитель, Студент-дипломник	13							
3	Выбор моделей и способов	Научный руководитель	7							



#### 4.4 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

При планировании бюджета НТИ должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов расходов, связанных с его выполнением.

##### 4.4.1 Расчет материальных затрат НТИ

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

$$Z_m = (1+k_T) \cdot \sum_{i=1}^m C_i N_{расхi}, \quad (21)$$

где  $m$  – количество видов материальных ресурсов, потребляемых при выполнении научного исследования;

$N_{расхi}$  – количество материальных ресурсов  $i$ -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг, м, м<sup>2</sup> и т.д.);

$C_i$  – цена приобретения единицы  $i$ -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./м<sup>2</sup> и т.д.);

$k_T$  – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы.

Транспортные расходы принимаются в пределах 15-25% от стоимости материалов.

Таблица 8 - Материальный затраты

Наименование	Единица измерения	Количество			Цена за ед., руб.			Затраты на материалы, (Зм), руб.		
		Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3
Бумага	лист	150	100	130	2	2	2	345	230	299
Интернет	М/бит (пакет)	1	1	1	350	350	350	402,5	402,5	402,5
Ручка	шт.	1	1	1	20	20	20	23	23	23

Тетрадь	шт.	1	1	1	10	10	10	11,5	11,5	11,5
Стирол СДЭБ	кг	1	1	1	1	1	1	1,15	1,15	1,15
Толуол	кг	0,5	0,5	0,5	69	69	69	39,675	39,675	39,675
Хлорсульфо новая кислота, 99%	кг	0,8	0,8	0,8	193,6	193,6	193,6	178,11 2	178,11 2	178,11 2
NaOH	кг	0,8	0,8	0,8	50	50	50	46	46	46
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	кг	0,4	0,4	0, 4	11	11	11	5,06	5,06	5,06
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	литр	0,7	0,7	0,7	400	400	400	322	322	322
HCl	кг	1	1	1	17	17	17	19,55	19,55	19,55
Итого								1392,3 97	1277,3 97	1346,3 97

#### 4.4.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

В данную статью включают все затраты, связанные с приобретением специального оборудования (приборов, контрольно-измерительной аппаратуры, стендов, устройств и механизмов), необходимого для проведения работ по конкретной теме.

При приобретении спецоборудования необходимо учесть затраты по его доставке и монтажу в размере 15% от его цены.

Таблица 9 - Расчет бюджета затрат на приобретение спецоборудования для научных работ

№ п/п	Наименование оборудования	Время использования оборудования, час			Цена использования оборудования, тыс. руб/час			Общая стоимость оборудования, тыс. руб.		
		Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1	Оборудование для облучения $\alpha$ -частиц	16	17	15	6	6	6	110	117	104
Итого:								110	117	104

#### 4.4.3 Основная и дополнительная заработная плата исполнителей темы

В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20 –30 % от тарифа или оклада. Расчет основной заработной платы сводится в табл.10.

Таблица 10 - Расчет основной заработной платы

№ п/п	Наименование этапов	Исполнители по категориям	Трудоемкость, чел.- дн.			Зарплата, приходящаяся на один чел.-дн., тыс. руб.			Всего зарплата по тарифу (окладам), тыс. руб		
			Исп. 1	Исп. 2	Ис. п.3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1	Составление и утверждение задания НИР	Научный руководитель	7	7	7	1,1			8,67	8,67	8,67
2	Изучение поставленной задачи и поиск	Научный руководитель, Студент-	17	17	17	1,4			26,78	26,78	26,78

	материалов по теме	дипломник							
3	Выбор моделей и способов анализа	Научный руководитель	4	4	4	1,1	4,95	4,95	4,95
4	Календарное планирование работ	Научный руководитель	5	5	5	1,1	6,19	6,19	6,19
5	Разработка моделей для исследования	Научный руководитель, консультант, студент-дипломник	10	10	10	2,5	28,13	28,13	28,13
6	Поиск методов решения	Студент-дипломник	8	8	8	0,3	2,7	2,7	2,7
7	Реализация моделей	Студент-дипломник	9	9	9	0,3	3,03	3,03	3,03
8	Анализ полученных результатов, выводы	Студент-дипломник, консультант	8	8	8	1,4	12,6	12,6	12,6
9	Оценка эффективности	Руководитель	4	4	4	2,5	12,5	12,5	12,5

	ости полученны х результатов	консультант, студент-дипл омник							
1 0	Составлени е пояснитель ной записки	Студент-дип ломник	10	10	10	0,3	3,38	3,38	3,38
Итого							108,88	108,88	108,88

$$Z_{\text{зн}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}, \quad (22)$$

где  $Z_{\text{осн}}$  – основная заработная плата;

$Z_{\text{доп}}$  – дополнительная заработная плата (12-20 % от  $Z_{\text{осн}}$ ).

#### 4.4.4 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$Z_{\text{внеб}} = K_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (23)$$

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

На 2014 г. в соответствии с Федеральным законом от 24.07.2009 №212-ФЗ установлен размер страховых взносов равный 30%. На основании пункта 1 ст.58 закона №212-ФЗ для учреждений, осуществляющих образовательную и научную деятельность в 2014 году водится пониженная ставка – 30%.

Таблица 11 - Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная заработная плата, руб			Дополнительная заработная плата, руб		
	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3
Руководитель проекта	33000	33000	33000	4125	4125	4125
Студент-дипломник	9000	9000	9000	1125	1125	1125
консультант	33000	33000	33000	4125	4125	4125
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	0,3					
Итого						
Исполнение 1	25312,5					
Исполнение 2	25312,5					
Исполнение 3	25312,5					

#### 4.4.5 Накладные расходы

Величина накладных расходов определяется по формуле:

$$Z_{\text{накл}} = (\sum \text{статей}) \cdot K_{\text{нр}}, \quad (24)$$

где  $K_{\text{нр}}$  – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Величину коэффициента накладных расходов можно взять в размере 16%. Таким образом, наибольшие накладные расходы при первом исполнении равны:  $Z_{\text{накл}} = 221079,897 \cdot 0,16 = 35372,78$  руб.

#### 4.4.6 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Таблица 12 - Расчет бюджета затрат НИИ

Наименование статьи	Сумма, руб.			Примечание
	Исп.1	Исп.2	Исп.3	

Материальные затраты НТИ	1392,397	1277,397	1346,397	Пункт 4.1
Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	110000	117000	104000	Пункт 4.2
Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	75000	75000	75000	Пункт 4.3
Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	9375	9375	9375	Пункт 4.4
Отчисления во внебюджетные фонды	25312,5	25312,5	25312,5	Пункт 4.5
Накладные расходы	35372,78	36474,38	34405,42	16 % от суммы ст. 1-5
Бюджет затрат НТИ	256474,4	264439,3	249439,3	Сумма ст. 1- 6

4.5. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, социальной и экономической 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 финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{\text{pi}}}{\Phi_{\text{max}}}, \quad (25)$$

где  $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$  – интегральный финансовый показатель разработки;

$\Phi_{pi}$  – стоимость  $i$ -го варианта исполнения;

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

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.1}} = \frac{256474,4}{264439,3} = 0,97;$$

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.2}} = \frac{264439,3}{264439,3} = 1;$$

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.3}} = \frac{249439,3}{264439,3} = 0,94;$$

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

$$I_{pi} = \sum a^i \cdot b^i, \quad (26)$$

где  $I_{pi}$  – интегральный показатель ресурсоэффективности для  $i$ -го варианта исполнения разработки;

$a^i$  – весовой коэффициент  $i$ -го варианта исполнения разработки;

$b_i^a \cdot b_i^p$  – балльная оценка  $i$ -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

$n$  – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности рекомендуется проводить в форме таблицы (табл. 13).

Таблица 13 - Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии	Весовой коэффициент параметра	Исп.1	Исп.2	Исп.3

1. Надежность	0.2	5	5	4
2. Универсальность	0.2	4	4	5
3. Уровень материалоемкости.	0.15	4	4	5
4. Функциональная мощность (предоставляемые возможности)	0.2	5	5	4
5. Ремонтпригодность	0.1	5	5	5
6. Энергосбережение	0.15	4	4	5
ИТОГО	1	4.5	4,5	4,55

$$I_{p-исп1} = 5 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,2 + 5 \cdot 0,1 + 4 \cdot 0,15 = 4,5;$$

$$I_{p-исп2} = 5 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,2 + 5 \cdot 0,1 + 4 \cdot 0,15 = 4,5;$$

$$I_{p-исп3} = 4 \cdot 0,2 + 5 \cdot 0,2 + 5 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,2 + 5 \cdot 0,1 + 5 \cdot 0,1 = 4,55.$$

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки ( $I_{испi}$ ) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{испi} = \frac{I_{p-испi}}{I_{финр}^{исп.i}}, \quad (27)$$

$$I_{исп1} = \frac{4,5}{0,97} = 4,64; \quad I_{исп2} = \frac{4,5}{1} = 4,5; \quad I_{исп3} = \frac{4,55}{0,94} = 4,84.$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность проекта (см. табл 14) и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных. Сравнительная эффективность проекта ( $\mathcal{E}_{ср}$ ):

$$\mathcal{E}_{ср} = \frac{I_{исп i}}{I_{исп max}}, \quad (28)$$

Таблица 14 - Сравнительная эффективность разработки

№	Показатели	Исп.1	Исп.2	Исп.3
---	------------	-------	-------	-------

п/п				
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,97	1	0,94
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,5	4,5	4,55
3	Интегральный показатель эффективности	4,64	4,5	4,84
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	0,95	0,93	1

Сравнив значения интегральных показателей эффективности можно сделать вывод, что реализация технологии в третьем исполнении является более эффективным вариантом решения задачи, поставленной в данной работе с позиции финансовой и ресурсной эффективности.

## **5. Социальная ответственность**

### **Введение**

Работа проводилась в кафедре Общей физики на физико-техническом институте Национального исследовательского Томского политехнического университета. Для выполнения выпускной квалификационной работы на тему «Влияние ионизирующего излучения на свойства полимерных мембран на основе ПВДФ» проводилось исследование метода получения протонпроводящей мембраны путем радиационно-химической прививки стирола с последующим сульфированием. Основная работа заключается в определении влияния времени облучения и поглощенной дозы  $\alpha$  частиц на степень прививки и сульфирования полученной мембраны. Следовательно, для разработки комплекса мероприятий технического, организационного, режимного и правового характера, минимизирующих негативные последствия проектируемой деятельности, особое внимание было уделено безопасности и гигиенам труда при осуществлении работ на циклотроне Р-7М.

#### **5.1 Техногенная безопасность**

Радиационно-химическая прививка проводилась с помощью циклотрона Р-7М, работа которого производится за счет питания от сети переменного тока напряжением 220 В. В процессе проведения работы на циклотроне Р-7М, следовательно, возможно воздействие вредных факторов таких, а именно:

- а) отклонение показателей микроклимата в помещении;
- б) превышение уровней шума;
- в) превышение уровней электромагнитных и ионизирующих излучений;
- г) недостаточная освещенность рабочей зоны.

Для удобства работы в помещении необходима нормировка параметров микроклимата [СанПиН 2.2.4.548–96]. Необходимо применение защитных мероприятий по способам и средствам защиты от высоких и низких температур, системы отопления, вентиляции и кондиционирования воздуха и т.п.

Оптимальные нормы микроклимата, соответствующих Категории работ

по уровню энергозатрат в лаборатории (меньше 139Вт) показаны на таблице 15. Таблица 15 – Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах

Период года	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	22–24	21–25	60–40	0,1
Теплый	23–25	22–26	60–40	0,1

Для нормализации микроклимата, мы можем принимать следующие средства: дистанционное управление и наблюдение; рациональная тепловая изоляция оборудования; защита работающих различными видами экранов и рациональная вентиляция и отопление.

В моем рабочем месте, температура воздух и влажность являются допустимыми, только нужна рациональная вентиляция. И выбрана естественная вентиляция.

В связи с работой насоса в лаборатории возникло превышение уровней шума. Проявление вредного воздействия шума на организм человека весьма разнообразно. Воздействия шума может происходить чувствительности органов слуха, а при большой длительности и интенсивности шума происходят необратимые потери слуха [СН 2.2.4/2.1.8.562–96]. По санитарным нормам, допустимым уровнем шума принято считать: 55 децибел (дБ) в дневное время и 40 децибел (дБ) ночью. Одним из средств защита от шума балансировка вращающихся деталей, уменьшение зазоров в зацеплениях механических передач, применение соответствующей смазки.

Одной из условий, препятствующих работе в лаборатории, является недостаточная освещенность рабочей зон. Для промышленных предприятий оптимальная освещенность территории и помещений является важной и непростой технической задачей, решение которой обеспечивает нормальные

гигиенические условия для работающего персонала [СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03]. В России норма освещения помещений лаборатории научно-технические устанавливает следующее: средняя горизонтальная освещенность примерно 400лк. Чтобы улучшить условие освещения можно использовать искусственное освещение.

При воздействии компьютера и циклотрона Р-7М в лаборатории на человека еще воздействует электромагнитное и ионизирующее излучения. Их могут разрушать здоровье человека. Защита расстоянием от ионизирующего и электромагнитного излучения – достаточно простой и надежный способ защиты.

При работе с компьютером допустимые уровни электромагнитных полей (ЭМП) указаны в СанПиН 2.2.2/2.4.1340–03: временный допустимый уровень ЭМП, соответствующий напряженности электрического поля в диапазоне частот 5 Гц – 2 кГц, равно 25 В/м.

А также существует воздействие следующего опасного производственного фактора – электрический ток.

Действие электрического тока на живую ткань носит разносторонний и своеобразный характер. Прохождение тока может вызывать у человека раздражение и повреждение различных органов. Пороговый неотпускающий ток составляет 50 Гц (6–16мА). Основные коллективные способы и средства электрозащиты: изоляция токопроводящих частей (проводов) и ее непрерывный контроль; установка оградительных устройств. Индивидуальные основные изолирующие электротехнические средства способны длительно выдерживать рабочее напряжение электроустановок.

## 5.2 Региональная безопасность

При выполнении проектных работ или эксплуатации оборудования действующим природоохранным законодательством предусмотрены мероприятия по охране окружающей среды.

В процессе выполнения работы могут возникать отходы некоторых

химических веществ, такие как: стирола, толуола, хлорсульфоновой кислоты и соляной кислоты, которые могут вызвать загрязнение гидросферы и травление литосферы. Стирол, толуол и хлорсульфоновая кислота используют для модификации мембран ПВДФ и соляная кислота используют для измерения обменной емкости модифицированной мембраны.

Для охраны поверхностных и подземных вод от загрязнения и истощения, можно обработать отходы стирола и толуола методом экстракция. Полученный стирол и толуол после процесса экстракция можно использовать повторно.

Для охраны литосферы можно проводить эксперимент в пластиковом чулане.

### 5.3 Организационные мероприятия обеспечения безопасности

Также обосновываются организационные мероприятия, обеспечивающие безопасную эксплуатацию циклотроне Р-7М при напряженности не выше 5 кВ/м присутствие людей в рабочей зоне разрешается в течение 8 часов.

Для обеспечения безопасности перед началом работы необходимо правильно надеть спецодежду, подготовить для работы необходимый инструмент и приспособления, приготовить рабочий стол. Также необходимо проверить отсутствие внешних повреждений электрооборудования, наличие и исправность контрольных, измерительных и сигнальных приборов, компьютера, тумблеров, переключателей и т.п. При выявлении неисправностей, не допускается проводить ремонт самостоятельно, необходимо доложить руководителю лаборатории. Наладка прибора и его ремонт осуществляется только сервис – инженерами.

Также перед проведением работ на циклотроне Р-7М проверить целостность газовых баллонов, прочность их закрепления, герметичность насоса, отсутствие утечки газа. Вентиль и резьба должны быть исправны.

Запрещается приступать к работе, если не выявлены неисправности

любого используемого оборудования, если истек срок очередного освидетельствования баллона, истек срок проверки манометра, если персонал не прошел в установленном порядке обучение и проверку знаний безопасности труда.

Работа с циклотроном Р-7М должна производиться в чистом помещении, свободном от пыли, паров, кислот и щелочей, агрессивных газов и других вредных примесей, вызывающих коррозию. Недопустимо наличие открытого огня около прибора.

После окончания работы с установкой необходимо:

- Закрыть вентили газовых баллонов;
- Убедиться, что все клапаны контроллера закрыты;
- Выйти из программы, отключить питание компьютера;
- Отключить циклотрон Р-7М и насос от электросети;
- Проверить целостность газовых баллонов, их закрепление, отсутствие утечки газа.

#### 5.4 Особенности законодательного регулирования проектных решений

Инженер должен знать и вести комплексную инженерную деятельность в бизнесе, учитывая 3 уровня социальной ответственности. Он должен нести социальную ответственность за принимаемые решения по исполнению федерального законодательства и нормативных правовых актов в области безопасности жизнедеятельности, защиты окружающей среды и чрезвычайных ситуаций.

Первый уровень – требование общества, нижний, базовый – обязательная составляющая социальной ответственности – это соблюдение законов (налоговое законодательство, трудовой и гражданский кодексы). Будущий руководитель берёт на себя обязательства по исполнению федерального законодательства и нормативных правовых актов, регулирующих управление в области безопасности жизнедеятельности, защиты окружающей среды и чрезвычайных ситуаций.

Второй уровень, добровольный, представляет собой реализацию социально ответственного поведения ради экономической выгоды.

Третий уровень охватывает те виды социально ответственного поведения, которые не имеют своей целью получение экономических выгод. Это более высокий уровень осознания положения и роли организации в обществе.

В этой работе к использованию установки циклотрона Р-7М допускаются лица не моложе 18 лет, не имеющие медицинские противопоказания, прошедшие обучение безопасности труда и инструктаж на рабочем месте.

К самостоятельной работе допускаются работники после специального обучения и проверки знаний норм и правил работы с электроустановками, правил безопасности работы с газовыми баллонами, приобретенных навыков и безопасных способов выполнения работы на циклотроне Р-7М, имеющие не менее II группы по электробезопасности и получившие допуск к работе с газовыми баллонами.

Повторная проверка знаний норм и правил электробезопасности, правил безопасной работы с газовыми баллонами проводится с работниками не реже 1 раза в 12 месяцев, повторный инструктаж на рабочем месте – не реже 1 раза в 3 месяца.

По данной теме рассматриваются законодательные и нормативные документы:

а) инструкция номера 2–07 по охране труда при работе с баллонами, работающими под давлением;

б) инструкция номера 2–14 по охране труда при работе с электрооборудованием напряжением до 1000 В;

в) СН 2.2.4/2.1.8.562–96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки;

г) СанПиН 2.2.4.548–96 Гигиенические требования к микроклимату

производственных помещений;

д) ГОСТ 12.1.006–84. ССБТ. Электромагнитные поля радиочастот. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля

е) ГОСТ 12.1.045–84 Электростатические поля. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля;

ж) СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий;

з) СанПиН 2.2.2/2.4.1340–03 Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы.

#### 5.5 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Одними из наиболее вероятных и разрушительных видов ЧС являются пожар или взрыв. Пожарная безопасность представляет собой единый комплекс организационных, технических, режимных и эксплуатационных мероприятий по предупреждению пожаров и взрывов [СП 12.13130.2009].

В связи с присутствия трения электронов высокой скорости со стеной циклотрона возникает большое число теплоты, которые являются потенциальным пожарным фактором. Кроме того, в процессе выполнения работы в циклотроне высокий вакуум, который может вызывать взрыв при непрочности материала стены циклотрона.

Чтобы избежать опасности пожара и взрыва, можно принять следующие мероприятия:

1) планирование защиты населения и территорий от пожара и взрыва на уровне предприятия;

2) эвакуация работающих;

3) создание запасов средств индивидуальной защиты и поддержание их в готовности;

4) проектирование, размещение, строительство и эксплуатация объектов инфраструктуры, в том числе и потенциально опасных;

5) инженерное обеспечение защиты населения – строительство защитных сооружений (средств коллективной защиты);

В лаборатории обязательно показан план эвакуации: Заранее разработанный план (схема), в котором указаны пути эвакуации, эвакуационные и аварийные выходы, установлены правила поведения людей, порядок и последовательность действий в условиях чрезвычайной ситуации (Рис.35).



Рисунок 35 – План эвакуации при пожаре

## 5.6 Вывод

В данной работе рассмотрены безопасность и гигиена труда при модифицировании пленки ПВХФ путем радиационно-химической прививки стирола с последующим сульфированием с помощью циклотрона Р-7М. Были выявлены вредные и опасные факторы рабочей зоны, причины и средства защиты, рассмотрены чрезвычайные ситуации и поведение в них.

Социальная ответственность представляет диалектическую взаимосвязь между лицом (работодателем) и обществом (работником), характеризующаяся взаимными правами и обязанностями по выполнению социальных норм и наложением воздействия в случае ее нарушения. На основе рассмотрения безопасности в процессе выполнения работы, было ясно, что студенты –

будущий руководитель должен нести социальную ответственность за принимаемые решения.

## Заключение

В результате проделанной работы были проведены теоретические расчеты поглощенной дозы и флюенса  $\alpha$ -частиц в образцах пленок ПВДФ, толщиной 20 мкм подвергнутых облучению на ускорителе Р-7М ФТИ ТПУ при плотности тока пучка 1 мкА/см<sup>2</sup>.

Основываясь на результатах исследований, показано, что степень прививки стирола зависит от поглощенной дозы частиц и соответственно растет с увеличением времени облучения. Это связано с образованием свободных радикалов, способных участвовать в реакции присоединения мономера стирола к матрице полимера, число которых увеличивается с увеличением дозы облучения.

По полученным результатам радиационно-химической прививочной сополимеризации и сульфирования можно сделать вывод, что оптимальной поглощенной дозой для получения протон-проводящей мембран является доза 1,05 МГр. При большей поглощенной дозе пленками ПВДФ происходит разрушение структуры полимера, а вместе с этим и уменьшение количества свободных радикалов.

Получено, что максимальная протонная проводимость также достигается при поглощенной дозе 1,05 МГр и составляет 3,5 см\* м<sup>-1</sup>, что хорошо согласуется с результатами по влагосодержанию в образцах полученных мембран.

Таким образом, полученные результаты по модификации пленок

поливинилиденфторида позволяют рассматривать радиационно-индуцированную прививочную сополимеризацию с введением сульфокислотных групп, как один из способов получения протон-проводящих мембран, которые могут быть использованы в качестве твердого электролита в низкотемпературных топливных элементах. Полученные мембраны по своим характеристикам сопоставимы с существующими на сегодняшний коммерческими мембранами.

## Список литературы

1. Топливные элементы. [Электронный ресурс]. Режим доступа: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Топливный\\_элемент](https://ru.wikipedia.org/wiki/Топливный_элемент) свободный.
2. Xu Tongwen. Основные национальные потребности и инновационные исследования ионообменных мембран. М: мембранная наука и техника, 2008, Vol. 28, No. 5
3. Сангинов Евгений Александрович. Получение и физико-химические свойства протонообменных мембран на основе фторированных полимеров. М: физическая химия.02.00.04
4. Получение протонных мембран топливных элементов сульфированными полиароматическими эфирными кетонами и их свойства. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.cqvip.com/qk/90335x/200606/22014708.html>. 06-2006, №6, с. 1141–1144.
5. Радиационная полимеризация. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://chem21.info/info/459607/> свободный.
6. Модификация полимеров путем прививочной полимеризации. [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://sp-department.ru/for\\_students/online\\_education/course.php?COURSE\\_ID=2&LESSON\\_ID=40](http://sp-department.ru/for_students/online_education/course.php?COURSE_ID=2&LESSON_ID=40). свободный.
7. Галеева Александра Викторовна. Исследование проводимости полупроводниковых структур методом импедансной спектроскопии. М:

физическая химия.12.01.04

8. Мембраны ионообменные—методы определения полной и равновесной обменной ёмкости. ГОСТ 17552—72.
9. Метод определения статической обменной емкости. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://vsegost.com/Catalog/74/7441.shtml>, свободный. Дата обращения 01-01-1991.
10. Методы определения динамической обменной емкости. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200018373>, свободный. Дата обращения 01-01-1991.
11. Э.Ф.Абдрашитов, В.Ч.Бокун, Д.А.Крицкая, Е.А.Сангинов, А.Н.Пономарев, Ю.А.Добровольский. Синтез и транспортные свойства протонпроводящих мембран на основе пленок поливинилиденфторида с введением и сульфированным полистиролом. М: электрохимия, 2011, том 47, № 4.
12. Е.Н.Грибов, И.М.Кривобоков, Е.В.Пархомчук, А.Г.Окунев, Дж. Спото, В.Н.Пармон. Транспортные свойства нафийонных мембран, модифицированных ионными тетрапропиламмония, в приложении к топливным элементам прямого окисления метанола. М: электрохимия, 2009, том 45, № 2.
13. Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского, С.С.Иванчѐв, С.В.Мякин. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование,

свойства. М: Успехи химии.2010

14. Справочник химика 21 химия и химическая технология. [Электронный ресурс]. Режим доступа:  
<http://www.chem21.info/page/184083136076027094243093143091063078227016142030/>, свободный
15. Химия и физика высокомолекулярных соединений. [Электронный ресурс]. Режим доступа:  
[http://phys-el.spbstu.ru/files/kapralova\\_phys\\_chem\\_macromolecules\\_2008.pdf](http://phys-el.spbstu.ru/files/kapralova_phys_chem_macromolecules_2008.pdf) свободный. Дата обращения 2008
16. Ультрафиолетовая спектроскопия. [Электронный ресурс]. Режим доступа:  
[https://ru.wikipedia.org/wiki/Ультрафиолетовая\\_спектроскопия](https://ru.wikipedia.org/wiki/Ультрафиолетовая_спектроскопия). свободный. Дата обращения 2014
17. Принцип ультрафиолетовых спектроскопий. [Электронный ресурс]. Режим доступа:  
<http://wenku.baidu.com/view/cbd42a1aff00bed5b9f31d0a.html>. Дата обращения 2014
18. Электронная спектроскопия. [Электронный ресурс]. Режим доступа:  
[www.chem.spbu.ru/files/Vladimir/.../ElektronnayaSpektr.pdf](http://www.chem.spbu.ru/files/Vladimir/.../ElektronnayaSpektr.pdf). свободный. Дата обращения 2014

